

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第2期

Vol.37 No.2

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

编者按 (403)

我国化学品的风险评价及风险管理 王铁宇,周云桥,李奇锋,吕永龙 (404)

土地利用回归模型在大气污染时空分异研究中的应用 吴健生,谢舞丹,李嘉诚 (413)

中国2000~2010年生态足迹变化特征及影响因素 黄宝荣,崔书红,李颖明 (420)

关中地区冬季PM_{2.5}中碳气溶胶的污染特征及来源解析 田鹏山,曹军骥,韩永明,张宁宁,张蓉,刘随心 (427)

利用SPAMS研究南宁市冬季单颗粒气溶胶化学成分 刘慧琳,宋红军,陈志明,黄炯丽,杨俊超,毛敬英,李宏姣,梁桂云,莫招育 (434)

南京夏季市区VOCs特征及O₃生成潜势的相关性分析 杨笑笑,汤莉莉,张运江,母应峰,王鸣,陈文泰,周宏仓,花艳,江蓉馨 (443)

北京城区气传花粉季节特征及与气象条件关系 孟龄,王效科,欧阳志云,任玉芬,王巧环 (452)

重庆垃圾焚烧厂汞的分布特征与大气汞排放因子研究 段振亚,苏海涛,王凤阳,张磊,王书肖,余斌 (459)

三峡库区腹地大气微量金属干湿沉降特征 张六一,刘源,乔保清,付川,王欢博,黄怡民,杨复沫 (466)

长沙近地面水汽中稳定同位素的监测与分析 谢宇龙,章新平,姚天次,黄煌 (475)

青藏高原内陆典型冰川区“冰川-径流”汞传输过程 孙学军,王康,郭军明,康世昌,张国帅,黄杰,丛志远,张强弓 (482)

西藏湖泊沉积物重金属元素特征及生态风险评估 郭泌汐,刘勇勤,张凡,侯居峙,张宏波 (490)

坦噶尼喀湖东北部入湖河流沉积物重金属分布特征与生态风险评价 余成,陈爽,张路 (499)

近百年来新疆博斯腾湖多环芳烃的组成及变化特征 沈贝贝,吴敬禄,赵中华,曾海鳌,金苗 (507)

舟山青浜岛不同环境介质中PAHs的分布特征 郑煌,邢新丽,顾延生,桂福坤,祁士华,黄煊芳 (513)

模拟排水沟渠非点源溶质氮迁移实验研究 李强坤,宋常吉,胡亚伟,彭聪,马强,姜正曦,琚艺萌 (520)

中田河流域景观异质性对水体总氮浓度影响研究 王晶萍,李兆富,刘红玉,王刚,辛强 (527)

江西香溪流域干湿季交替下底泥氮释放机制及其对流域氮输出的贡献 韩宁,郝卓,徐亚娟,高扬,于贵瑞 (534)

巢湖水体氮磷营养盐时空分布特征 奚姗姗,周春财,刘桂建,吴蕾,王培华 (542)

合肥城郊典型农田溪流系统沉积物磷形态及释放风险分析 裴婷婷,李如忠,高苏蒂,罗月颖 (548)

桑沟湾表层沉积物性质及对磷的吸附特征 朱佳美,曹晓燕,刘素美,王丽莎,杨桂朋,葛成凤,路敏 (558)

苏州市老城区降雨径流颗粒物粒径分布及污染物赋存形态 李淮,吴玮,田永静,黄天寅 (565)

洪泽湖有毒和无毒微囊藻丰度及其与环境因子之间的相关分析 李大命,张彤晴,唐晟凯,段翠兰,杨俊虎,穆欢,刘小维 (573)

三峡库区消落带水体CDOM中电荷转移配合物对其紫外-可见吸收光谱的影响 江韬,梁俭,张慕雪,王定勇,魏世强,卢松 (580)

pH对高锰酸钾氧化降解苯胺类化合物动力学的影响 王辉,孙波,关小红 (588)

EDTA对Pd/Fe体系还原脱氯2,4-D的影响 周红艺,聂亚中,陈勇,雷双健 (595)

镍铝层状氧化物薄膜电极的制备及其除盐性能 王婷,朱春山,胡承志 (602)

微生物对砷的氧化还原竞争 杨婷婷,柏耀辉,梁金松,霍旻,王明星,袁林江 (609)

处理水产养殖污水潜流湿地中的厌氧氨氧化菌群特征 曾宪磊,刘兴国,吴宗凡,时旭,陆诗敏 (615)

污水回用中主要病原菌解析及其紫外消毒效应 景明,王磊 (622)

异养硝化-好氧反硝化菌 *Burkholderia* sp. YX02 强化连续流反应器中微生物群落结构解析 邵基伦,曹刚,李紫惠,黄郑郑,罗恺,莫渊辉 (630)

基于新一代测序技术的A²O与BIOLAK活性污泥宏基因组比较分析 田美,刘汉湖,申欣 (638)

1株海洋异养硝化-好氧反硝化菌的分离鉴定及其脱氮特性 孙庆花,于德爽,张培玉,林学政,李津 (647)

纳米Ni/Fe用于去除染料生产废水二级生物处理出水中AOX和色度的研究 舒小铭,徐灿灿,刘锐,赵远,陈吕军 (655)

3BER-S工艺用于再生水深度脱氮同步去除PAEs的可行性 徐鹏程,郝瑞霞,张娅,王冬月,钟丽燕,徐浩丹 (662)

合成时间对钛酸盐纳米材料的影响及其吸附水中铅的性能研究 范功端,陈丽茹,林茹晶,林茜,苏昭越,林修咏 (668)

芦苇秸秆生物炭对水中菲和1,1-二氯乙烯的吸附特性 吴晴雯,孟梁,张志豪,罗启仕,杨洁 (680)

芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能 张涵瑜,王兆炜,高俊红,朱俊民,谢超然,谢晓芸 (689)

季节性温度升高对落干期消落带土壤氮矿化影响 林俊杰,张帅,刘丹,周斌,肖晓君,马慧燕,于志国 (697)

增温及秸秆施用对冬小麦田土壤呼吸和酶活性的影响 陈书涛,桑琳,张旭,胡正华 (703)

基于GIS的银川市不同功能区土壤重金属污染评价及分布特征 王幼奇,白一茹,王建宇 (710)

不同产地硅藻土原位控制土壤镉污染差异效应与机制 朱健,王平,林艳,雷明婧,陈仰 (717)

紫色土对邻苯二甲酸二甲酯的淋溶吸持特征及影响因素 王强,宋娇艳,曾微,王法 (726)

几种修复措施对Cd淋失及土壤剖面运移影响 刘孝利,曾昭霞,铁柏清,陈求稳,魏祥东 (734)

河北邯郸钢铁冶炼区周边麦田土和小麦籽粒的多环芳烃含量及其组分谱特征 吴迪,汪宜龙,刘伟健,陈源琛,付晓芳,陶澍,刘文新 (740)

湿生环境中丛枝菌根(AM)对香蒲耐Cd胁迫的影响 罗鹏程,李航,王曙光 (750)

溴酸盐对水生生物的急性毒性效应 王执伟,刘冬梅,张文娟,崔福义 (756)

自组装哑铃状Fe₃O₄微/纳米材料对十溴联苯的热催化降解 黄鑫辰,宗刚,刘焯焯,芦会杰,李倩倩,李宾克,赵彦辉,苏贵金 (765)

盐度对准好氧矿化垃圾生物反应器渗滤液处理及N₂O产生的影响 李卫华,孙英杰,刘子梁,马强,杨强 (775)

污泥直接干化尾气中恶臭污染物重要性评价:以指标权重评分法为例 丁文杰,陈文和,邓明佳,罗辉,李琳,刘俊新 (782)

《环境科学》征订启事(557) 《环境科学》征稿简则(594) 信息(419,442,781)

芦苇秸秆生物炭对水中菲和 1,1-二氯乙烯的吸附特性

吴晴雯¹, 孟梁^{2*}, 张志豪¹, 罗启仕^{1,3*}, 杨洁²

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237; 2. 上海市环境科学研究院, 上海 200233; 3. 上海环境卫生工程设计院, 上海 200232)

