

磁性生物氧化锰制备及对 As(III) 的吸附效果研究

张艳茹, 王华伟*, 刘粮丰, 王亚楠, 孙英杰, 蒋旭彤

(青岛理工大学 环境与市政工程学院, 青岛 266525)

摘要:通过席夫碱反应制备了磁性生物氧化锰(MBMO),分析了磁性材料的物理化学特征,研究了 pH、As(III)浓度、共存阴离子、盐度、再生条件等因素对废水中砷(As(III))吸附固定效果的影响。结果表明:制备的 MBMO 具有良好的磁响应性能,可实现 MBMO 的快速分离回收;MBMO 对废水中 As(III)具有良好的吸附性能,当 As(III)初始浓度为 0.2 mg/L 时,MBMO 对 As(III)的去除率为 95.86%;随着溶液初始 pH 的增加,As(III)的去除率随之增加;当 Cl⁻浓度为 0.1~10 mmol/L、盐度在 0.2%~5% 时,MBMO 对 As(III)的去除率没有显著影响;共存 PO₄³⁻和 SiO₃²⁻离子会显著影响 As 的吸附效率,且随着浓度的增加去除率降低;0.1 mol/L NaOH 溶液能实现 MBMO 的再生,循环 3 次后 As(III)的去除率仍在 80% 以上。总体而言,MBMO 是一种高效的 As 污染环境修复生物材料。

关键词:砷污染;磁性生物氧化锰;吸附效果;影响因素

中图分类号:X523

文献标志码:A

文章编号:1673-4602(2024)03-0103-07

Preparation of magnetic biogenic Mn oxide and its adsorption on As(III)

ZHANG Yanru, WANG Huawei*, LIU Liangfeng, WANG Yanan, SUN Yingjie, JIANG Xutong
(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266525, China)

Abstract: Magnetic biogenic Mn oxide (MBMO) was prepared by Schiff base reaction, and the physicochemical characteristics of the magnetic material were analyzed. The effects of pH, As(III) concentration, coexisting anions, salinity, regeneration conditions and other factors on the adsorption and immobilization effect of arsenic (As(III)) in wastewater were investigated. The results showed that the prepared MBMO has good magnetic response performance, which can realize the rapid separation and recovery of MBMO; MBMO has good adsorption performance for As(III) in wastewater, and the removal rate of As(III) by MBMO was 95.86% when the initial concentration of As(III) was 0.2 mg/L; with the increase of the initial pH of the solution, the As(III) removal efficiency increased; when the chloride ion concentration was 0.1-10 mmol/L and the salinity was 0.2%-5%, there was no significant effect on the removal rate of As(III) by MBMO; the co-existing PO₄³⁻ and SiO₃²⁻ ions significantly affected the adsorption efficiency of As and the removal rate decreased with the increase of the concentration; the regeneration of MBMO could be realized by the 0.1 mol/L NaOH solution, and the removal rate of As(III) was still above 80% after 3 times of the cycle. Overall, MBMO is

收稿日期:2022-07-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41907111)

作者简介:张艳茹(1997—),女,山西临汾人。硕士,研究方向为污染环境修复。E-mail:1036062453@qq.com。

* 通信作者:王华伟(1984—),男,吉林德惠人。博士,副教授,主要从事固体废物污染控制与污染土壤修复方面的研究。
E-mail:wanghuawei210@163.com。

an efficient biomaterial for the remediation of As contaminated environment.

Key words: As pollution; magnetic biogenic Mn oxide(MBMO); adsorption efficiency; influencing factor

砷(As)是为水中毒性最强的重金属污染物之一。长期接触或摄入 As 可导致呼吸系统、消化系统、心血管系统和神经系统的不可逆损伤,最终诱发细胞癌变^[1-2]。在环境中,以无机 As(Ⅲ)和 As(V)为主。相较于 As(V),As(Ⅲ)的毒性更高,且能够在环境中长期存在,增加了处理的难度^[3]。因此,含 As 废水的修复得到了越来越多的关注。

目前,水中 As 去除的方法主要有混凝-沉淀法^[4]、离子交换法^[5]、膜分离法^[6]和吸附法^[7]等。其中吸附法因成本低、处理效果好、操作简单和绿色环保等优点而受到关注^[8]。As 的吸附材料主要有活性炭、活性铝、粉煤灰、氧化铁包覆砂、负载铁交换树脂等,这些吸附剂去除 As 都很有效,但受水中一些无机阴离子及 pH 的影响较大,难以再生利用。因此,必须研制吸附能力强、适用范围广的吸附剂,以达到更好的去除效果^[9]。

