

# 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<sub>2.5</sub>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O<sub>3</sub>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,霍咏,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A<sup>2</sup>O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附特征及影响因素 ..... 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Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>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N<sub>2</sub>O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\*

(兰州大学资源环境学院, 甘肃省环境污染预警与控制重点实验室, 兰州 730000)

**摘要:** 以芦苇秸秆和市政污水处理厂污泥为原料, 在 500℃ 的条件下制备了芦苇基和污泥基生物炭. 利用比表面积测定法 (BET)、扫描电镜 (SEM)、能谱分析 (EDS) 和红外光谱 (FTIR) 研究了生物炭的结构与性质, 并通过单因素实验研究 pH、吸附时间、温度、诺氟沙星 (NOR) 初始浓度对吸附效果的影响, 初步讨论了吸附机制. 结果表明, NOR 在芦苇基和污泥基生物炭上的吸附在 12 h 分别达到总吸附量的 70%、60% 以上; 芦苇基和污泥基生物炭对 NOR 的饱和吸附量分别为  $2.13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $2.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 降低溶液 pH 有利于 NOR 的吸附; 生物炭对 NOR 的吸附行为符合准二级动力学方程, 其等温吸附曲线符合 Langmuir 方程. 对吸附过程吉布斯自由能 ( $\Delta G$ )、焓 ( $\Delta H$ ) 以及熵 ( $\Delta S$ ) 的计算证明生物炭对 NOR 的吸附是自发的吸热反应; 红外光谱分析表明, 生物炭上较多含氧官能团为 NOR 的吸附提供了吸附点, 有利于 NOR 分子与生物炭间形成作用力较强的氢键, 氢键为 NOR 吸附在生物炭上的主导作用力.

**关键词:** 诺氟沙星; 生物炭; 吸附; 含氧官能团; 氢键

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)02-0689-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.2016.02.038

## Adsorption Characteristics of Norfloxacin by Biochars Derived from Reed Straw and Municipal Sludge

ZHANG Han-yu, WANG Zhao-wei, GAO Jun-hong, ZHU Jun-min, XIE Chao-ran, XIE Xiao-yun\*

(Key Laboratory for Environment Pollution Prediction and Control of Gansu Province, College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Two types of biochars were prepared by pyrolyzing reed straw and municipal sludge at the temperature of 500°C. The structure and properties of biochars were characterized by BET, scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The effects of pH value, adsorption time, temperature and initial concentration of norfloxacin (NOR) on the adsorption behaviors were determined by single factor experiments, which were used to preliminarily discuss adsorption mechanism. The results showed that the adsorption of NOR onto biochars derived from reed straw and municipal sludge could reach 70% and 60% of the total adsorption within 12 h, respectively; the maximum adsorption capacities of the two biochars were  $2.13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (biochar derived from reed straw) and  $2.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (biochar derived from municipal sludge). The quantities of both absorptions increased with the decreasing solution pH. The two adsorption kinetics of NOR onto biochars followed the pseudo second order kinetic equations, and adsorption isotherms fitted well with the Langmuir equations. Adsorption thermodynamics parameters such as Gibbs free energy ( $\Delta G$ ), enthalpy ( $\Delta H$ ) and entropy ( $\Delta S$ ) indicated that the two adsorptions were endothermic reactions. Infrared spectroscopy analysis indicated that oxygen-containing functional groups on biochars provided NOR molecules with adsorptive sites, which facilitated the formation of hydrogen bonds between NOR and the biochars.

**Key words:** norfloxacin; biochars; adsorption; oxygen-containing functional groups; hydrogen bonds

诺氟沙星 (NOR) 属喹诺酮类抗生素, 其可以有效抑制革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的 DNA 促旋酶, 被广泛应用于治疗人类泌尿和呼吸系统感染<sup>[1]</sup> 以及动物疾病. 大多 NOR 不能被人体或动物完全吸收, 有 60% ~ 70%<sup>[2]</sup> 的 NOR 最终会通过粪便和尿液排入水环境中. 传统水处理方法很难完全去除这类化合物, 残留在水环境中的 NOR 可能促进细菌的耐药性, 并且通过污染饮用水威胁人类身体健康<sup>[3]</sup>. 因此, 从水环境中去除 NOR 是一项重要且有意义的研究. 目前, 对于此类抗生素的有效去除方法包括吸附<sup>[4]</sup>、光解<sup>[5]</sup>、化学氧化<sup>[6]</sup>等.

生物炭是指在限氧或无氧条件下, 利用生物质

热裂解产生的富含碳的物质<sup>[7]</sup>. 不同生物质原材料制备的生物炭在元素含量、产率、酸碱性、表面形貌等材料的结构和性质上存在差异<sup>[8]</sup>; 生物炭制备温度也是影响生物炭表面结构和性质的重要因素, 温度不同, 生物炭表面孔道结构和微孔的形态数量也不同<sup>[9]</sup>. 目前对生物炭的应用主要包括以下 3 个方面: ①土壤改良. 生物炭可以对土壤改性, 提高土

收稿日期: 2015-08-07; 修订日期: 2015-09-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21307050); 兰州大学中央高校基本科研业务费专项 (lzujbky-2014-125)

作者简介: 张涵瑜 (1990 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境中典型抗生素的污染特征及环境行为, E-mail: zhanghanyu9014@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: xiexiaoyun@lzu.edu.cn

壤对营养的截留能力<sup>[10]</sup>,促使有益微生物的生长<sup>[11]</sup>,进而促使农作物生长;②固碳作用.生物炭是稳定的碳固定载体,可以有效抑制温室气体的释放,从而减缓全球气候变化<sup>[12]</sup>;③吸附材料.生物炭特性包括较大的比表面积,多孔结构,表面富含功能团和矿物质,这使得其具有良好的吸附特性,可以用于去除水体中的污染物<sup>[13]</sup>.目前国内外已有学者采用林业废弃物、农业废弃物和工业有机废弃物等原料制作生物炭对抗生素进行吸附研究,均取得了较好的成效<sup>[14-16]</sup>.