摘要: 在 500℃ 热解温度下自制芦苇秸秆生物炭吸附剂, 研究生物炭对水中两种典型有机污染物菲 (PHE) 和 1,1-二氯乙烯 (1,1-DCE) 的吸附特性, 探讨其吸附机制, 并考察溶液 pH 和生物炭投加量对吸附效果的影响。结果表明, 生物炭对 PHE 和 1,1-DCE 的吸附分别在 60 min 和 480 min 时达到平衡, 最大去除率分别为 81.87% 和 90.18%, 两者的吸附动力学规律均符合准二级动力学方程, 其中 PHE 的二级动力学吸附速率大于 1,1-DCE, 两者的吸附过程均由膜扩散和颗粒内扩散共同控制, 且后者是主要限速步骤; 两种有机污染物的等温吸附曲线均可用 Freundlich 方程描述, 且生物炭对 1,1-DCE 的吸附亲和力强于 PHE; PHE 和 1,1-DCE 在生物炭上的吸附机制包括表面吸附作用和分配作用, 且以表面吸附作用为主, 其中 1,1-DCE 的表面吸附作用大于 PHE, 而其分配作用小于 PHE, 说明污染物性质中分子体积和相对极性是影响总体吸附的主要因素; 红外图谱显示, 含氧、含氢官能团及 $\pi-\pi$ 相互作用对生物炭吸附两种有机污染物有重要贡献; 溶液 pH 对生物炭吸附 PHE 和 1,1-DCE 的影响较小, 而生物炭投加量从 5 增至 50 mg 时, PHE 和 1,1-DCE 的平衡吸附量分别减少 6.78 倍和 2.18 倍, 去除率分别提高 20.21% 和 15.78%。

关键词: 生物炭; 菲; 1,1-二氯乙烯; 吸附动力学; 等温吸附

中图分类号: X131.2; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)02-0680-09 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.02.037

Sorption Characteristics of Phenanthrene and 1,1-Dichloroethene onto Reed Straw Biochar in Aquatic Solutions

WU Qing-wen¹, MENG Liang^{2*}, ZHANG Zhi-hao¹, LUO Qi-shi^{1,3*}, YANG Jie²

(1. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China; 3. Shanghai Environmental Sanitation Engineering Design Institute, Shanghai 200232, China)

Abstract: The purpose of this study was to investigate the sorption characteristics of phenanthrene (PHE) and 1,1-dichloroethene (1,1-DCE) onto reed straw biochar at 500℃ in aquatic solutions. The sorption mechanisms and effects of solution pH and biochar mass on sorption intensity were discussed. The results showed that the time required to reach sorption equilibrium was 60 min and 480 min for PHE and 1,1-DCE, respectively, with maximum removal rates of 81.87% and 90.18%. The sorption kinetics of both PHE and 1,1-DCE fitted the pseudo-second-order model well, but the pseudo-second-order reaction rate of PHE was higher than that of 1,1-DCE. Furthermore, the sorption processes were controlled by both membrane diffusion and intra-particle diffusion, and the latter was found to be the rate-controlling step. Sorption isotherms of the two organic pollutants fitted well with the Freundlich equation, and the sorption affinity of 1,1-DCE onto biochar was greater than that of PHE. The total sorption mechanism of biochar was the combination of partition and adsorption, and dominated by adsorption. The adsorption capacity of 1,1-DCE was greater than that of PHE, but its partition capacity was much smaller, indicating that pollutants' molecular volume and relative polarity would mainly affect the total sorption. Analysis of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) demonstrated that oxygen- and hydrogen- containing functional groups and $\pi-\pi$ interaction were important for PHE and 1,1-DCE sorption onto biochar. The solution pH value had no significant effect on the sorption intensity of PHE and 1,1-DCE, however, with biochar mass increasing from 5 mg to 50 mg, the equilibrium sorption amount of PHE and 1,1-DCE decreased by 6.78 times and 2.18 times, and the removal rate increased by 20.21% and 15.78%, respectively.

Key words: biochar; PHE; 1,1-DCE; sorption kinetics; isotherm sorption

随着工业化进程的加速,我国地表和地下水环境中有机物污染日趋严重,其中氯代烃和多环芳烃在水体中的检出率较高,具有生物积累性和“三致”效应,且不易被微生物降解,从而对生态环境和人类健康构成严重威胁,我国环保部已将多种氯代烃和多环芳烃列入优先控制污染物黑名单^[1]。目前,去

收稿日期: 2015-06-08; 修订日期: 2015-10-08

基金项目: 上海市自然科学基金项目(13ZR1460200); 国家自然科学基金项目(41401357); 上海市科委科技支撑重大项目(14231200500); 上海市环保局青年基金项目(沪环科2014-105); 上海市环境科学研究院科技创新项目(CX201407)

作者简介: 吴晴雯(1990~),女,硕士研究生,主要研究方向为有机污染地下水修复,E-mail: wuqingwen1990@126.com
* 通讯联系人,E-mail: mengliang315300@163.com; qsluo99@126.com

除水体中有机污染物的常用技术有吸附法、氧化还原法、生物降解法和膜分离法等^[2], 其中吸附法由于去除污染物的种类多, 操作简单且不易产生二次污染而成为采用最多的处理技术, 因此, 寻找经济、高效、易得的新型吸附剂已成为水体污染治理领域关注的热点之一。

生物炭(biochar)是生物质在无氧或限氧条件下热解形成的富碳固体, 其表面积巨大、孔隙结构发达、表面官能团特殊, 具有超强的吸附固定能力, 可作为一种理想的吸附材料用于环境修复^[3]。已有报道开始研究生物炭对水体中某些有机污染物的吸附作用, 如 Tsai 等^[4]以猪粪为原料制备的生物炭能够有效去除水中除草剂百草枯, Lian 等^[5]研究发现稻草生物炭对水中 4-氯苯酚有较强的吸附能力, 且关注热点集中在生物炭结构和表面化学性质、吸附动力学、吸附热力学和吸附机制等方面^[6~8]。然而, 生物炭的制备原料和有机污染物性质均会对生物炭的吸附性能产生较大影响, 因此, 对于特定来源生物炭吸附不同有机污染物的行为应进行具体分析, 明确有机污染物分子结构性质与吸附机制的相关性。另一方面, 芦苇是维持湿地生态系统稳定的重要植物, 但其大量秸秆残体的资源化利用率不高, 而制备芦苇秸秆生物炭吸附材料则可能解决这一问题。目前, 有关芦苇秸秆生物炭吸附水体中多环芳烃和氯代烃的研究仍然较少。

为此, 本文以自制的芦苇秸秆生物炭为吸附材料, 研究其对水溶液中多环芳烃 PHE 和氯代烃 1,1-DCE 的吸附特性, 通过方程拟合比较两种污染物的吸附动力学和等温吸附行为, 并结合傅里叶红外光谱分析(FTIR), 探讨生物炭的吸附机制及与有机污染物性质间的定量关系, 并进一步考察溶液 pH 和生物炭投加量对吸附效果的影响, 以期为废弃植物秸秆生物炭去除水体有机污染物的合理应用提供一定的数据支持。

1 材料与方法

1.1 样品与试剂

用于生物炭制备的芦苇秸秆采自上海市金山区海滨湿地。实验所用 PHE 和 1,1-DCE 的纯度分别为 >95% 和 >99%, 其余试剂均为分析纯。1,1-DCE 和 PHE 的摩尔质量分别为 96.94 g·mol⁻¹ 和 178.2 g·mol⁻¹, 水中溶解度(25℃)分别为 2 250 mg·L⁻¹ 和 1.18 mg·L⁻¹, 辛醇-水分配系数(lgK_{ow})分别为 2.13 和 4.57, 分子体积分别为 0.129 nm³ 和 0.347 nm³。

1.2 生物炭的制备

将收集的芦苇秸秆洗净, 切成 1~2 cm 小段后 60℃ 烘干, 将烘干芦苇粉碎后装入坩埚压实, 加盖, 放入马弗炉内, 并参照 Cantrell 等^[9]制备生物炭的过程, 在氮气氛围下进行热解处理。热解过程先升温至 100℃ 保持 1 h, 使原料受热均匀并充分干燥, 后 10℃·min⁻¹ 升温至 500℃ 保持 2 h, 进行充分炭化。将热解处理后的生物炭过 120 目网筛, 装入棕色广口瓶中密封保存。生物炭的 BET 比表面积为 46.51 cm²·g⁻¹, 平均孔径为 15.09 nm, pH 值为 9.74, C、H、N 及 O 含量分别为 46.80%、2.40%、1.71% 及 10.10%^[10]。

1.3 吸附实验

用去离子水配制 200 mg·L⁻¹ 的 1,1-DCE 储备液, 用甲醇配制 2 000 mg·L⁻¹ 的 PHE 储备液, 用 5 mg·L⁻¹ 的 NaHCO₃ 溶液作为 pH 调节液。