近年来,磁性吸附材料的制备与应用受到广泛关注^[10]。磁性吸附材料作为一种功能化材料,对重金属离子有较高的吸附性能,典型特征就是易于再生利用^[10-11]。例如,杨韬等^[12]通过磁性椰壳改性材料(MCS)对土壤淋洗废液中 As(Ⅲ)的吸附性能进行研究,结果表明在 MCS 投加量为 20 g/L、pH=9、吸附时间为 120 min 时,对实际淋洗废液中 As(Ⅲ)去除率可高达 96.58%。GUPTA 等^[13]将碳纳米管与 Fe₃O₄ 结合制备出磁性吸附剂(MWCNTs/Fe₃O₄),结果表明该材料对 Cr(Ⅲ)有很高的去除率,其吸附效率是单纯的碳纳米管的 2 倍。BAI 等^[14]制备了磁性生物氧化锰材料,其对四环素、硝酸盐和 Mn(II)都有较好的去除效果。可见,磁性吸附材料在水处理应用中有着巨大的潜力和发展前景。

笔者前期研究了生物氧化锰(BMO)对水中 As(Ⅲ)的去除率,尽管原位形成的 BMO 能够吸附固定 As(Ⅲ),但反应产物固液分离困难。为此,本文通过席夫碱反应制备了磁性生物氧化锰(MBMO),利用 TEM、XRD、FTIR 等分析了磁性材料的物理化学特征,研究了溶液 pH、As(Ⅲ)浓度、共存阴离子、盐度、再生条件等因素对废水中 As(Ⅲ)吸附固定效果的影响。本研究成果可为磁性生物材料修复 As 污染环境提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 生物氧化锰(BMO)的制备

采用锰氧化菌菌株(*Pseudomonas putida* strain MnB1(ATCC 23483))制备生物氧化锰(BMO)。所用培养基主要包括硫酸亚铁铵(0.15 g/L)、柠檬酸钠(0.15 g/L)、酵母浸粉(0.075 g/L)、焦磷酸钠(0.05 g/L)、碳酸锰(1 g/L),pH=6.8。生物氧化锰制备时菌液按体积比为 5%接种于上述培养基,将培养基置于翻转振荡器(30~50 r/min)于 25 °C 培养 4 d,悬浊液用 0.45 μm 的滤膜抽滤后固体于真空冷冻干燥机中冻干,收集固体即为生物氧化锰。

1.1.2 磁粉(MF)的制备

将 0.2 mol FeCl₃·6H₂O 和 0.15 mol FeSO₄·7H₂O 混合溶液加热至 80 °C,加入体积分数为 25% 的氨水,反应 30 min,后冷却至室温,弃掉上清液,用水洗黑色沉淀物数次,直至水呈中性,50 °C 烘干后研磨,得到黑色磁性粉末,即为磁粉(MF)。

1.1.3 磁性生物氧化锰(MBMO)的制备

将 0.1 g 生物氧化锰干粉加到 100 mL 0.1 mol/L 的 FeCl₃ 溶液中,室温剧烈搅拌 4 h,将制备好的 0.1 g 磁性粉末添加到混合体系中,直到完全分散后,加入 100 mL 乙醇,得到棕黑色沉淀物,继续用 100 mL 乙醇重复洗涤以去除过量 FeCl₃,弃掉上清液,干燥后研磨。将黑棕色固体浸没在 100 mL 5%戊二醛的乙醇溶液中,进行席夫碱(Schiff)反应,50 °C 摇床振荡 12 h(180 r/min),磁性分离、超纯水洗后干燥研磨,得到磁性生物氧化锰材料。

1.2 磁性生物氧化锰特性分析

采用 Tecnai G2 F20 透射电子显微镜(TEM)观察小于 $0.2\ \mu\text{m}$ 超微结构,分析样品的形态特征、外部结构。用傅里叶转换红外线光谱仪(FTIR)(Nicolet 5700)和 X 射线衍射仪(XRD)分别测定样品的功能结构和晶体结构,用于分析样品表面的官能团结构和材料的成分、材料内部原子或分子的结构变化。采用 NANO-ZS90 型纳米粒度仪测定在不同 pH 下不同样品的 Zeta 电位。采用比表面积测定仪(BET)对样品的比表面积、孔容和孔径分布进行测定,并通过吸附脱附曲线确定该材料的孔结构以及孔型。