芦苇作为一种多年水生或湿生禾草,在我国分布广泛,且产量丰富.芦苇凋落物每年仅有 15% 被降解,是一种稳定难降解的秸秆<sup>[17]</sup>.凋落物如果得不到及时处理,腐烂的芦苇秸秆会对环境造成二次污染,同时还会影响新生芦苇的生长.据预测分析,截止 2015 年年末,我国污泥的产量将达到 2 600 万 t<sup>[18]</sup>.由于市政污泥含有大量有机质、重金属,病原微生物,处理不当,还会引起二次污染.上述两种生物质产量大,再次利用率低,且容易对环境造成影响.目

前,国内外对于芦苇基和污泥基生物炭作为吸附剂吸附水体中抗生素的研究鲜有报道.本研究采用芦苇秸秆和市政污泥制备生物炭,利用 BET 法计算比表面积,材料表面 SEM 扫描、EDS 元素分析和 FTIR 图谱讨论了生物炭的结构与性质;通过控制 NOR 溶液 pH、吸附时间、吸附温度和 NOR 初始浓度研究了吸附性能;采用动力学方程拟合、吸附等温线拟合以及热力学参数的计算初步讨论了吸附机制.

## 1 材料与方 法

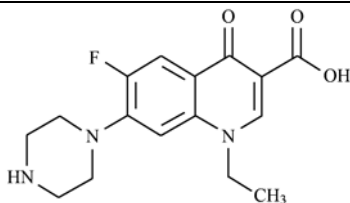
### 1.1 主要试剂与溶液

诺氟沙星标准品购自百灵威科技有限公司(纯度 99.5%),NOR 性质见表 1. NaOH、HCl、CaCl<sub>2</sub>、NaN<sub>3</sub> 均为分析纯.

称取 0.01 g NOR 标准品溶解于含有 0.01 mol·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> (控制吸附平衡过程)和 200.0 mg·L<sup>-1</sup> NaN<sub>3</sub> (抑制微生物活性)、pH = 7 的 1 000 mL 的背景溶液中,得到 10.0 mg·L<sup>-1</sup> 的 NOR 储备液.

表 1 NOR 的性质

Table 1 Characteristics of NOR

分子式	CAS 序号	相对分子质量	酸解离常数	脂水分配系数 (lgP)	结构式
C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	70458-96-7	319.33	pK <sub>a1</sub> = 6.34, pK <sub>a2</sub> = 8.75	0.46	

### 1.2 芦苇生物炭和污泥生物炭的制备

芦苇于秋季采集自兰州市黄河段沿岸,经水洗风干后,用植物粉碎机将秸秆粉碎并过 60 目筛备用.污泥采自兰州市七里河安宁污水处理厂的脱水污泥,将污泥日晒、烘干后用研钵研碎,过 100 目筛.称取一定质量过筛的污泥和芦苇秸秆粉末分别装入一定容量的坩埚中压实、加盖,放入马弗炉在 20℃·min<sup>-1</sup> 的升温速率下达到 500℃,并在此热解温度下保持 6 h,待冷却到室温后取出.制备好的芦苇生物炭和污泥生物炭经研磨过 100 目筛以确保两种材料粒径相同,随后密闭存放于干燥处待用.

### 1.3 污泥生物炭和芦苇生物炭理化性质测定

两种生物炭的表面积的测定采用 BET 法 (Tristar II 3020, Micromeritics Instrument, 美国);利用 SEM (JSM-5600LV, JEOL, 日本) 观察生物炭材料的外部形貌;采用 EDS 能谱分析 (IE250, Oxford

Instrument, 英国) 对生物炭元素及含量进行了分析;通过 FTIR 光谱仪 (NEXUS 670, Thermo Fisher Nicolet, 美国) 分析了两种生物炭表面官能团.

生物炭产率测定:将原料在限氧条件下于马弗炉中以 500℃ 热解形成生物炭,产生的生物炭称重后与原材料重量比为该生物炭的产率;生物炭灰分测定:将样品生物炭在有氧条件下于马弗炉中灼烧,让其中碳完全消失,其残留物称重后与原样品生物炭重量比为该生物炭的灰分含量<sup>[19]</sup>;生物炭 pH 测定:称取 2.5 g 生物炭样品于 50 mL 超纯水中,密闭加热,缓和煮沸 5 min,过滤,弃去初滤液 5 mL, pH 计测定冷却后的余液<sup>[20]</sup>.

### 1.4 NOR 的检测方法

采用紫外分光光度法 (UNICAM UV300, Thermo Spectronic, 美国) 检测 NOR 的含量.取 NOR 储备液,以背景溶液为空白,在 200 ~ 400 nm 波长内扫

描,得到 NOR 的最大吸收波长为 273 nm. 分别精密量取储备液 2.5、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、35.0、40.0、45.0、50.0 mL 至 50.0 mL 容量瓶中,用背景溶液稀释成 0.5~10.0 mg·L<sup>-1</sup> 标准溶液. 以背景溶液为空白,在 273 nm 波长处测其吸光度并绘制标准曲线. 样品溶液中 NOR 的测定时,将样品在离心机中以 4 000 r·min<sup>-1</sup> 离心,过 0.45 μm 的滤膜,取上清液放入比色皿中,以背景溶液为空白,在 273 nm 波长处测其浓度.