吸附动力学实验: 用上述储备液分别配制初始浓度为 1.2 mg·L⁻¹ 和 1.0 mg·L⁻¹ 的 PHE 和 1,1-DCE 工作液。在 30 mL 样品瓶中加入 10 mg 生物炭和 30 mL PHE 工作液, 在 15 mL 样品瓶中加入 5 mg 生物炭和 15 mL 1,1-DCE 工作液, 将上述吸附体系置于恒温摇床(20℃ ± 1℃), 分别在 200 r·min⁻¹ 避光振荡不同时间取样, 之后 3 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 取上清液, 用 HPLC(Prominence LC-20AT, 日本岛津公司)测定 PHE 浓度, 用吹扫捕集-气相色谱(Atomy-Agilent 7890A, 美国 Agilent Technologies 公司)法测定 1,1-DCE 浓度; 按相同步骤做空白对照(不加生物炭); 工作背景液为 pH = 7, 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 和 200 mg·L⁻¹ NaN₃ 混合溶液, 以控制离子强度、抑制微生物降解; 按式(1)和(2)计算生物炭对 PHE 和 1,1-DCE 的去除率 r 及吸附量 Q 。

$$r = (1 - c_t/c_0) \cdot 100 \quad (1)$$

$$Q = (c_0 - c_t) \cdot V/m \quad (2)$$

式中, c_0 和 c_t 分别为初始溶液和吸附时间 t (min) 时溶液中污染物浓度 (mg·L⁻¹), V 为溶液体积 (mL), m 为生物炭的质量 (mg)。

等温吸附曲线绘制: 称取 10 mg 生物炭于 30 mL(PHE) 样品瓶, 称取 5 mg 生物炭于 15 mL(1,1-DCE) 样品瓶, 并分别加入 30 mL(PHE) 或 15 mL(1,1-DCE) 不同初始浓度的工作溶液(PHE: 0.12~1.2 mg·L⁻¹; 1,1-DCE: 0.02~8 mg·L⁻¹), 吸附振荡 480 min(20℃ ± 1℃), 离心, 取上清液测定 PHE 和 1,1-DCE 浓度。其余实验条件和步骤同吸附动力学实验。由平衡浓度对应吸附量及去除率绘制等温吸

附曲线.

溶液 pH 和生物炭投加量实验:设置 5 个不同溶液 pH 值和 4 个不同生物炭投加量的吸附体系,吸附振荡 480 min,离心,取上清液测定 PHE 和 1,1-DCE 浓度. 其余实验条件和步骤同吸附动力学实验. 以上所有实验处理均重复两次.

FTIR 测定:分别取吸附前和吸附后(PHE 初始浓度 $1.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附时间 60 min; 1,1-DCE 初始浓度 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附时间 480 min)生物炭样品约 2 mg,按 1:100 的比例与 KBr 混合研磨后压片,使用傅里叶红外光谱仪(Nicolet 6700,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)进行红外光谱特征分析,测定波数范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,扫描 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} .

1.4 数据分析

利用 Excel 2010 和 Origin 8.0 软件对实验所得的数据进行处理和制图. 采用 SPASS 17.0 软件对各组数据进行单因素方差分析(one-way ANOVA)和 LSD 及 Duncan 法对均值进行多重比较, $\alpha = 0.05$.

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学分析

图 1(a)和图 2(a)分别为芦苇秸秆生物炭对水中 PHE 和 1,1-DCE 的吸附动力学曲线. 从中可知,相同条件下生物炭对 PHE 和 1,1-DCE 的吸附动力学规律并不相同,两者在吸附初始阶段均可被生物炭快速吸附,但 PHE 在 60 min 时即达到吸附平衡($P < 0.05$),之后吸附量和去除率缓慢下降,最大去除率为 81.87%. 而 1,1-DCE 则在 480 min 后基本

达到吸附平衡($P < 0.05$),最大去除率为 90.18%. 该结果说明 PHE 在生物炭上达到吸附平衡的过程较 1,1-DCE 更快,但其在吸附后期存在弱解吸现象,这是因为部分 PHE 处于生物炭填充孔隙内,结合作用较弱,经长时间振荡后易于脱附^[11].

为深入分析生物炭对 PHE 和 1,1-DCE 的吸附动力学特性,选择准一级和准二级动力学方程^[12]对上述曲线进行拟合,拟合参数和曲线分别见表 1 和图 1(b)、1(c)和图 2(b)、2(c).

准一级吸附动力学方程为:

$$Q = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

准二级吸附动力学方程为:

$$t/Q = 1/(K_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (4)$$

式中, t 为接触反应时间(min), Q 为任意时间 t (min)时刻生物炭吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), Q_e 为吸附平衡时的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_1 为准一级速率常数(min^{-1}), K_2 为准二级速率常数 $[\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}]$.

由表 1 可知,生物炭吸附 PHE 和 1,1-DCE 的准二级动力学方程线性相关系数 R^2 均大于准一级动力学方程,且两种污染物的准二级动力学方程拟合得到的理论平衡吸附量($Q_{\text{PHE}} = 4.4181 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $Q_{1,1\text{-DCE}} = 5.4773 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)与实际平衡吸附量($q_{\text{PHE}} = 4.4047 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $q_{1,1\text{-DCE}} = 5.4490 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)接近,说明准二级动力学方程能更真实地反映 PHE 和 1,1-DCE 在生物炭上的吸附动力学规律,整个吸附过程主要受控于物理化学吸附^[13]. 此外,PHE 的 K_2 比 1,1-DCE 的高,说明 PHE 在生物炭上具有更大的吸附速率.

表 1 芦苇秸秆生物炭吸附 PHE 和 1,1-DCE 的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for PHE and 1,1-DCE sorption onto reed straw biochar

污染物	准一级动力学			准二级动力学		
	K_1	Q_e	R^2	K_2	Q_e	R^2
PHE	2.7964	4.2581	0.2688	0.0512	4.4181	0.9999
1,1-DCE	0.0616	4.7830	0.6927	0.0086	5.4773	0.9998

膜扩散和内扩散通常是整个吸附过程的速率控制阶段,可采用颗粒内扩散方程进一步生物炭对 PHE 和 1,1-DCE 的吸附具体过程,明确吸附速率的控制阶段^[14]. 拟合参数和曲线分别见表 2 和图 1(d)、图 2(d).

颗粒内扩散方程:

$$Q = K_{\text{int}} t^{1/2} + C \quad (5)$$

式中, K_{int} 为内扩散速率常数 $[\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{-1/2})^{-1}]$,截距 C 反映边界层效应($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Weber 等^[15]认为,若拟合曲线为过原点的线性关系,则说明吸附速

率仅受颗粒内扩散的影响.

由图 1(d)和图 2(d)可知,生物炭吸附 PHE 和 1,1-DCE 的 Q 对 $t^{1/2}$ 拟合曲线均为不通过原点的直线,说明吸附过程中颗粒内扩散不是唯一的控制步骤,膜扩散也起着一定的作用^[16]. 整个吸附过程分为两个线性阶段,第一阶段为吸附质跨液膜到吸附剂表面的扩散(膜扩散),第二阶段为吸附质在吸附剂孔隙内的扩散(内扩散)^[17],且由表 2 可知,扩散速率常数 $K_{\text{int}1} > K_{\text{int}2}$,边界层 $C_1 < C_2$,说明两种污染物在生物炭表面的扩散进行较

快,吸附过程的主要限速步骤是颗粒内扩散. Liu 等^[18]对苯酚在炭质材料上内扩散行为的研究中也得到了相似的结论,他们认为在内扩散过程中吸附质首先快速地通过吸附剂内部的大孔和中孔结构,之后则缓慢进入微孔结构. 此外,吸附第二阶

段(速率控制阶段)PHE 的 K_{int2} 高于 1,1-DCE,这与之前准二级动力学方程分析的生物炭更快吸附 PHE 的结果相一致,而 PHE 的 C_2 小于 1,1-DCE,则说明膜扩散对 1,1-DCE 的吸附速率的影响更大.