1.3 磁性生物氧化锰除砷实验设计

称取 $0.03\ \text{g}$ MBMO 材料,加入 $100\ \text{mL}$ 含 As 溶液中,置于振荡器($25\ ^\circ\text{C}$, $180\ \text{r/min}$)反应 $5\ \text{h}$ 后取样,用 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后测定 As 浓度。进一步调节溶液 As 浓度至 0.2 、 0.4 、 0.6 、 0.8 、 $1.0\ \text{mg/L}$,初始 pH 分别为 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 ,共存阴离子为 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 以及盐度为 0 、 0.2% 、 1% 、 2% 、 5% 、 10% ,研究上述因素变化对 As 吸附效率的影响。此外,也分析 $0.1\ \text{mol}$ 的 NaOH 溶液再生次数对 As 吸附效率的影响。

1.4 砷的测定

水溶液中 As 浓度采用北京吉天原子荧光光度计(AFS-830)测定。仪器条件为:负高压, $280\ \text{V}$;灯电流, $70\ \text{mA}$;原子化器预热温度, $200\ ^\circ\text{C}$;载气流量, $600\ \text{mL/min}$;屏蔽气流量, $800\ \text{mL/min}$;As 的标准曲线浓度范围为 $0\sim 20\ \mu\text{g/L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 磁性生物氧化锰特性分析

磁性材料特性见图 1。由 TEM 分析可知,MF 主要由椭圆和类球状物质组成(图 1(a)),而 MBMO 表面还附着大量无定型和弱晶形的矿物结构,为 BMO(图 1(b))。BMO 为层状聚合物,形貌不规则,但能够提供较多的吸附位点^[15],易于吸附水中的 As(III)。

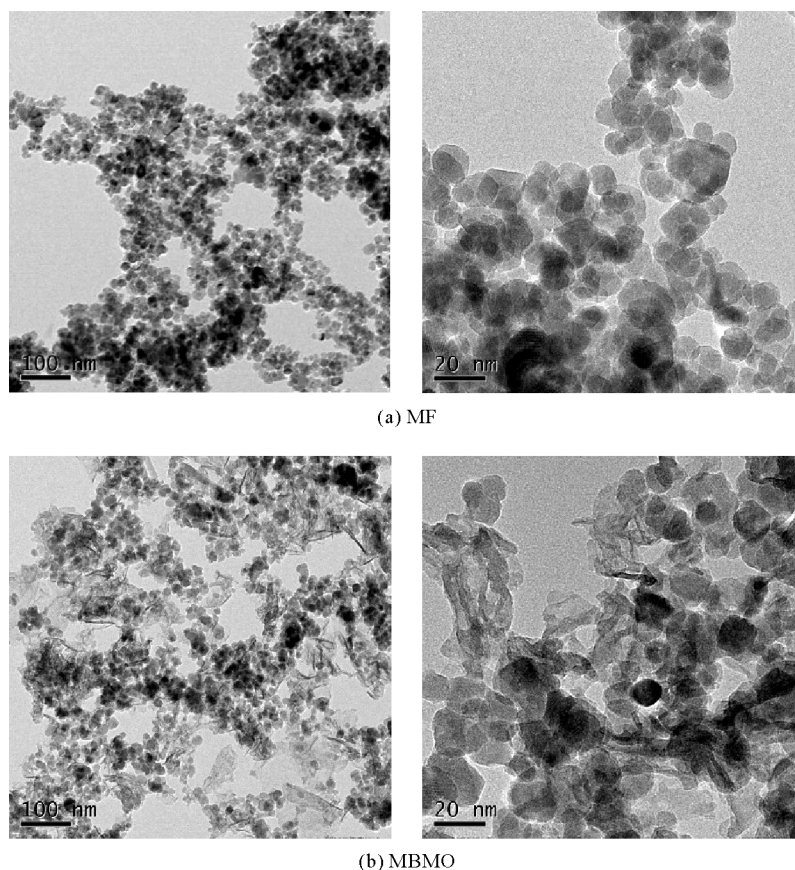


图 1 磁性材料的 TEM 图

根据 X 射线衍射仪分析(XRD)可知(图 2),BMO 没有明显的衍射峰,在 2θ 为 12.5 和 22.5°附近有两个较大的驼峰,该晶体结构与 δ - MnO_2 类似。MF 的衍射峰出现在 2θ 为 30、35、55 和 63°附近,分别对应立方尖晶石 Fe_3O_4 的特征,则证明该材料带有磁性。而 MBMO 的衍射峰与 MF 的大体一致,峰强度稍微有所增加,归因于 BMO 的掺杂引起 Fe_3O_4 位面的择优生长所致^[16]。