## 1.5 吸附实验

### 1.5.1 溶液 pH 的影响

配制 5.0 mg·L<sup>-1</sup> 的 NOR 溶液,准确量取 25.0 mL 放入分别装有 0.1 g 芦苇基和污泥基生物炭的离心管中,溶液 pH 采用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 和 HCl 调节,使溶液的 pH 初始值范围在 2.0~11.0 之间. 将离心管置于恒温振荡器中,于 25℃,190 r·min<sup>-1</sup> 条件下避光振荡 24 h. 取出振荡样离心,过滤,测定溶液 NOR 浓度.

### 1.5.2 动力学吸附

配制质量浓度为 5.0 mg·L<sup>-1</sup> 与 10.0 mg·L<sup>-1</sup> 的 NOR 溶液,采用 0.10 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 和 HCl 调节溶液至适宜 pH. 分别准确移取 25.0 mL 两种浓度抗生素溶液加入分别装有 0.1 g 芦苇基和污泥基生物炭的离心管中,放入恒温振荡器中,在 25℃,190 r·min<sup>-1</sup> 的条件下避光振荡并开始计时. 在 10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、8 h、12 h、24 h、36 h、48 h 取样,离心,过滤,测定 NOR 浓度,做平行样进行对比.

### 1.5.3 等温吸附线

配制质量浓度为 0.5、1.0、2.0、3.0、5.0、6.0、8.0、10.0 mg·L<sup>-1</sup> 的 NOR 溶液,准确移取 25.0 mL 不同浓度 NOR 溶液至分别装有 0.1 g 芦苇基和

污泥基生物炭的离心管中. 在 15、25、35℃ 的温度下恒温避光振荡 24 h 至吸附平衡. 离心,过滤,测定,做平行样进行对比.

## 2 结果与分析

### 2.1 生物炭基本理化性质及表征

芦苇生物炭和污泥生物炭的基本理化性质见表 2. 从中可知,两种生物炭主要由 C、O、Si、Ca 等元素组成,表明生物炭是由有机和无机成分构成,其中 C 为生物炭主要的结构元素,而 Si 与 Ca 则以氧化物形态存在于生物炭中. 原材料方面,芦苇生物质的主要成分为纤维素、半纤维素,在低温阶段可基本被分解. 随着温度升高,生物炭逐渐发育形成空隙结构,微孔增多. 在 500℃ 时,生物炭孔道内的有机物被去除,使孔径增加. 从芦苇的 SEM 扫描图 [图 1(a)] 可看出芦苇生物炭表面具有明显的长条形空隙结构,孔壁较薄,出现微孔结构,这可能是高温破坏生物炭中羰基(C=O)官能团形成的<sup>[21]</sup>. 通过图 1(b)可以观察到,污泥生物炭呈现孔状结构以及不定性层状结构. 污泥含有大量水分、微生物、有机物以及挥发性物质. 在热解过程中,污泥的表面水、水化水、结合水以及易挥发或氧化物逐渐被去除;污泥中有机物质发生解聚反应<sup>[22]</sup>,小分子有机物和微生物基本被分解,大分子有机物进一步分解为有机气体,在高温条件下挥发逸出. 上述组分的去除使得污泥生物炭表面出现孔洞,增加了表面积和孔隙率. 从表 2 可知,芦苇秸秆和污泥在相同热解温度下制得的生物炭在理化性质上存在差异,这与原材料自身性质有关. 芦苇秸秆含有大量碳酸盐,故所得产物具有较强碱性<sup>[23]</sup>;此外芦苇秸秆主要由纤维素等有机类质组成,而污泥一般含有细微泥沙,故两种生物炭的元素所占质量分数不同.

表 2 生物炭基本理化性质

Table 2 Basic physico-chemical property of biochars

样品	产率/%	灰分/%	pH	BET 比表面积 /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	微孔体积 /cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	平均孔径 /nm	主要元素质量分数/%				
							C	O	Si	Ca	K
芦苇	29.96	19.30	9.10	125.04	0.020 00	2.43	77.95	14.6	3.61	0.48	1.56
污泥	66.46	88.07	7.59	7.14	0.000 09	10.67	28.41	40.81	11.63	5.53	1.75

## 2.2 pH 对两种生物炭吸附 NOR 的影响

准确移取 25.0 mL、pH 取值范围在 2.0~11.0 的 NOR 溶液(5.0 mg·L<sup>-1</sup>) 分别至装有 0.1 g 两种生物炭(LW 和 WN)的离心管中,在温度为 25℃,吸附平衡时间为 24 h 时,pH 对两种生物炭的吸附影响如图 2 所示. 从中可知,pH 对生物炭吸附 NOR

有明显的影 响,吸附量随 pH 的增大而减小. 污泥生物炭和芦苇生物炭在不同 pH 条件下对 NOR 的吸附能力变化趋势相似,但芦苇生物炭对 NOR 在不同 pH 条件下的吸附量均大于污泥生物炭. pH 为 2 时,吸附量最大,随后开始大幅下降. pH 在 6~9 之间吸附量下降减缓,当 pH > 9 之后,吸附量再次出