表 2 芦苇秸秆生物炭吸附 PHE 和 1,1-DCE 的颗粒内扩散模型参数

污染物	颗粒内扩散					
	K_{int1}	C_1	R_1^2	K_{int2}	C_2	R_2^2
PHE	0.151 4	3.858 6	0.958 3	0.018 2	4.275 0	0.653 7
1,1-DCE	0.342 8	1.280 8	0.976 5	0.015 9	4.331 6	0.750 8

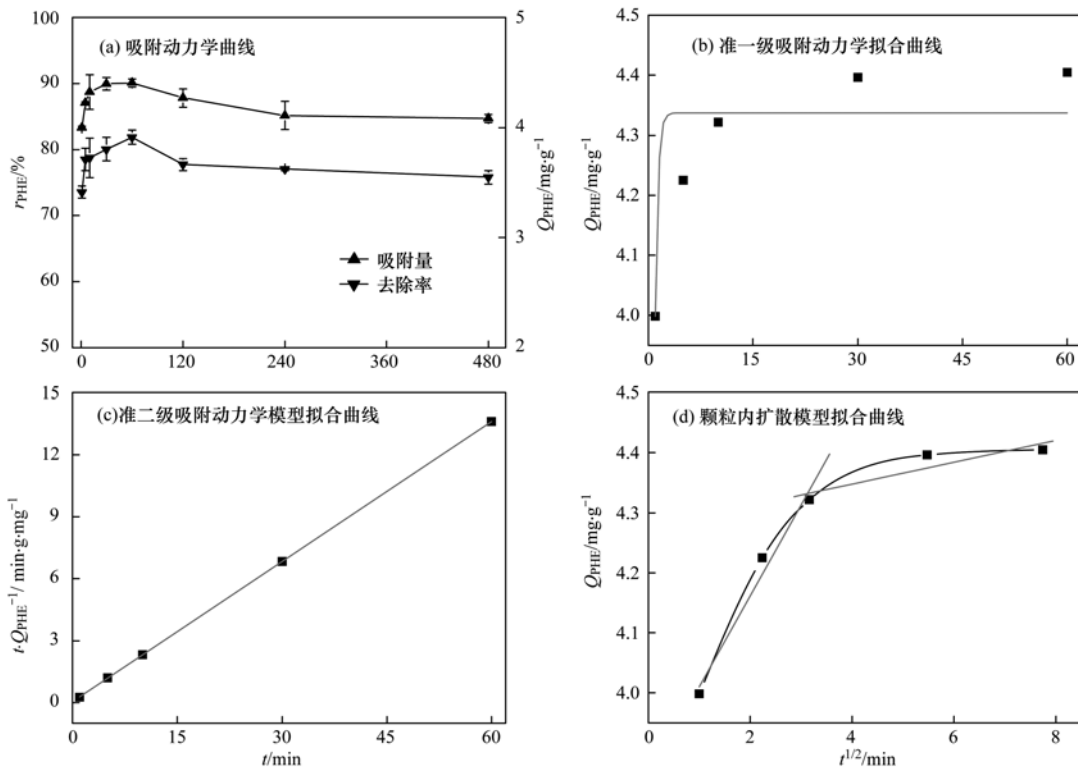


图 1 芦苇秸秆生物炭对 PHE 的吸附动力学曲线及拟合曲线

Fig. 1 Sorption kinetics and fitted curves of PHE onto reed straw biochar

2.2 等温吸附曲线分析

PHE 和 1,1-DCE 在芦苇秸秆生物炭上的等温吸附曲线见图 3. 从中可知,生物炭对两种污染物的等温吸附规律基本一致,吸附量均随平衡浓度的增加先显著增加($P < 0.05$),当平衡浓度超过一定值后,吸附量增加变缓,而去除率则呈相反的变化趋势($P < 0.05$),这是由于随着污染物浓度的增加,生物炭表面的吸附位点不断减少,吸附接近饱和. 此外,生物炭对 1,1-DCE 的吸附量增加程度明显比 PHE 的大,说明 1,1-DCE 更易被生物炭吸附.

通过等温吸附方程可以推测吸附剂和吸附质

间的相互作用机制^[19]. 分别用 Henry[式(6)]方程和 Freundlich[式(7)]方程对 PHE 和 1,1-DCE 的等温吸附数据进行拟合^[20],拟合参数见表 3.

$$Q_e = K_H c_e \tag{6}$$

$$Q_e = K_F c_e^N \tag{7}$$

式中, c_e 为污染物的平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), Q_e 为吸附平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_H 为 Henry 吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), K_F 为 Freundlich 吸附常数 [$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-N}$], N 为浓度指数.

由表 3 可知,生物炭对 PHE 和 1,1-DCE 的吸附过程均较符合 Freundlich 方程,相关系数 R^2 分别为 0.984 3 和 0.948 4, Freundlich 方程认为吸附

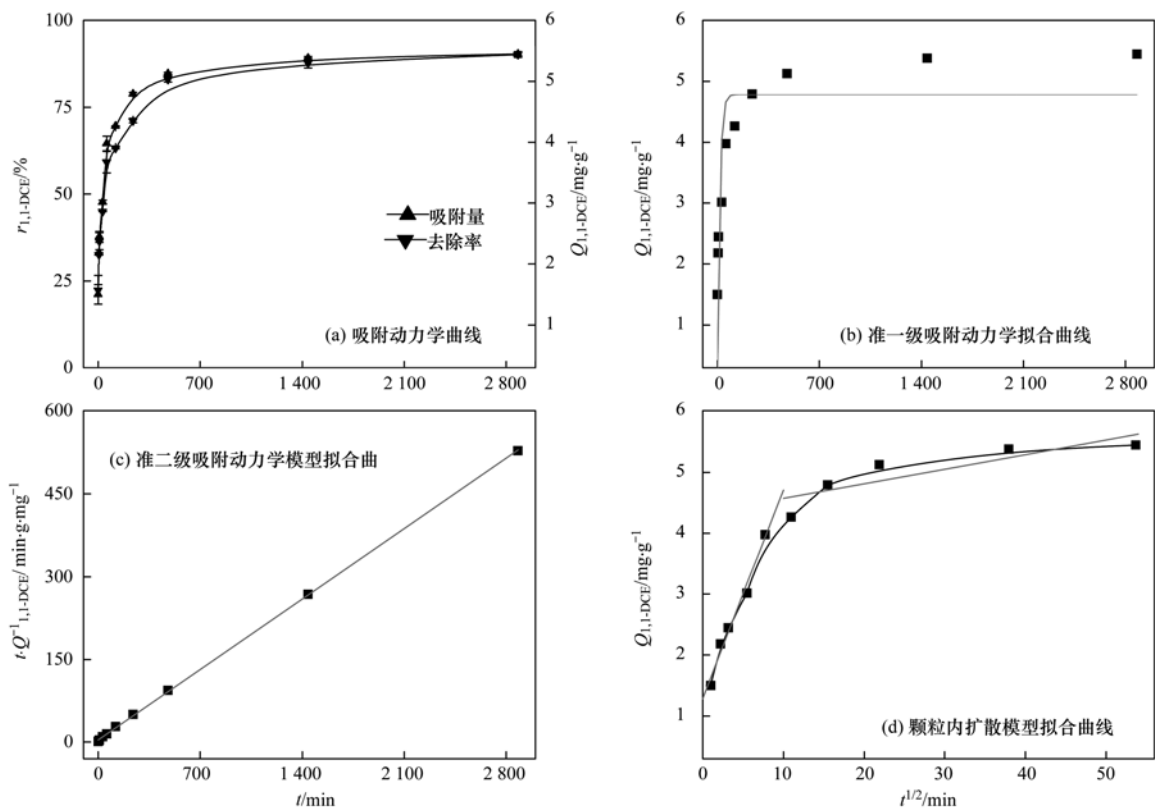


图2 芦苇秸秆生物炭对1,1-DCE的吸附动力学曲线及拟合曲线

Fig. 2 Sorption kinetics and fitted curves of 1,1-DCE onto reed straw biochar

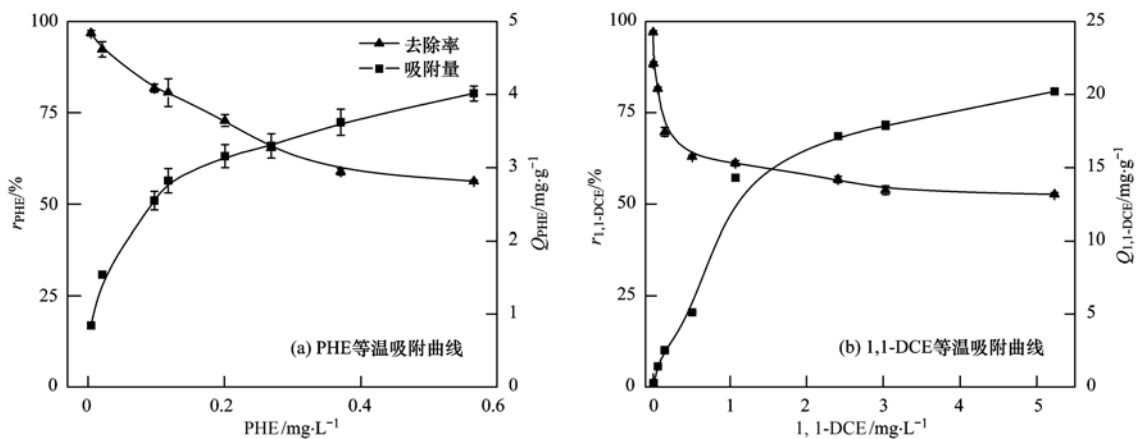


图3 芦苇秸秆生物炭对PHE和1,1-DCE吸附量和去除率随污染物平衡浓度的变化

Fig. 3 Variation of PHE and 1,1-DCE sorption amount and removal rate of reed straw biochar with equilibrium concentrations of pollutants