为了探究 MF 和 MBMO 矿物组成和官能团,进行傅里叶红外光谱分析,如图 3(a)所示。谱图 573 cm^{-1} 附近的吸收带为 MBMO 的尖晶石铁氧体的 Fe—O 键^[17-18]; 1126 cm^{-1} 附近的吸收带为 C—O 伸缩振动区;在 1400 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰,此吸收峰可能是由于 Mn—O 的晶格振动导致的; 1633 cm^{-1} 附近的吸收带为 C=C 双键伸缩振动区; 3440 cm^{-1} 附近的吸收带为 N—H 键的伸缩振动区,可能为 BMO 所含有有机物中 NH_2 的扭曲振动和烯烃、芳环等伸缩振动。

图 3(b)为磁性材料的磁滞回线。MBMO 和 MF 的磁滞回线均是过原点的平滑曲线,不存在磁滞现象,MBMO 的饱和磁化强度与 MF 相比有所提高,约为 $79.7 \times 10^3\text{ A/m}$,主要是因为 MnO 与 Fe_3O_4 的结合增加了材料的磁性。因此,本试验中制备的 MBMO 仍能够有效地进行磁分离,该材料具有高磁化强度^[19]。

图 3(c)为磁性材料的 Zeta 电位图。MBMO 在 $\text{pH}=3.0\sim 10.0$ 时均带负电,零点电荷 $\text{pH}<3.0$;而 BMO 零点电荷时 $\text{pH}=4.8$,低 pH 时带正电,而高 pH 时带负电。相较于 BMO,MBMO 的 Zeta 电位有助于吸附水中 $\text{As}(\text{III})$ 。

MF 和 MBMO 的吸附脱附曲线和孔径分布如图 3(d)所示。MBMO 的 BET 比表面积、孔容、平均孔径分别为 $91.2298\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.02577\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 6.3358 nm ,要高于 MF。该材料的吸附脱附等温线与 Langmuir IV 型相吻合,中间段带有一段较大的吸附回滞环,两端没有平台,这说明分子之间相互作用较弱,为典型的介孔材料吸附曲线。在相对压强 P/P_0 较小时,吸附量上升较慢,在 $P/P_0>0.6$ 时吸附量快速上升,说明材料中微孔较少,介孔较多,进一步表明该材料属于介孔材料^[20]。相比而言,MBMO 的比表面积更大,MBMO 对 As 的吸附效果更好。

2.2 磁性生物氧化锰对水中砷的去除率

MBMO 对不同浓度 As 的去除率如图 4 所示。由图 4 可知,当水中 As 浓度为 0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 mg/L 时,MBMO 对 As 的去除率分别为 95.86%、89.86%、81.43%、73.48% 和 61.92%。由此可知,MBMO 对 As 有良好的吸附性能,可用于水中 As 吸附去除。由吴雅静等^[21]的研究可知,BMO 对 1.0 mg/L As 的去除率为 66.08%,相比而言,MBMO 对 As 的去除率与之相近。可见,BMO 具有磁性后并不会显著影响 As 的去除率。

2.3 初始 pH 对磁性生物氧化锰去除水中砷的影响

pH 是吸附研究中的一个重要参数,溶液 pH 不仅影响 MBMO 表面电荷特性,也会影响 As 的赋存状态,从而影响 MBMO 对 As 的去除率。如图 5 所示,随着 pH 值的升高,吸附去除率增加,当 $\text{pH}=4$ 时,As 的去除率仅为 63.44%,而 pH 增加至 9 时,As 的去除率达到最大,为 93.04%。pH 变化对 As 去除率的影响可能与 MBMO Zeta 电位有关。由图 3(c)对比发现,MBMO 的 Zeta 电位值显著低于 BMO 时,MBMO 带负电,也就意味 MBMO 可以通过静电吸附 As,提高 As 的吸附效率。