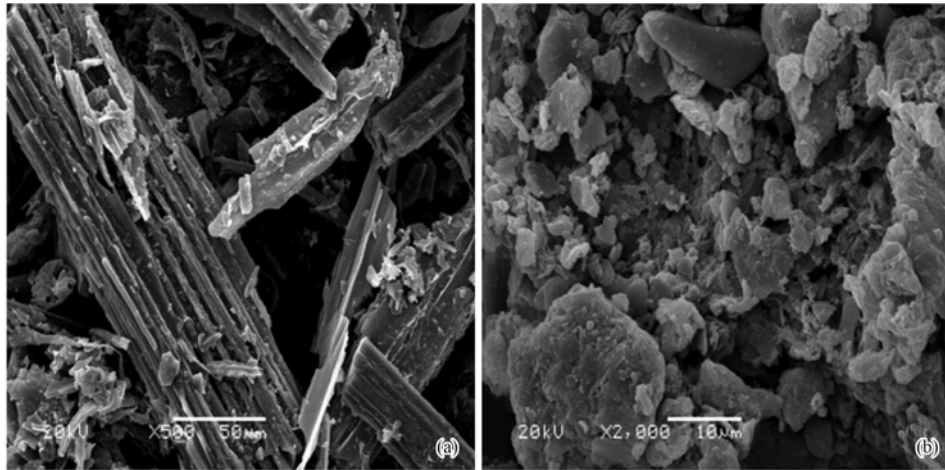


图1 生物炭在 SEM 下的形貌特征

Fig. 1 SEM morphology of biochars

现下降趋势. 由此可知,酸性越强,生物炭对 NOR 的吸附能力越强.

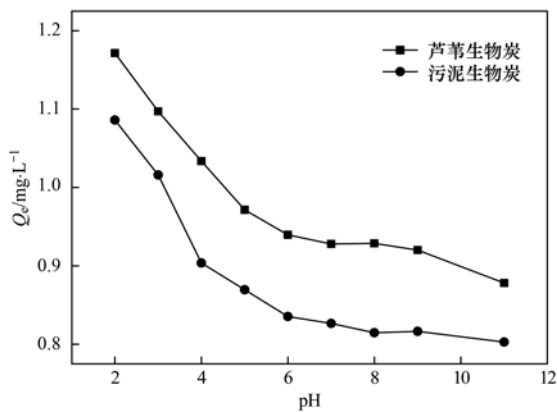


图2 pH 对吸附作用的影响

Fig. 2 Effects of pH value on NOR adsorption

根据 NOR 的理化性质, NOR 具有两个  $pK_a$  值 ( $pK_{a1} = 6.34$ ,  $pK_{a2} = 8.75$ ). 在  $pH \leq 6.34$  时, NOR 主要以阳离子  $NOR^+$  的形态存在,  $pH \geq 6.34$  之后, NOR 主要以两性离子  $NOR^{\pm}$  或者中性  $NOR^0$  形态存在<sup>[4]</sup>. 从图 2 可知, pH 越小, 生物炭对 NOR 的吸附效果越好, 所以 NOR 与生物炭上的吸附可能存在一定的阳离子交换以及氢键作用. 随着 pH 值的增大, 溶液中的  $NOR^-$  越来越多, 碱性条件下甚至基本全部为  $NOR^-$ , 此时吸附过程中的阳离子交换作用和氢键作用减弱, 吸附剂与吸附质间以范德华力、疏水作用、静电作用为主, 吸附能力减弱<sup>[24]</sup>.

### 2.3 平衡时间对生物炭吸附 NOR 的影响

芦苇生物炭和污泥生物炭对 NOR 的吸附量随时间的变化见图 3. 两种生物炭对  $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NOR 溶液 (NOR5 和 NOR10) 的吸

附趋势相近. 生物炭对 NOR 的吸附主要为两个阶段, 在前 12 h 内, 两种生物炭对 NOR 的吸附速率较快, 芦苇生物炭和污泥生物炭对 NOR 的吸附量分别可以达到总吸附量的 70% 和 60% 以上. 随后吸附速率减小, 吸附量缓慢增加, 逐渐趋于平衡. 两种生物炭在 36 h 后吸附量不再明显增加. 由图 3 可见, 芦苇生物炭对 NOR 的吸附量稍大于污泥生物炭. 通过分析两种生物炭的理化性质, 可知芦苇生物炭比表面积和微孔体积远大于污泥生物炭, 且具备明显孔隙结构, 更有利于吸附的进行.

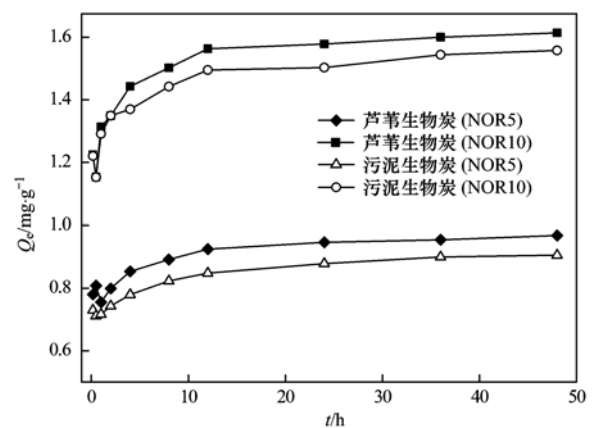


图3 吸附平衡时间对吸附作用的影响

Fig. 3 Effects of adsorption equilibrium time on NOR adsorption

### 2.4 动力学拟合

吸附剂对溶质的吸附是一个复杂的过程, 吸附过程可以分为物理吸附和化学吸附. 本研究分别用准一级、准二级和 Elovich 方程对生物炭的吸附动力学数据进行拟合, 各方程如下.