剂表面不均匀,属于经验得到的多层吸附理论,更接近实际,因此,PHE和1,1-DCE在生物炭上的吸附是一个表面异质的不均匀吸附,不能忽略分子间的相互作用^[21]. Yakout等^[22]和 Erto等^[23]分别在研究碳基材料对多环芳烃萘和氯代烃三氯乙烯吸附规律时也得到了相同的结论. 吸附常数 K_F 和浓度指数 N 分别与吸附能力和吸附强度相关,两者值越大,吸附能力和强度也越大,实验结果显示

1,1-DCE的附着能力和强度均大于PHE,说明生物炭对两者的吸附作用存在不同,将在吸附机制部分进行探讨. 此外,两种污染物的 N 值均小于1,说明吸附过程较易进行^[24].

2.3 吸附机制初探

生物炭对水溶液中有机物的吸附作用主要包括分配作用和表面吸附作用,前者表现为线性等温吸附曲线、弱的溶质吸收、非竞争吸附,而后者

表 3 PHE 和 1,1-DCE 在芦苇秸秆生物炭上等温吸附曲线回归参数

Table 3 Regression parameters for PHE and 1,1-DCE sorption isotherms onto reed straw biochar

污染物	Henry 方程拟合参数		Freundlich 方程拟合参数			高浓度线性拟合参数		
	K_H	R^2	N	K_F	R^2	K_P	Q_A^{\max}	R^2
PHE	9.675 1	0.798 8	0.288 8	4.861 4	0.984 3	2.390 5	2.680 1	0.986 6
1,1-DCE	5.004 2	0.851 0	0.444 9	10.647 5	0.948 4	1.377 3	13.328 4	0.934 7

则为非线性、强的溶质吸收、竞争吸附^[25]。本实验中,芦苇秸秆生物炭对 PHE 和 1,1-DCE 的等温吸附曲线均为非线性关系,因此,可将两种污染物的等温吸附行为分解为分配作用和表面吸附作用,即:

$$Q_T = Q_P + Q_A \quad (8)$$

式中, Q_T 、 Q_P 、 Q_A 分别为总吸附量、由分配作用和表面吸附作用产生的吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

当有机物浓度较高时,表面吸附达到饱和,吸附主要由分配作用控制。对高浓度范围的等温吸附曲线进行线性回归,结果见表 3。

$$Q_T = Q_A^{\max} + Q_P = Q_A^{\max} + K_P c_e \quad (9)$$

式中, Q_A^{\max} 为表面吸附的饱和吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), K_P 为分配作用系数($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), c_e 为有机物平衡浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。由图 3 和表 3 可知,PHE 和 1,1-

DCE 在高浓度区域的 Q_T 和 c_e 呈良好的线性关系($R^2 > 0.9$)。同时,表面吸附作用的贡献量为:

$$Q_A = Q_T - Q_P = Q_T - K_P c_e \quad (10)$$

根据式(7)和(8),计算分配作用和表面吸附作用对总吸附作用的相对贡献(图 4)。由图 4 和表 3 可知,在研究的浓度范围内,芦苇秸秆生物炭对 PHE 和 1,1-DCE 的表面吸附贡献始终处于优势地位,说明整个吸附过程以表面吸附作用为主。有研究表明,生物炭中起表面吸附和分配作用的介质分别为碳化(硬碳)和未碳化(软碳)的有机组分^[26],而前期研究发现本实验所制生物炭以“硬碳”为主^[10],分配作用有效性较低,因此,其吸附过程由表面吸附控制。此外,该生物炭较大的比表面积也是造成表面吸附作用占主导的原因之一^[27]。

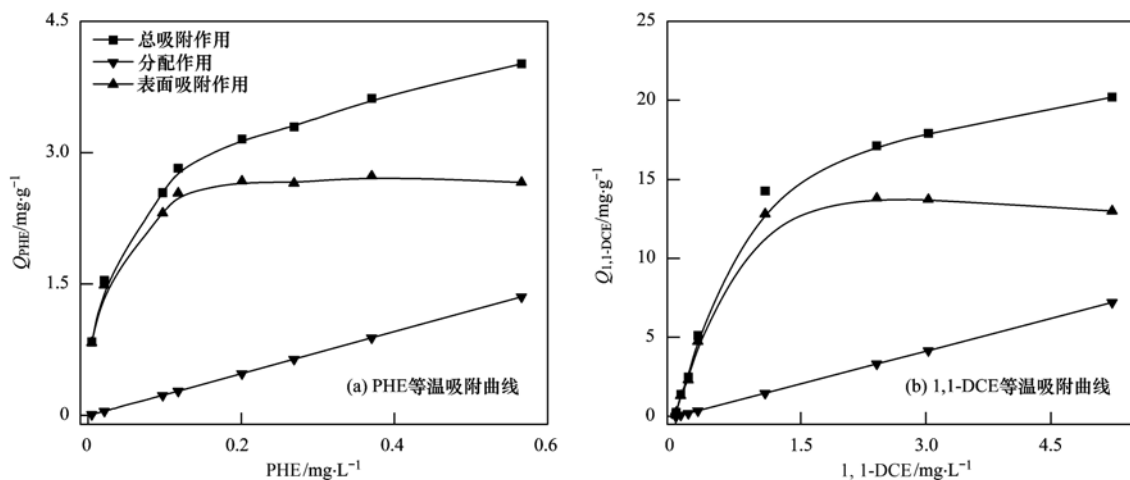


图 4 分配作用和表面吸附作用对 PHE 和 1,1-DCE 在芦苇秸秆生物炭上的总吸附作用的贡献量

Fig. 4 Relative contribution of adsorption and partition to total sorption of PHE and 1,1-DCE onto reed straw biochar

吸附质自身的疏水性、极性、分配系数和分子大小等特性会影响表面吸附作用和分配作用^[28]。根据等温吸附结果,芦苇秸秆生物炭对 1,1-DCE 的吸附亲和力强于 PHE,说明 1,1-DCE 的性质中存在较强的吸附推动力。由表 3 可知,1,1-DCE 的表面吸附参数 Q_A^{\max} 大于 PHE,而其分子体积小于 PHE,说明小分子的 1,1-DCE 存在较强的表面吸附作用,周丹丹^[29]的研究发现了相似的结果,他们认为这主要由生物炭表面微孔的分

子筛效应引起,即小分子的 1,1-DCE 更易接近生物炭微孔,进而与生物炭表面通过范德华力而发生物理吸附。同时,本实验所用生物炭表面的酸性官能团较多(如羧基、内酯基、酚羟基等)^[10],易与极性相对较强的 1,1-DCE 通过化学键力而发生表面化学吸附^[2],这也是 1,1-DCE 存在较强表面吸附作用的原因之一。另一方面,1,1-DCE 的分配系数 K_P 和辛醇-水分配系数 K_{ow} 均小于 PHE,说明 1,1-DCE 的分配作用较弱,根据“相似相溶”原理,

这可能是因为生物炭上存在某种疏水介质对疏水性大的 PHE 具有强的亲和力,但由于表面吸附为整个吸附过程的主控作用,因此有机污染物疏水性并非影响生物炭吸附作用的主要因素.