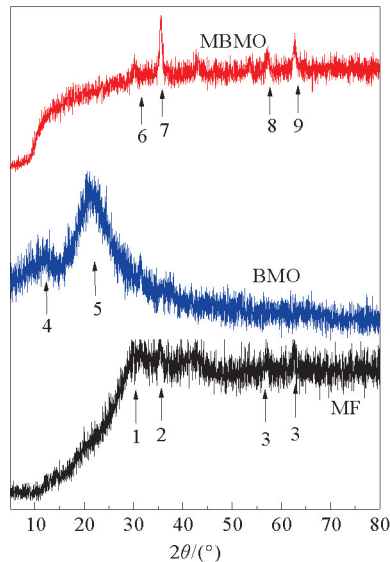


图 2 磁性材料的 XRD 图

1— Fe_3O_4 # 13-0458; 2— Fe_3O_4 # 99-0073; 3— Fe_3O_4 # 02-1035; 4— MnO_2 # 18-0802; 5— MnO_2 # 04-0378; 6— Fe_2O_3 # 13-0458 @ Mn_3O_4 # 13-0162; 7— Fe_3O_4 # 99-0073 @ MnO_2 # 05-0331; 8— Fe_3O_4 # 03-0862 @ MnO_2 # 04-0779; 9— Fe_3O_4 # 03-0862 @ MnO_2 # 05-0331