准一级动力学方程:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1/2.303 \quad (1)$$

准二级动力学方程:

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

Elovich 方程:

$$Q_t = (1/\beta_E) \ln(\alpha_E \beta_E) + (1/\beta_E) \ln(t) \quad (3)$$

式中,  $Q_t$  和  $Q_e$  分别表示的是  $t$  时刻和吸附平衡时生

物炭对 NOR 的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $t$  为吸附时间 ( $\text{min}$ );  $k_1$  为准一级吸附速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ );  $k_2$  为准二级吸附速率常数 [ $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ ];  $\alpha_E$  为初始吸附速率常数 [ $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$ ];  $\beta_E$  为脱附速率常数 ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ ). 拟合结果如图 4 所示, 各方程拟合所得参数计算结果如表 3 所示.

表 3 芦苇生物炭和污泥生物炭对 NOR 的动力学拟合参数

Table 3 Fitting parameters of three kinetic models for adsorption of NOR onto biochars

动力学模型	参数	芦苇生物炭 (NOR5)	芦苇生物炭 (NOR10)	污泥生物炭 (NOR5)	污泥生物炭 (NOR10)
准一级	$k_1/\text{min}^{-1}$	0.000 184	0.000 161	0.000 203	0.000 131
	$R^2$	0.781 9	0.667 8	0.867 9	0.697 3
	$Q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	2.30	1.18	1.96	1.21
准二级	$k_2/\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	0.044 669	0.029 122	0.039 541	0.028 528
	$R^2$	0.999 8	0.999 9	0.999 7	0.999 7
	$Q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.97	1.62	0.91	1.56
Elovich	$\alpha_E/\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$	762 581	8 584	188 093	98 241
	$\beta_E/\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	25.773	11.933	26.110	14.164
	$R^2$	0.869 8	0.928 9	0.897 7	0.928 9

如图 4(a) 所示, 在 NOR 初始质量浓度为  $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (NOR5) 和  $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (NOR10) 时, 吸附数据点部分偏离拟合曲线, 这说明一级动力学方程无法较好地描述 NOR 在生物炭上的吸附行为. 图 4(b) 是对芦苇和污泥两种生物炭吸附 NOR 的准二级动力拟合曲线, 吸附数据与拟合曲线基本重合. 如表 3 所示准二级拟合相关系数  $R^2$  均在 0.999 7 以上, 理论平衡吸附量也与实验平衡吸附量接近. 图 4(c) 为 Elovich 方程对生物炭吸附 NOR 的动力学拟合曲线, 从表 3 可知 Elovich 方程相关系数  $R^2$  均在 0.930 0 以下, 不能很好地描述吸附行为. 由上述分析可知准二级动力学方程能很好地描述生物炭对 NOR 的吸附行为, 这一结论与其他生物炭吸附抗生素的动力学吸附研究一致<sup>[25]</sup>.

准二级动力学方程的  $k_2$  随着起始浓度的增加减小, 说明吸附在较低初始浓度时更容易到达平衡吸附点.

## 2.5 吸附等温线

根据生物炭对不同质量浓度 NOR 的吸附实验, 由平衡质量浓度和吸附量绘制等温吸附曲线, 如图 5 所示. 从中可知, 无论是芦苇生物炭还是污泥生物炭, 在初始阶段, 对 NOR 的吸附量随着平衡质量浓度的增加而增大, 当平衡质量浓度达到一定值之后, 吸附量增加趋势减小, 趋于稳定. 此外, 随着温度的升高, 两种生物炭的吸附量也随之增加, 但吸附等温曲线趋势与低温的保持一致. 等温吸附曲线采用 Langmuir 和 Freundlich 方程进行拟合, 拟合结果如图 5 所示, 相关拟合参数列于表 4.

表 4 芦苇生物炭和污泥生物炭对 NOR 的吸附等温线拟合参数

Table 4 Fitting parameters of isotherm fitting for NOR adsorption onto biochars

样品	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$R^2$	$b/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$R^2$	$K_f/\text{mg}^{1-N} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-N}$	$N$
芦苇生物炭 (288.15K)	0.986 4	0.843	1.86	0.929 0	0.750	0.500
芦苇生物炭 (298.15K)	0.981 6	0.910	1.97	0.917 0	0.832	0.501
芦苇生物炭 (308.15K)	0.970 4	0.998	2.13	0.906 0	0.937	0.508
污泥生物炭 (288.15K)	0.927 1	0.357	1.86	0.860 0	0.463	0.606
污泥生物炭 (298.15K)	0.932 4	0.369	2.06	0.867 5	0.521	0.616
污泥生物炭 (308.15K)	0.951 8	0.444	2.09	0.889 0	0.597	0.595

Langmuir 方程:

$$Q_e = bQ_m \rho_e / (1 + b\rho_e) \quad (3)$$

Freundlich 方程:

$$Q_e = K_f \rho_e^N \quad (4)$$

式中,  $\rho_e$  为吸附平衡时溶液中 NOR 的质量浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $Q_e$  为吸附平衡时的吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $Q_m$  为理论饱和吸附量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $b$  为 Langmuir 方程吸附平衡常数 ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ),  $b$  越大, 吸附亲和力越