利用 FTIR 分析吸附前后生物炭表面官能团的变化,可进一步推断两种有机污染物的吸附机制^[30],结果如图 5. 从中可知,吸附前生物炭在 $3\,409\text{ cm}^{-1}$ 附近的较宽吸收峰是羟基—OH 的伸缩振动, $1\,564\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰与环状结构上 $\text{C}=\text{C}$ 和羰基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动相关, $1\,429\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,指纹区 $1\,093\text{ cm}^{-1}$ 和 796 cm^{-1} 处的吸收峰则分别由酯基上 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动和苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动产生^[31]. 吸附两种有机污染物后的生物炭在 $3\,409\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,564\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰向高波数移动,且峰强度明显增加,而 $1\,429$ 、 $1\,093$ 和 796 cm^{-1} 处的吸收峰波数和峰强度也发生了一定的变化,说明—OH、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 等基团与吸附过程有关,即生物炭主要通过含氧、含氢官能团及 $\pi-\pi$ 相互作用对两种有机污染物产生吸附作用^[6,32]. 同时,吸附 PHE 后的生物炭还在 $1\,385\text{ cm}^{-1}$ 处出现新吸收峰,这是由 PHE 上 $\text{C}-\text{H}$ 的对称弯曲振动所致^[33]; 吸附 1,1-DCE 后的生物炭则还在 638 cm^{-1} 处出现新吸收峰,其对应 1,1-DCE 上的 $\text{C}-\text{Cl}$ 特征峰^[34].

2.4 溶液 pH 对污染物吸附效果的影响

溶液 pH 对生物炭吸附两种有机污染物的影响见图 6. 溶液 pH 范围为 1~12,生物炭投加量为 5 mg , PHE 和 1,1-DCE 的初始浓度分别为 $1.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 结果显示,在不同 pH 值下,生物炭对 PHE 和 1,1-DCE 的平衡吸附量分别

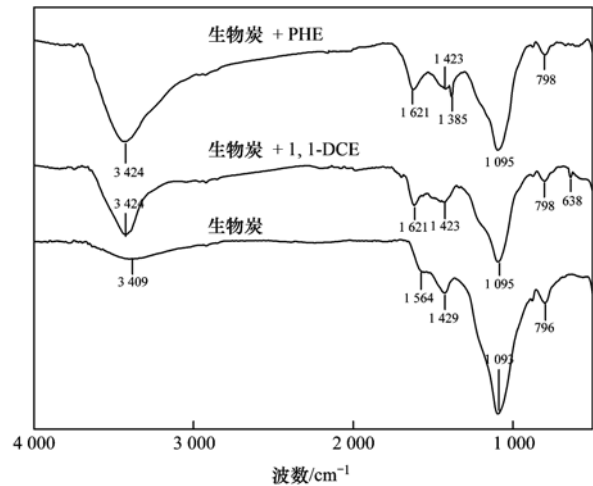


图 5 芦苇秸秆生物炭吸附 PHE 和 1,1-DCE 前后的 FTIR 图谱

Fig. 5 FTIR spectra of reed straw biochar before and after adsorption of PHE and 1,1-DCE

在 $2.93\sim 3.69\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $4.34\sim 5.46\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内变化,波动较小,且变化均无显著规律,同样地,去除率的变化随 pH 值改变也无明显趋势. 这是因为溶液 pH 对吸附的影响主要是通过改变吸附质所带的电荷,进而影响其与生物炭间的静电作用来实现的^[35],但由于 PHE 和 1,1-DCE 均为非离子型有机物,pH 值的变化无法改变它们在水溶液中的存在形式,所以溶液 pH 对吸附的影响较小. 何龙等^[36]的研究也发现了相似的结果.

2.5 生物炭投加量对污染物吸附效果的影响

生物炭投加量对两种有机污染物的吸附作用见图 7. 生物炭投加量范围为 $5\sim 50\text{ mg}$,溶液 pH 值为 7,PHE 和 1,1-DCE 的初始浓度分别为 $1.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 结果表明,生物炭投加量对 PHE 和 1,1-DCE 吸附效果的影响基本一致,随生物炭投加

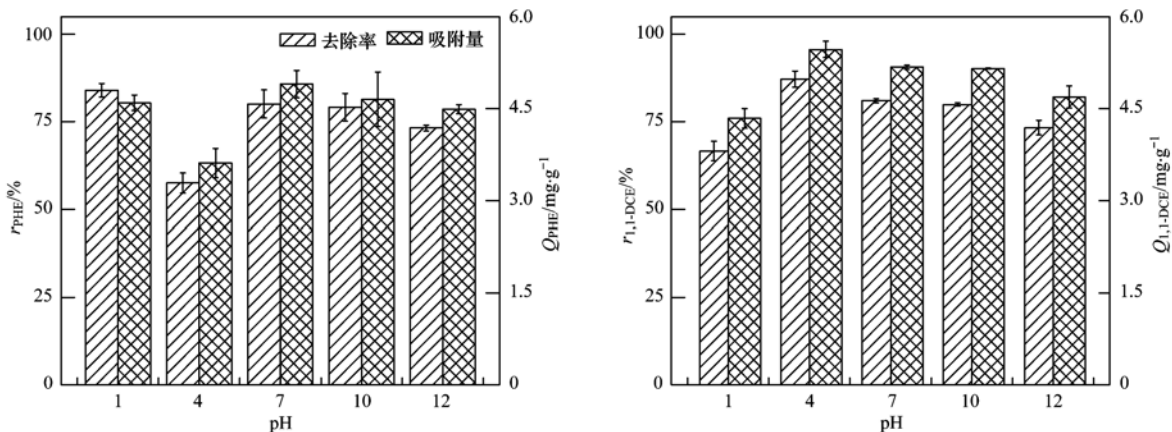


图 6 溶液 pH 对 PHE 和 1,1-DCE 吸附量和去除率的影响

Fig. 6 Effect of solution pH on PHE and 1,1-DCE sorption amount and removal rate

量的增加,两种有机污染物的平衡吸附量明显减少 ($P < 0.05$),而去除率则不断增大 ($P < 0.05$),与投加量为 5 mg 时相比,投加量为 50 mg 时 PHE 和 1,1-DCE 的平衡吸附量分别减少了 6.78 倍和 2.18 倍,而去除率则分别增加了 20.21% 和 15.78%。这

是因为生物炭投加量越大,其可提供的吸附位点越多,更容易与污染物结合而使去除率提高,但投加量增大到一定程度后,其过量的吸附容量不能被充分利用,使得单位吸附剂中污染物的量逐渐降低^[37]。上述现象与 Oleszczuk 等^[38]的研究结果一致。

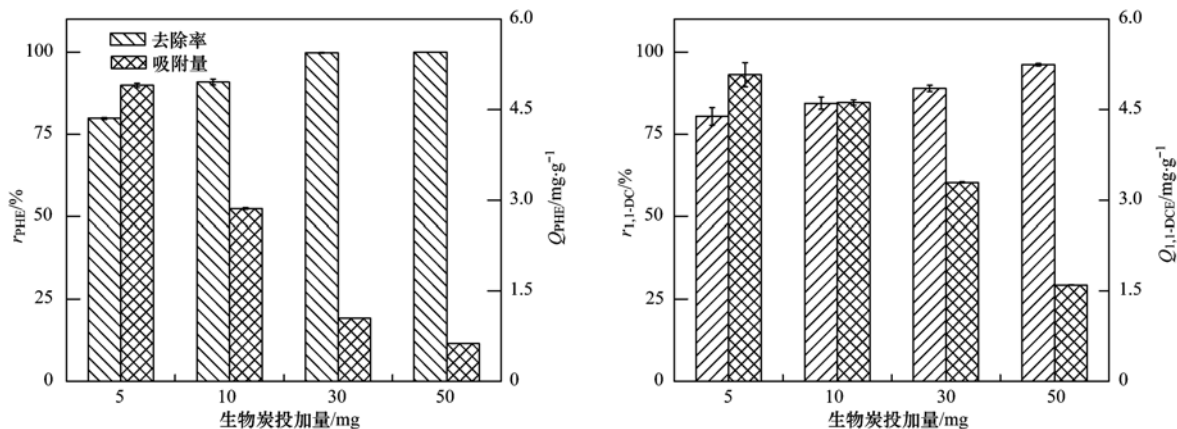


图7 芦苇秸秆生物炭投加量对 PHE 和 1,1-DCE 吸附量和去除率的影响

Fig. 7 Effect of reed straw biochar mass on PHE and 1,1-DCE sorption amount and removal rate