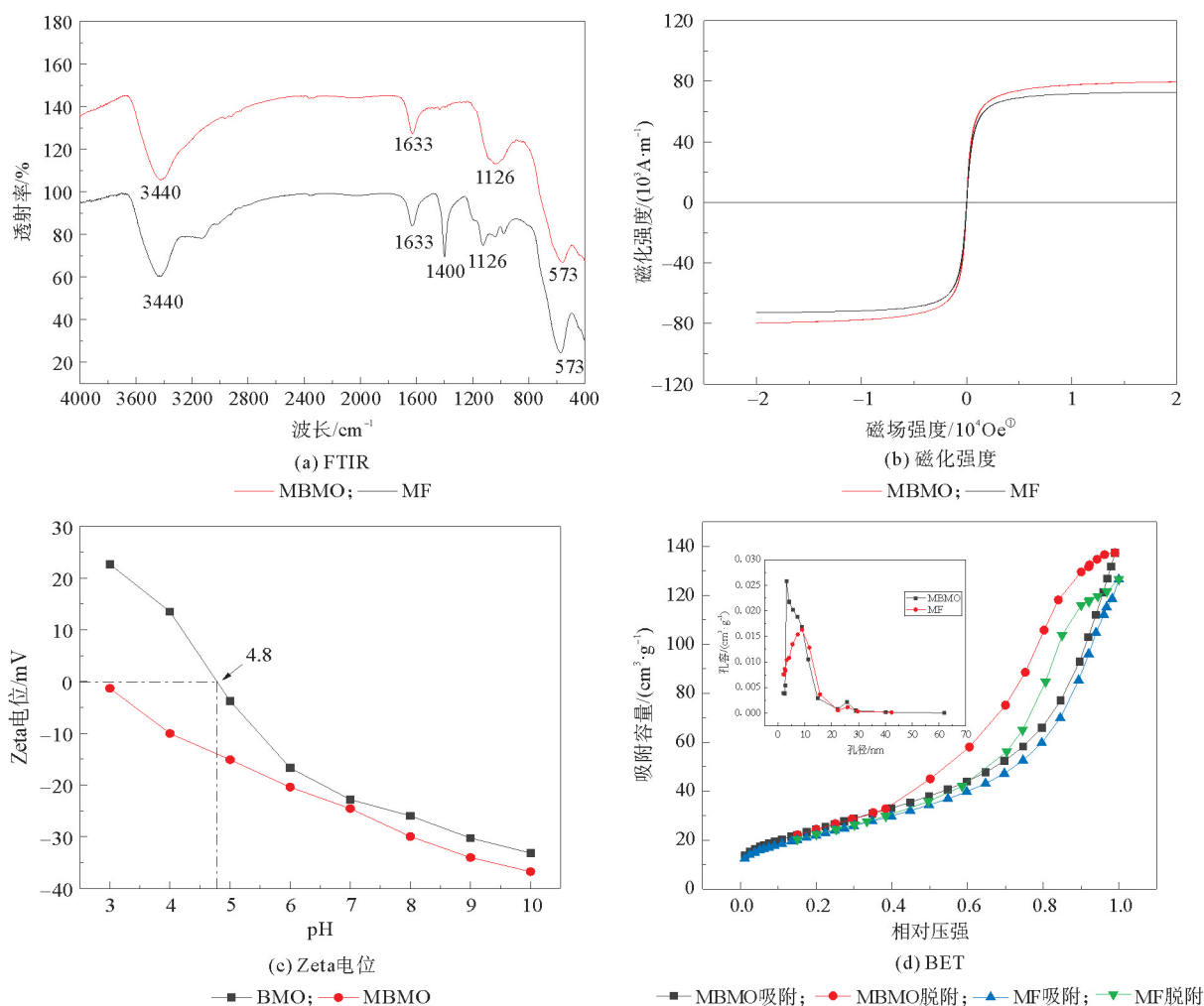


图 3 MBMO 磁性材料特性

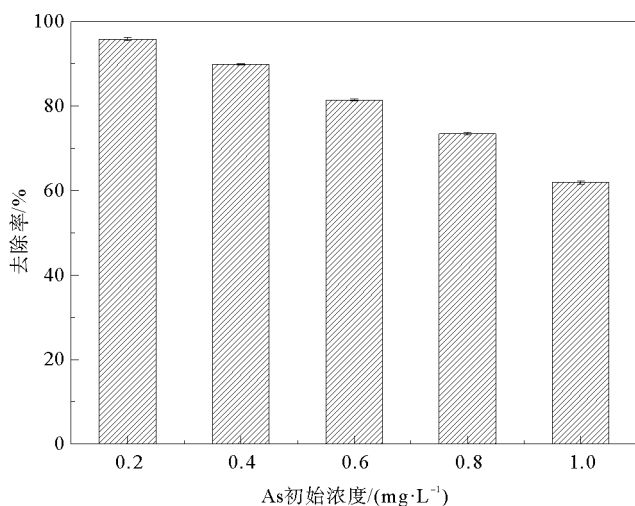


图 4 MBMO 对不同浓度 As 去除率的影响

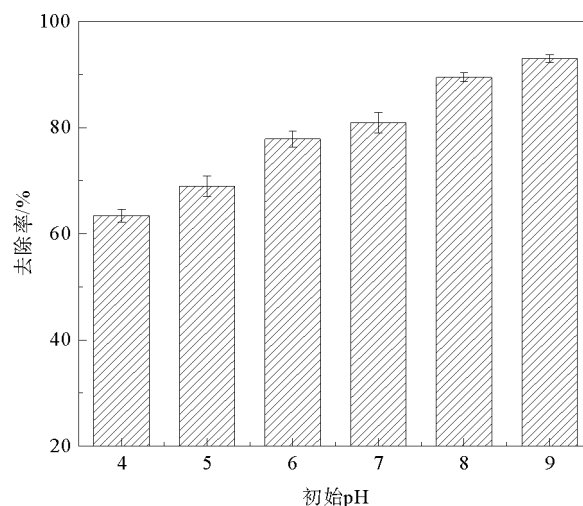


图 5 初始 pH 对 As 去除率的影响

2.4 共存离子及盐度对磁性生物氧化锰去除水中砷的影响

自然水体复杂,往往存在着多种离子的相互影响,因此,研究了水中常见的阴离子以及盐度对 MBMO 吸附 As 性能的影响,如图 6 所示。

① 1 Oe=79.6 A/m

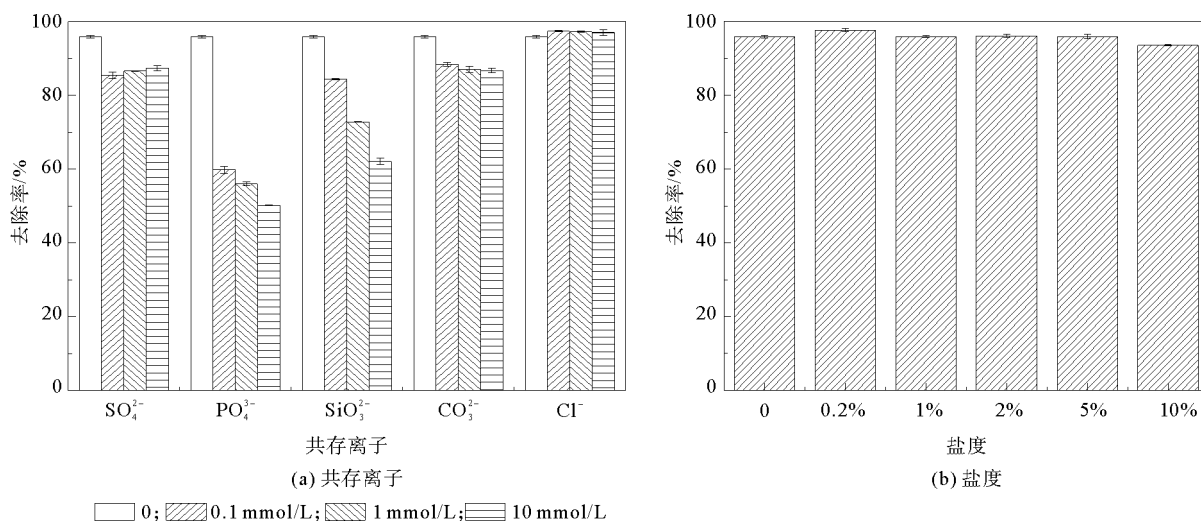


图6 共存离子及盐度对As去除率的影响

由图6(a)可知,Cl⁻浓度为0.1、1、10 mmol/L时,As的去除率分别为97.42%、97.21%、97.03%,与对照组的95.89%没有显著性差异,说明共存Cl⁻并不会影响As的吸附效率。共存SO₄²⁻和CO₃²⁻变化趋势基本一致,当SO₄²⁻和CO₃²⁻浓度为0.1、1、10 mmol/L时As的去除率分别为85.45%~87.35%和86.73%~88.41%,较对照组降低5%左右。此外,共存PO₄³⁻和SiO₃²⁻离子会显著影响As的去除率,且随着浓度的增加,As的去除率显著下降。当PO₄³⁻浓度为0.1、1、10 mmol/L时,As的去除率分别为59.78%、56.01%、50.16%;SiO₃²⁻浓度为0.1、1、10 mmol/L时,As的去除率分别为84.39%、72.79%、62.12%。共存PO₄³⁻和SiO₃²⁻之所以对As的去除率影响较大,可能与亚砷酸根存在竞争吸附点位有关,这与温子宁等^[22]的研究结果一致,其发现当PO₄³⁻浓度为10 mmol/L时,As的去除率由对照组的95.89%降至50.16%。