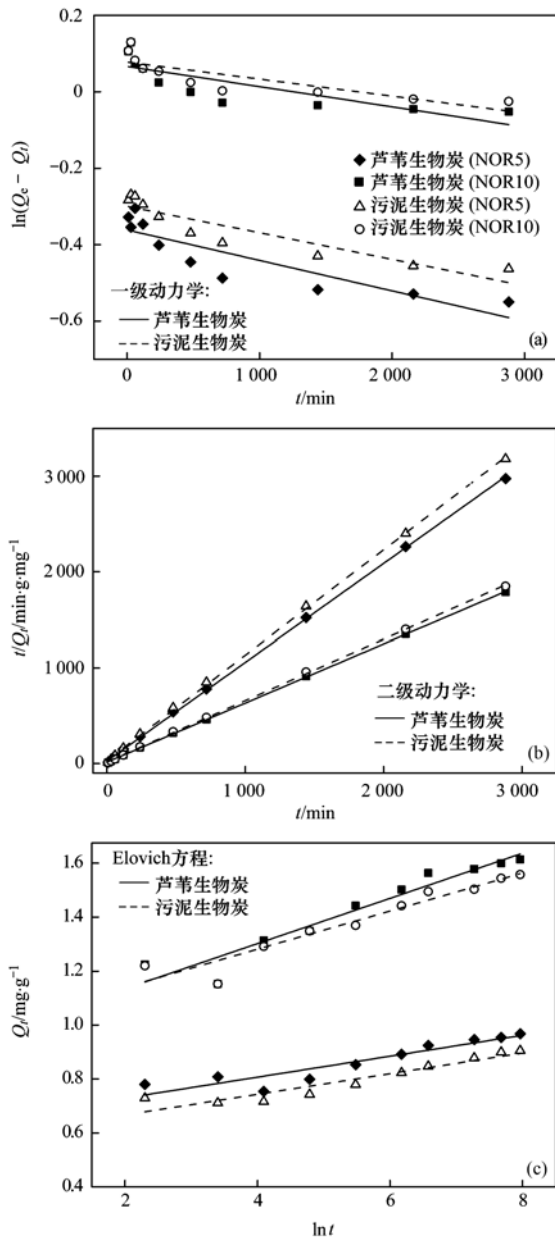


图4 芦苇和污泥生物炭对 NOR 的吸附动力学拟合曲线

Fig. 4 Different kinetic plots for the adsorption of NOR onto biochars

表5 不同温度下生物炭对 NOR 的吸附热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of NOR adsorption onto biochars at various temperatures

样品	$T/K$	$\ln K_c$	$\Delta G/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S/J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$
芦苇生物炭	288.15	0.9321	-2.2333		
	298.15	1.0526	-2.6095	11.663	0.0481
	308.15	1.2471	-3.1954		
污泥生物炭	288.15	0.2099	-0.5029		
	298.15	0.2154	-0.5340	5.3616	0.0202
	308.15	0.3536	-0.9060		

后的红外光谱。从中可知,芦苇和污泥两种生物炭的表面含有相似官能团,且在吸附前后官能团对应的吸收峰存在紫移或红移现象。芦苇生物炭和污泥

大<sup>[26]</sup>;  $K_f$  为 Freundlich 的吸附容量参数 ( $mg^{1-N} \cdot g^{-1} \cdot L^N$ );  $N$  为 Freundlich 指数。由表 4 可知, Langmuir 和 Freundlich 均能较好地拟合芦苇生物炭和污泥生物炭的吸附数据,其中 Langmuir 等温线对两种生物炭的拟合效果更好,  $R^2$  均在 0.9200 以上,表明该吸附过程为单分子层吸附。此外,吸附温度和生物炭对 NOR 的饱和吸附量成正相关,随着温度的升高,芦苇基和污泥基生物炭的饱和吸附量  $Q_m$  也在增大,芦苇生物炭和污泥生物炭在 308.15K 时的饱和吸附量分别为  $2.13 mg \cdot g^{-1}$  和  $2.09 mg \cdot g^{-1}$ 。

通过芦苇生物炭和污泥生物炭在 288.15、298.15、308.15K 下吸附 NOR 的研究,可以计算吸附过程的热力学参数的变化,如吉布斯自由能 ( $\Delta G$ )、焓 ( $\Delta H$ ) 以及熵 ( $\Delta S$ )。计算公式如下<sup>[27]</sup>:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

式中,  $\ln K_c$  是热力学平衡常数,通过  $\ln(Q_e/\rho_e)$  得出。  $\Delta H$  和  $\Delta S$  通过  $\Delta G$  对  $T$  作图后的斜率和截距得出<sup>[28]</sup>。所有热力学参数见表 5。

由表 5 可知,吉布斯自由能 ( $\Delta G$ ) 为负,随着温度的升高  $\Delta G$  减小,表明反应自发进行且升温有利于反应进行。  $\Delta H$  为正,则该吸附过程是吸热的。而  $\Delta H < 40 kJ \cdot mol^{-1}$ ,说明生物炭和 NOR 之间主要为物理吸附,主要以氢键、范德华力或  $\pi-\pi$  电子共轭作用等为主。  $\Delta S$  为正,表明吸附时系统离子混乱度增加,能量升高的过程<sup>[29]</sup>。通过对芦苇生物炭与污泥生物炭吸附热力学参数的对比可知,随温度的升高芦苇生物炭对 NOR 的吸附反应比污泥生物炭的更强烈,吸附过程自发性更强,从而使得在相同实验条件下芦苇生物炭的吸附量大于污泥生物炭的。