3 结论

(1) 芦苇秸秆生物炭对水溶液中 PHE 和 1,1-DCE 的吸附分别在 60 min 和 480 min 时达到平衡,最大去除率分别为 81.87% 和 90.18%;生物炭对 PHE 和 1,1-DCE 的吸附动力学规律均符合准二级动力学方程,且 PHE 的吸附速率更大;颗粒内扩散方程表明两种有机污染物的吸附过程均由膜扩散和内扩散共同控制,且颗粒内扩散是主要限速步骤。

(2) 芦苇秸秆生物炭对水溶液中 PHE 和 1,1-DCE 的等温吸附规律较为一致,随污染物平衡浓度的增加,两者的吸附量提高而去除率下降;生物炭对 PHE 和 1,1-DCE 的等温吸附曲线均符合 Freundlich 方程,吸附过程较易进行 ($N < 1$),且 1,1-DCE 在生物炭上的吸附能力和强度均大于 PHE。

(3) 芦苇秸秆生物炭对水溶液中 PHE 和 1,1-DCE 的吸附机制包括表面吸附作用和分配作用,且以表面吸附作用为主,这主要由生物炭的“硬碳”组分和较大的比表面积引起;分子体积较小、极性相对较强的 1,1-DCE 存在较大的表面吸附作用,而疏水性较大的 PHE 具有较强的分配作用,说明污染物性质中分子体积和相对极性是影响生物炭总体吸附作用的主要因素。FTIR 分析表明生物炭表面含氧、含氮官能团及 $\pi-\pi$ 相互作用有利于两种有机污染物的吸附。

(4) 溶液 pH 对芦苇秸秆生物炭吸附 PHE 和

1,1-DCE 的影响较小;随生物炭投加量的增加,PHE 和 1,1-DCE 的平衡吸附量减少而去除率提高,当投加量增至 50 mg 时,PHE 和 1,1-DCE 的平衡吸附量分别减少 6.78 倍和 2.18 倍,去除率分别提高 20.21% 和 15.78%。

参考文献:

- [1] 程发良,常慧. 环境保护基础[M]. 北京:清华大学出版社, 2002. 176.
- [2] 张婧怡,石宝友,解建坤,等. 活性炭物化性质对吸附天然水体中有机污染物的影响[J]. 环境科学, 2011, 32(2): 494-500.
- [3] 唐伟,郭悦,吴景贵,等. 老化的生物质炭性质变化及对非吸附的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2604-2611.
- [4] Tsai W T, Chen H R. Adsorption kinetics of herbicide paraquat in aqueous solution onto a low-cost adsorbent, swine-manure-derived biochar [J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2013, 10(6): 1349-1356.
- [5] Lian F, Sun B B, Song Z G, et al. Physicochemical properties of herb-residue biochar and its sorption to ionizable antibiotic sulfamethoxazole [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 248: 128-134.
- [6] Ahmad M, Lee S S, Rajapaksha A U, et al. Trichloroethylene adsorption by pine needle biochars produced at various pyrolysis temperatures [J]. Bioresource Technology, 2013, 143: 615-622.
- [7] Tan X F, Liu Y G, Zeng G M, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions [J]. Chemosphere, 2015, 125: 70-85.
- [8] Chen Z M, Chen B L, Chiou C T. Fast and slow rates of naphthalene sorption to biochars produced at different

- temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(20): 11104-11111.
- [9] Cantrell K B, Hunt P G, Uchimiya M, *et al.* Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **107**: 419-428.
- [10] 孟梁, 侯静文, 郭琳, 等. 芦苇生物炭制备及其对 Cu^{2+} 的吸附动力学[J]. *实验室研究与探索*, 2015, **34**(1): 5-8, 17.
- [11] 李政剑, 石宝友, 苏宇, 等. 粉末活性炭粒径对水中非吸附动力学的影响效应研究[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(1): 67-72.
- [12] Cobas M, Ferreira L, Sanromán M A, *et al.* Assessment of sepiolite as a low-cost adsorbent for phenanthrene and pyrene removal: Kinetic and equilibrium studies [J]. *Ecological Engineering*, 2014, **70**: 287-294.
- [13] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. *Process Biochemistry*, 1999, **34**(5): 451-465.
- [14] 纪营雪, 王风贺, 张帆, 等. 稻壳灰对抗生素磺胺的吸附特性研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(10): 3912-3920.
- [15] Weber W J, Morris J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution[J]. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 1963, **89**(2): 31-60.
- [16] Valderrama C, Gamisans X, de las Heras X, *et al.* Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **157**(2-3): 386-396.
- [17] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. *环境科学*, 2015, **36**(5): 1678-1685.
- [18] Liu C B, Chen Z G, Ni C Y, *et al.* Adsorption of phenol from aqueous solution by a hierarchical micro-nano porous carbon material[J]. *Rare Metals*, 2012, **31**(6): 582-589.
- [19] 孟玲蝶, 王凤奇, 李金培, 等. 多乙烯多胺改性纤维素及其对水中砷、氟、铬吸附性能研究[J]. *高分子学报*, 2014, (8): 1070-1077.
- [20] Ahmad M, Lee S S, Dou X M, *et al.* Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **118**: 536-544.
- [21] 安娜, 谢茵茵, 高乃云, 等. 粉末活性炭对水中臭味物质 IPMP 和 IBMP 的吸附特性[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2012, **43**(9): 3718-3726.
- [22] Yakout S M, Daifullah A A M, El-Reefy S A. Adsorption of naphthalene, phenanthrene and pyrene from aqueous solution using low-cost activated carbon derived from agricultural wastes [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2013, **31**(4): 293-302.
- [23] Erto A, Andreozzi R, Natale F D, *et al.* Experimental and statistical analysis of trichloroethylene adsorption onto activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**(2): 353-359.
- [24] 马春芳, 时洋, 刘建平, 等. 硫酸改性甘草废渣对结晶紫和甲基橙染料的吸附[J]. *工业水处理*, 2015, **35**(3): 44-47.
- [25] Zhu L Z, Chen B L, Shen X Y. Sorption of phenol, *p*-nitrophenol, and aniline to dual-cation organobentonites from water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(3): 468-475.
- [26] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperature [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(14): 5137-5143.
- [27] 陈宝梁, 周丹丹, 朱利中, 等. 生物炭吸附剂对水中有机污染物的吸附作用及机理[J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 2008, **38**(6): 530-537.
- [28] 王宁, 侯艳伟, 彭静静, 等. 生物炭吸附有机污染物的研究进展[J]. *环境化学*, 2012, **31**(3): 287-295.
- [29] 周丹丹. 生物炭对有机污染物的吸附作用及机理调控[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [30] Wahab M A, Jellali S, Jedidi N. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(14): 5070-5075.
- [31] 丁文川, 田秀美, 王定勇, 等. 腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(11): 3847-3853.
- [32] Tang J C, Lv H H, Gong Y Y, *et al.* Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **196**: 355-363.
- [33] Mishra A K, Arockiadoss T, Ramaprabhu S. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **162**(3): 1026-1034.
- [34] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010. 354.
- [35] 李金花. 共存污染物对三种有机物在土壤/沉积物上吸附行为影响的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [36] 何龙, 邱兆富, 吕树光, 等. 三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(11): 3976-3982.
- [37] 张继义, 王龙, 李金涛, 等. 小麦秸秆生物炭吸附剂对硝基苯的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2013, **7**(1): 226-230.
- [38] Oleszczuk P, Hale S E, Lehmann J, *et al.* Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **111**: 84-91.