盐度对As去除率的影响如图6(b)所示。当盐度由0.2%增加至5%时,As的去除率分别为97.65%、95.92%、96.09%和95.93%,与对照组没有显著差异。仅当盐度增加至10%时,As的去除率降至93.56%,仅较对照组降低2.34%。可见,实际环境中盐离子浓度并不会显著影响As的去除率,可不关注。

2.5 磁性生物氧化锰吸附材料的重复可利用性

由图7可知,在0.1 mol/L NaOH溶液吸附脱附循环过程中,MBMO仍保持较好的吸附性能,重复利用1~3次时,As的吸附效率分别为95.89%、93.57%、86.76%。3次循环再生后,MBMO对As的吸附去除效果仍可达到80%以上,说明该吸附材料的再生循环使用性能较好。

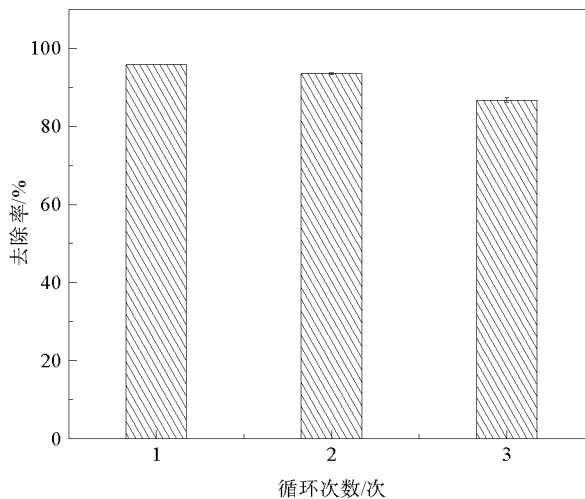


图7 不同循环次数下MBMO对As的吸附效率的影响

3 结论

1) 通过席夫碱反应制备了磁性生物氧化锰(MBMO),分析了MBMO的物理化学特征,得到该材料具有良好的磁响应性能,可实现MBMO的快速分离回收;

2) MBMO对废水中As(Ⅲ)具有良好的吸附性能,当As(Ⅲ)初始浓度为0.2 mg/L时,磁性生物氧化物对As(Ⅲ)的去除率为95.86%;且随着溶液初始pH的增加,As(Ⅲ)的去除率随之增加;

3) 当Cl⁻浓度为0.1~10 mmol/L、盐度在0.2%~5%时,MBMO对As(Ⅲ)的去除率没有显著影响;共存PO₄³⁻和SiO₃²⁻离子会显著影响砷的吸附效率,且随着浓度的增加去除率降低;

4) 0.1 mol/L NaOH溶液能实现MBMO的再生,循环3次后As(Ⅲ)的去除率仍在80%以上。总体而言,MBMO是一种高效的As污染环境修复生物材料。

参考文献(References):