## 2.6 生物炭红外光谱分析

图 6 是芦苇生物炭和污泥生物炭吸附 NOR 前

生物炭分别在  $3428 cm^{-1}$  和  $3426 cm^{-1}$  对应的是 O—H 伸缩振动或者羟基氢<sup>[11]</sup>,吸附 NOR 后,吸收峰分别紫移至  $3422 cm^{-1}$  和  $3420 cm^{-1}$ 。芦苇生物炭



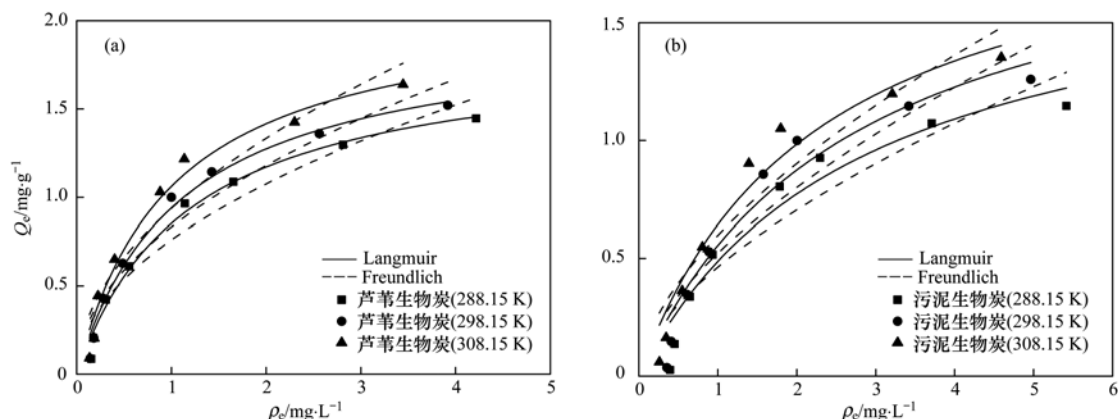


图5 芦苇生物炭和污泥生物炭对 NOR 的吸附等温线

Fig. 5 Isotherm fitting of NOR adsorption onto biochars

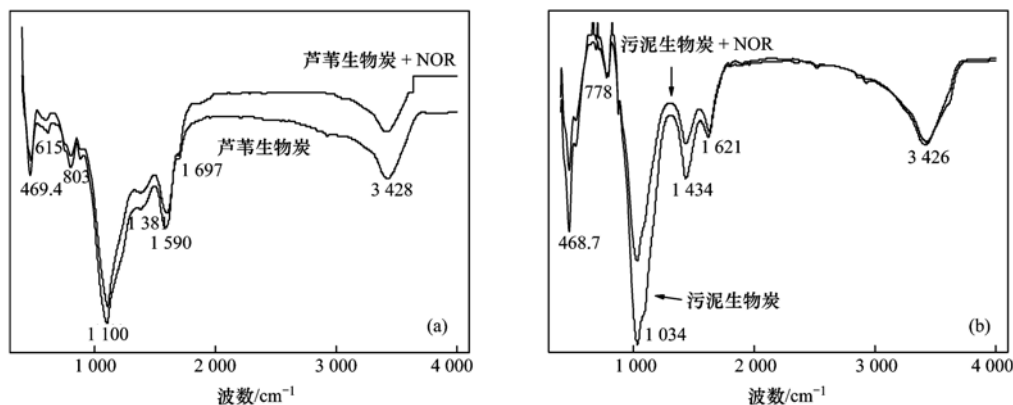


图6 生物炭吸附 NOR 前后红外图谱

Fig. 6 FTIR spectra before and after NOR adsorption by biochars

在 $1100\text{ cm}^{-1}$ , 污泥生物炭在 $1034\text{ cm}^{-1}$ 处对应的是 CO 单键伸缩振动<sup>[13]</sup>, 吸附后分别移动至 $1102\text{ cm}^{-1}$ 和 $1031\text{ cm}^{-1}$ . 芦苇生物炭在 $1381\text{ cm}^{-1}$ , 污泥生物炭在 $1434\text{ cm}^{-1}$ 处存在  $\text{CH}_2$  吸收峰<sup>[28]</sup>. 芦苇生物炭和污泥生物炭分别在 $469\text{ cm}^{-1}$ 和 $469\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰对应的是 O—Si—O 键的弯曲振动<sup>[31]</sup>. 此外, 芦苇生物炭在 $1590\text{ cm}^{-1}$ 和 $1697\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应的是 C=C 和 C=O 的双键伸缩振动<sup>[28]</sup>, 吸附后二者分别紫移至 $1588\text{ cm}^{-1}$ 和 $1695\text{ cm}^{-1}$ . 污泥生物炭在 $1621\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应的是羰基伸缩振动<sup>[32]</sup>, 吸附 NOR 后红移至 $1626\text{ cm}^{-1}$ .

由生物炭的红外光谱可知芦苇生物炭和污泥生物炭表面含有羟基和羧基等含氧官能团. 含氧官能团可以为 NOR 在吸附剂上吸附提供吸附点, 从而使 NOR 与生物炭表面基团形成氢键. 羟基化官能团在 pH 较高时会被电离, 从而影响氢键的形成, 所以这也可以解释 pH 对生物炭吸附 NOR 的影响实验中 pH 增大后, 平衡吸附量较小且基本保持不变的现象. 通过对两种生物炭热力学研究, 吸附主要为物

理吸附, 也表明氢键作用可能对生物炭吸附 NOR 起着重要的作用.