CONTENTS

Editor's comment	(403)
Risk Assessment and Risk Management of Chemicals in China	WANG Tie-yu, ZHOU Yun-qiao, LI Qi-feng, <i>et al.</i> (404)
Application of Land-use Regression Models in Spatial-temporal Differentiation of Air Pollution	WU Jian-sheng, XIE Wu-dan, LI Jia-cheng (413)
Ecological Footprint Evolution Characteristics and Its Influencing Factors in China from 2000 to 2010	HUANG Bao-rong, CUI Shu-hong, LI Ying-ming (420)
Pollution Characteristics and Sources of Carbonaceous Aerosol in PM _{2.5} During Winter in Guanzhong Area	TIAN Peng-shan, CAO Jun-ji, HAN Yong-ming, <i>et al.</i> (427)
Chemical Composition of the Single Particle Aerosol in Winter in Nanning Using SPAMS	LIU Hui-lin, SONG Hong-jun, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> (434)
Correlation Analysis Between Characteristics of VOCs and Ozone Formation Potential in Summer in Nanjing Urban District	YANG Xiao-xiao, TANG Li-li, ZHANG Yun-jiang, <i>et al.</i> (443)
Seasonal Dynamics of Airborne Pollens and Its Relationship with Meteorological Factors in Beijing Urban Area	MENG Ling, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (452)
Mercury Distribution Characteristics and Atmospheric Mercury Emission Factors of Typical Waste Incineration Plants in Chongqing	DUAN Zhen-ya, SU Hai-tao, WANG Feng-yang, <i>et al.</i> (459)
Characteristics of Atmospheric Dry and Wet Deposition of Trace Metals in the Hinterland of the Three Gorges Reservoir, China	ZHANG Liu-yi, LIU Yuan, QIAO Bao-qing, <i>et al.</i> (466)
Monitoring and Analysis of Stable Isotopes of the Near Surface Water Vapor in Changsha	XIE Yu-long, ZHANG Xin-ping, YAO Tian-ci, <i>et al.</i> (475)
Mercury Transport from Glacier to Runoff in Typical Inland Glacial Area in the Tibetan Plateau	SUN Xue-jun, WANG Kang, GUO Jun-ming, <i>et al.</i> (482)
Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Core Sediments from Lakes of Tibet	GUO Bi-xi, LIU Yong-qin, ZHANG Fan, <i>et al.</i> (490)
Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Inflow Rivers to Northeastern Lake Tanganyika	YU Cheng, CHEN Shuang, ZHANG Lu (499)
Over One Hundred Year Sediment Record of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Lake Bosten, Xinjiang	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, ZHAO Zhong-hua, <i>et al.</i> (507)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media from Qingbang Island, Zhoushan, China	ZHENG Huang, XING Xin-li, GU Yan-sheng, <i>et al.</i> (513)
Transformation of Non-point Source Soluble Nitrogen in Simulated Drainage Ditch	LI Qiang-kun, SONG Chang-ji, HU Ya-wei, <i>et al.</i> (520)
Influence of Landscape Heterogeneity on Total Nitrogen Concentration in Zhongtian River Watershed	WANG Jing-ping, LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, <i>et al.</i> (527)
Nitrogen Release from Sediment Under Dry and Rainy Season Alternation and Its Contribution to N Export from Xiangxi Watershed in Jiangxi Province	HAN Ning, HAO Zhuo, XU Ya-juan, <i>et al.</i> (534)
Spatial and Temporal Distributions of Nitrogen and Phosphate in the Chaohu Lake	XI Shan-shan, ZHOU Chun-cai, LIU Gui-jian, <i>et al.</i> (542)
Phosphorus Fractions and Release Risk in Surface Sediments of an Agricultural Headwater Stream System in Hefei Suburban, China	PEI Ting-ting, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> (548)
Surface Property and Sorption Characteristics of Phosphorus onto Surface Sediments in Sanggou Bay	ZHU Jia-mei, CAO Xiao-yan, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (558)
Particle Size Distribution and Pollutant Speciation Analyses of Stormwater Runoff in the Ancient Town of Suzhou	LI Huai, WU Wei, TIAN Yong-jing, <i>et al.</i> (565)
Abundance of Toxic and Non-toxic <i>Microcystis</i> sp. in Lake Hongze and Its Correlation with Environmental Factors	LI Da-ming, ZHANG Tong-qing, TANG Sheng-kai, <i>et al.</i> (573)
Effect of Charge-Transfer Complex on Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Property of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Waters of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas	JIANG Tao, LIANG Jian, ZHANG Mu-xue, <i>et al.</i> (580)
Influence of pH on Kinetics of Anilines Oxidation by Permanganate	WANG Hui, SUN Bo, GUAN Xiao-hong (588)
Effects of EDTA on the Reductive Dechlorination of 2,4-D by Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, NIE Ya-zhong, CHEN Yong, <i>et al.</i> (595)
Preparation of NiAl-MMO Films Electrode and Its Capacitive Deionization Property	WANG Ting, ZHU Chun-shan, HU Cheng-zhi (602)
Competitive Microbial Oxidation and Reduction of Arsenic	YANG Ting-ting, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (609)
Community Characteristics of ANAMMOX Bacteria in Subsurface Flow Constructed Wetland (SSFCW) for Processing of Aquaculture Waster Water	ZENG Xian-lei, LIU Xing-guo, WU Zong-fan, <i>et al.</i> (615)
Analysis of Pathogenic Bacteria in Reclaimed Water and Impact of UV Disinfection on the Removal of Pathogenic Bacteria	JING Ming, WANG Lei (622)
Analysis of the Microbial Community Structure in Continuous Flow Reactor Enhanced by Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacterium <i>Burkholderia</i> sp. YX02	SHAO Ji-lun, CAO Gang, LI Zi-hui, <i>et al.</i> (630)
Comparative Metagenomics of BIOLAK and A ² O Activated Sludge Based on Next-generation Sequencing Technology	TIAN Mei, LIU Han-hu, SHEN Xin (638)
Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain Isolated from Marine Environment	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (647)
Removal of AOX and Chroma in Biologically Treated Effluent of Chemical Dyestuff Wastewater with Nanoscale Ni/Fe	SHU Xiao-ming, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (655)
Feasibility of 3BER-S Process for the Deep Denitrification in Synch with the Removal of PAEs from Reclaimed Water	XU Peng-cheng, HAO Rui-xia, ZHANG Ya, <i>et al.</i> (662)
Influence of Reaction Time on Titanate Nanomaterials and Its Adsorption Capability for Lead in Aqueous Solutions	FAN Gong-duan, CHEN Li-ru, LIN Ru-jing, <i>et al.</i> (668)
Sorption Characteristics of Phenanthrene and 1,1-Dichloroethene onto Reed Straw Biochar in Aquatic Solutions	WU Qing-wen, MENG Liang, ZHANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (680)
Adsorption Characteristics of Norfloxacin by Biochars Derived from Reed Straw and Municipal Sludge	ZHANG Han-yu, WANG Zhao-wei, GAO Jun-hong, <i>et al.</i> (689)
Effect of Seasonal Temperature Increasing on Nitrogen Mineralization in Soil of the Water Level Fluctuating Zone of Three Gorge Tributary During the Dry Period	LIN Jun-jie, ZHANG Shuai, LIU Dan, <i>et al.</i> (697)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Respiration and Enzyme Activity in a Winter Wheat Cropland	CHEN Shu-tao, SANG Lin, ZHANG Xu, <i>et al.</i> (703)
Distribution of Urban Soil Heavy Metal and Pollution Evaluation in Different Functional Zones of Yinchuan City	WANG You-qi, BAI Yi-ru, WANG Jian-yu (710)
Differential Effect and Mechanism of <i>in situ</i> Immobilization of Cadmium Contamination in Soil Using Diatomite Produced from Different Areas	ZHU Jian, WANG Ping, LIN Yan, <i>et al.</i> (717)
Characteristics of Adsorption Leaching and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate in Purple Soil	WANG Qiang, SONG Jiao-yan, ZENG Wei, <i>et al.</i> (726)
Cd Runoff Load and Soil Profile Movement After Implementation of Some Typical Contaminated Agricultural Soil Remediation Strategies	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (734)
Concentrations and Component Profiles PAHs in Surface Soils and Wheat Grains from the Cornfields Close to the Steel Smelting Industry in Handan, Hebei Province	WU Di, WANG Yi-long, LIU Wei-jian, <i>et al.</i> (740)
Effect of Arbuscular Mycorrhiza (AM) on Tolerance of Cattail to Cd Stress in Aquatic Environment	LUO Peng-cheng, LI Hang, WANG Shu-guang (750)
Acute Toxic Effects of Bromate on Aquatic Organisms	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (756)
Development of Self-assembled Dumbbell-like Fe ₃ O ₄ Micro/nanomaterial for Application in Thermocatalytic Degradation of Polybrominated Biphenyls	HUANG Xin-chen, ZONG Gang, LIU Ye-xuan, <i>et al.</i> (765)
Impact of Salinity on Leachate Treatment and N ₂ O Releases from Semi-aerobic Aged-refuse Bioreactor	LI Wei-hua, SUN Ying-jie, LIU Zi-liang, <i>et al.</i> (775)
Evaluating the Significance of Odor Gas Released During the Directly Drying Process of Sludge: Based on the Multi-index Integrated Assessment Method	DING Wen-jie, CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, <i>et al.</i> (782)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年2月15日 第37卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 2 Feb. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行