- [1] LUO Xubiao, WANG Chengcheng, LUO Shenglian, et al. Adsorption of As(Ⅲ) and As(V) from water using magnetite Fe₃O₄-reduced graphite oxide-MnO₂ nanocomposites[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 187: 45-52.
- [2] SINGH Rachana, SINGH Samiksha, PARIHAR Parul, et al. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 112: 247-270.
- [3] 刘婉婷, 迟子芳, 胡文华, 等. MRGO-FMBO原位修复砷污染含水层[J]. 中国环境科学, 2021, 41(6): 2698-2705.
LIU Wanting, CHI Zifang, HU Wenhua, et al. In-situ remediation of arsenic contaminated aquifer by MRGO-FMBO[J]. China Environmental Science, 2021, 41(6): 2698-2705.
- [4] MENG Xiaoguang, BANG Sunbaek, KORFIATIS George P. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride[J]. Water Research, 2000, 34(4): 1255-1261.
- [5] AN Byungryul, STEINWINDER Thomas R, ZHAO Dongye. Selective removal of arsenate from drinking water using a polymeric ligand exchanger[J]. Water Research, 2005, 39(20): 4993-5004.
- [6] VRIJENHOEK Ericm, WAYPA Johnj. Arsenic removal from drinking water by a "loose" nanofiltration membrane[J]. Desalination, 2000, 130(3): 265-277.
- [7] 朝木尔乐格, 冯流, 霍艳霞, 等. 基于石墨烯载体的铁基材料制备及除砷性能比较[J]. 环境科学, 2013, 34(10): 3927-3932.
CHAOMUERLEGE, FENG Liu, HUO Yanxia, et al. Comparison of As removal performance by graphene/iron-based material[J]. Environmental Science, 2013, 34(10): 3927-3932.
- [8] 朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 等. 针铁矿改性生物炭对砷吸附性能[J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2773-2782.
ZHU Sihang, ZHAO Jingjing, YIN Yingjie, et al. Application of goethite modified biochar for arsenic removal from aqueous solution[J]. Environmental Science, 2019, 40(6): 2773-2782.
- [9] 武荣成, 曲久辉, 吴成强. 磁性吸附材料CuFe₂O₄吸附砷的性能[J]. 环境科学, 2003, 24(5): 60-64.
WU Rongcheng, QU Jiuhui, WU Chengqiang. Arsenic adsorption by magnetic adsorbent CuFe₂O₄[J]. Environmental Science, 2003, 24(5): 60-64.
- [10] 展思辉, 张宇, 朱丹丹, 等. 磁性Fe₃O₄纳米颗粒的制备及在水处理中的应用[J]. 环境工程学报, 2016, 10(1): 1-11.
ZHAN Sihui, ZHANG Yu, ZHU Dandan, et al. Preparation of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles and their application in water treatment[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(1): 1-11.
- [11] 张聪璐, 胡筱敏, 赵研, 等. 磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 221-226.
ZHANG Conglu, HU Xiaomin, ZHAO Yan, et al. Adsorption behavior of anionic dyes onto magnetic chitosan derivatives[J]. Environmental Science, 2015, 36(1): 221-226.
- [12] 杨韬, 陈靖宇, 孙晓霜, 等. 磁性椰壳对土壤淋洗废液中As(Ⅲ)的吸附性能分析[J]. 环境工程, 2022, 40(1): 86-93.
YANG Tao, CHEN Jingyu, SUN Xiaoshuang, et al. Adsorption properties of magnetic coconut shell for As(Ⅲ) in soil leaching wastewater[J]. Environmental Engineering, 2022, 40(1): 86-93.
- [13] GUPTA Vinodkumar, AGARWAL Shilpi, SALEH Tawfik A. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes[J]. Water Research, 2011, 45(6): 2207-2212.
- [14] BAI Yihan, SU Junfeng, WEN Qiong, et al. Removal of tetracycline by denitrifying Mn(II)-oxidizing bacterium *Pseudomonas* sp. H117 and biomaterials (BMO and MBMO): Efficiency and mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2020, 312: 123565.
- [15] VILLALOBOS Mario, TONER Brandy, BARGAR John, et al. Characterization of the manganese oxide produced by pseudomonas putida strain MnB1[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(14): 2649-2662.
- [16] 郑锦丽, 葛红光, 马书婷, 等. 核壳型磁性纳米复合材料Fe₃O₄@SiO₂@mTiO₂@Pt的制备及催化性能[J]. 功能材料, 2022, 53(1): 1064-1071.
ZHENG Jinli, GE Hongguang, MA Shuting, et al. Preparation and catalytic properties of Fe₃O₄@SiO₂@mTiO₂@Pt magnetic nanocomposite catalyst with core shell structure[J]. Journal of Functional Materials, 2022, 53(1): 1064-1071.