### 3 结论

(1) 芦苇基和污泥基生物炭对 NOR 的吸附分为两阶段, 前 12 h 可分别达到总吸附量的 70% 和 60%, 吸附在 36 h 后可平衡; 芦苇基和污泥基生物炭对 NOR 的饱和吸附量可达  $2.13\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $2.09\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; pH 越小越有利于生物炭对 NOR 的吸附.

(2) 准二级动力学方程能够很好描述芦苇基和污泥基生物炭对 NOR 的吸附行为; Langmuir 模型对芦苇基和污泥基生物炭对 NOR 的吸附具有较高的拟合决定系数, 吸附过程为单分子层吸附.

(3) 反应为自发进行的吸热反应, 吸附过程以物理吸附为主; 生物炭表面具有含氧官能, 为 NOR 在吸附剂上提供吸附点形成氢键, 氢键为生物炭吸附 NOR 的主导作用力.

#### 参考文献:

[1] Chim R, Marceneiro S, Braga M E M, et al. Solubility of

- norfloxacin and ofloxacin in supercritical carbon dioxide [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, **331**: 6-11.
- [ 2 ] 李德荣, 刘鑫荣. 依诺沙星及其与几种新喹诺酮抗菌药比较 [J]. *中国抗生素杂志*, 1992, **17**(2): 126-129.
- [ 3 ] Liu W F, Zhang J, Zhang C L, *et al.* Sorption of norfloxacin by lotus stalk-based activated carbon and iron-doped activated alumina: Mechanisms, isotherms and kinetics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**(2): 431-438.
- [ 4 ] Yang W B, Lu Y P, Zheng F F, *et al.* Adsorption behavior and mechanisms of norfloxacin onto porous resins and carbon nanotube [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **179**: 112-118.
- [ 5 ] 邵萌, 杨桂朋, 张洪海. 水体中氧氟沙星的光化学降解研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(2): 476-480.
- [ 6 ] Balçoğlu I A, Ötör M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(1): 85-95.
- [ 7 ] 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.
- [ 8 ] 王群, 李飞跃, 曹心德, 等. 植物基与固废基生物炭的结构性质差异 [J]. *环境科学与技术*, 2013, **36**(8): 1-5.
- [ 9 ] 郎印海, 刘伟, 王慧. 生物炭对水中五氯酚的吸附性能研究 [J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(8): 2017-2023.
- [ 10 ] Liang B, Lehmann J, Solomon D, *et al.* Black carbon increases cation exchange capacity in soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, **70**(5): 1719-1730.
- [ 11 ] Warnock D D, Lehmann J, Kuyper T W, *et al.* Mycorrhizal responses to biochar in soil-concepts and mechanisms [J]. *Plant and Soil*, 2007, **300**(1-2): 9-20.
- [ 12 ] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物炭的结构特征及其对有机污染物的吸附性能 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(1): 9-19.
- [ 13 ] 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.
- [ 14 ] 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.
- [ 15 ] Rajapaksha A U, Vithanage M, Zhang M, *et al.* Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **166**: 303-308.
- [ 16 ] 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.
- [ 17 ] 陈金海, 李艳丽, 王磊, 等. 两种基于芦苇秸秆还田的改良措施对崇明东滩围垦土壤理化性质和微生物呼吸的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2011, **30**(2): 307-315.
- [ 18 ] 黄小木. “十二五”末我国污泥年产量将超 2600 万吨 [EB/OL]. [http://news.h2o-china.com/html/2011/09/931314840299\\_1.shtml](http://news.h2o-china.com/html/2011/09/931314840299_1.shtml), 2011-09-01.
- [ 19 ] GB/T 12496. 3-1999, 木质活性炭试验方法 灰分含量的测定 [S].
- [ 20 ] GB/T 12496. 7-1999, 木质活性炭试验方法 pH 值的测定 [S].
- [ 21 ] 孟梁, 侯静文, 郭琳, 等. 芦苇生物炭制备及其对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附动力学 [J]. *实验室研究与探索*, 2015, **34**(1): 5-8, 17.
- [ 22 ] 丁文川, 杜勇, 曾晓岚, 等. 富磷污泥生物炭去除水中 Pb(II) 的特性研究 [J]. *环境化学*, 2012, **31**(9): 1375-1380.
- [ 23 ] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(3): 3488-3497.
- [ 24 ] 庞会玲, 杨桂朋, 高先池, 等. pH 及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(1): 129-134.
- [ 25 ] 关连珠, 赵亚平, 张广才, 等. 玉米秸秆生物质炭对外源金霉素的吸持与解吸 [J]. *中国农业科学*, 2012, **45**(24): 5057-5064.
- [ 26 ] 陈再明, 方远, 徐义亮, 等. 水稻秸秆生物炭对重金属 Pb<sup>2+</sup> 的吸附作用及影响因素 [J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(4): 769-776.
- [ 27 ] Kong J J, Yue Q Y, Sun S L, *et al.* Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using keratin waste-hide waste: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **241**: 393-400.
- [ 28 ] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(9): 3716-3721.
- [ 29 ] 鲍晓磊, 强志民, 贲伟伟, 等. 磁性纳米复合材料 CoFeM48 对水中磺胺类抗生素的吸附去除研究 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(2): 401-407.
- [ 30 ] Chen B L, Chen Z M, Lv S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(2): 716-723.
- [ 31 ] 胡晓婧, 藏婷婷, 顾海东, 等. 平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 669-677.
- [ 32 ] 赵兴兴, 于水利, 王哲. 氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 663-668.

## 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 <sub>2.5</sub> 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 <sup>2</sup> 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 <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 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 <sub>2</sub> 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