

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第12期

Vol.37 No.12

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(卷终)

基于数值计算的细颗粒物采样管路传输损失评估 罗李娜,程真,朱雯斐,张强,楼晟荣,乔利平,晏乃强(4457)

南京北郊重金属气溶胶粒子来源分析 秦鑫,张泽锋,李艳伟,沈艳,赵姝慧(4467)

南京青奥会期间不同天气条件下大气气溶胶中水溶性离子的分布特征 师远哲,安俊琳,王红磊,邹嘉南,王俊秀(4475)

苏州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的季节变化及来源分析 王念飞,陈阳,郝庆菊,王欢博,杨复沫,赵晴,薄宇,贺克斌,姚玉刚(4482)

成都西南郊区春季 PM_{2.5} 中元素特征及重金属潜在生态风险评价 杨怀金,杨德容,叶芝祥,张恒德,马学款,汤志亚,毛冬艳(4490)

泉州市大气降尘中稀土元素地球化学特征及来源解析 张棕巍,于瑞莲,胡恭任,胡起超,王晓明(4504)

青奥会期间基于δ¹³C观测的大气 CO₂ 来源解析 徐家平,李旭辉,肖薇,次仁旺姆,温学发,刘寿东,杜雪婷,曹畅(4514)

民航飞机起飞过程气态污染物排放特征分析 韩博,黄佳敏,魏志强(4524)

畜禽养殖场空气中可培养抗生素耐药菌污染特点研究 张兰河,贺雨伟,陈默,高敏,仇天雷,王旭明(4531)

有序介孔材料过滤脱除纳米颗粒物 邢奕,王骢,路培,李子宜,刘应书,于晗(4538)

基于 DOC + CDPF 技术的公交车燃用生物柴油气态物道路排放特性 楼狄明,张允华,谭丕强,胡志远(4545)

亚热带浅水池塘水-气界面甲烷通量特征 龙丽,肖尚斌,张成,张文丽,谢恒,李迎春,雷丹,穆晓辉,张军伟(4552)

浙江汤浦水库浮游植物季节演替及其影响因子分析 马沛明,施练东,张俊芳,胡菊香,赵先富(4560)

太湖典型沉水植物生理指标对水质的响应 高敏,胡维平,邓建才,胡春华(4570)

利用 UV-vis 及 EEMs 对比冬季完全混合下两个不同特征水库溶解性有机物的光学特性 黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,龙圣海,李扬,夏超,从海兵(4577)

三峡前置库汉丰湖试运行年水体水质现状及控制效果评估 杨兵,何丙辉,王德宝(4586)

太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评价 武旭跃,邹华,朱荣,王靖国(4596)

滇池不同湖区沉积物正构烷烃的分布特征及其环境意义 余丽燕,韩秀秀,黄晓虎,吴亚林,杨浩,黄涛,余艳红,黄昌春(4605)

洱海入湖河口湿地干湿季沉积物氮、磷、有机质垂向分布特征及污染风险差异性 王书锦,刘云根,王妍,侯磊,张超(4615)

蠡湖表层沉积物氮矿化过程及其赋存形态变化 赵丽,王书航,姜霞,黄晓峰,陈俊伊(4626)

三峡库区表层沉积物重金属含量时空变化特征及潜在生态风险变化趋势研究 卓海华,孙志伟,谭凌智,吴云丽,兰静(4633)

模拟巢湖流域氯菊酯的迁移转化和生态风险 刘亚莉,王继忠,彭书传,陈天虎(4644)

有机质胶体对卡马西平在多孔介质中迁移影响模拟实验 张思,何江涛,朱晓婧(4651)

无机型城市景观水体表观污染的悬浮颗粒物粒度分布特征:以中国运河苏州段为例 李倩倩,潘杨,贡丹燕,黄勇,夏侯刚(4662)

清水江流域岩石风化特征及其碳汇效应 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,吴永贵(4671)

南方典型农田区浅层地下水污染特征 郭卉,虞敏达,何小松,罗岳平(4680)

水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用 马燕华,苏春利,刘伟江,朱亚鹏,李俊霞(4690)

粗放型绿色屋顶对多环芳烃的控制效果 沈庆然,侯娟,李田(4700)

超滤的预处理工艺对比研究:化学混凝与电絮凝 赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志(4706)

QCM-D 与 AFM 联用解析 EfOM 在 SiO₂ 改性 PVDF 超滤膜表面的吸附机制 姜家良,王磊,黄丹曦,黄松,朱振亚,徐亚伟,李青青(4712)

群体感应淬灭菌的分离及其膜污染控制性能 赵畅,王文昭,徐期勇(4720)

水力负荷对生物沉淀池污染物净化性能的影响特性 王文东,马翠,刘荟,范银萍,刘国旗,张珂(4727)

外加微量 N₂H₄ 下 SBR 中硝化微生物特性 肖芄颖,张代钧,卢培利(4734)

部分半硝化 AGS-SBR 工艺的启动及其种群结构分析 鲁航,信欣,管蕾,邹长武,余静(4741)

典型油田多环芳烃污染对土壤反硝化微生物群落结构的影响 姚炎红,王明霞,左小虎,李振轮,罗锋,周志峰(4750)

生物强化膜生物反应器(MBR)处理邻苯二甲酸二乙酯(DEP)效果及微生物群落结构分析 张可,关允,罗鸿兵,陈伟,陈佳,陈强(4760)

开闭路条件下沉积物微生物燃料电池阳极细菌群落差异解析 吴义诚,邓全鑫,王泽杰,郑越,李岱霖,赵峰(4768)

全氟辛酸(PFOA)厌氧生物可降解性 李飞,陈轶丹,周真明,廖晓斌,马红芳,苑宝玲(4773)

水肥用量对玉米季土壤 CO₂ 排放的综合影响 杨硕欢,张保成,王丽,胡田田(4780)

福建西部山地水土流失区土壤呼吸的空间异质性 姚雄,余坤勇,曾琪,杨玉洁,张今朝,刘健(4789)

基于不确定性分析的土壤-水稻系统镉污染综合风险评估 杨阳,陈卫平,李艳玲,王美娥,彭驰(4800)

北京市不同地区土壤中的球囊霉素荧光特征及其与土壤理化性质的关系 柴立伟,刘梦娇,蒋大林,樊灏,曹晓峰,黄艺(4806)

准东煤炭产业区周边土壤重金属污染与健康风险的空间分布特征 刘芳,塔西甫拉提·特依拜,依力亚斯江·努尔麦麦提,王楠,杨春,夏楠,高宇潇(4815)

河北平原潮土中微生物对氮降解特征 张灿灿,庞会从,高太忠,张静,李晓玉,付胜霞(4830)

砷-非对蜈蚣草根不同碳基团的影响 廖晓勇,龚雪刚,阎秀兰,马旭,吴泽赢(4841)

碱性固体对污泥的调质堆肥影响及产品对土壤的改良潜力 蔡函臻,宁西翠,王权,张增强,任秀娜,李荣华,王美净, Mukesh Kumar Awasthi(4848)

不同热解及来源生物炭对西北黄土吸附敌草隆的影响 孙航,蒋煜峰,石磊平,慕仲锋,展惠英(4857)

南丹矿业活动影响区人群头发中重金属含量特征 田美玲,钟雪梅,夏德尚,伏凤艳,陆素芬,李黎,宋波(4867)

Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) 复合氧化物制备及其除氟性能 汪爱河,周康根,刘行,陈泉州,刘芳(4874)

铁锰复合氧化物/壳聚糖珠:一种环境友好型除磷吸附剂 付军,范芳,李海宁,张高生(4882)

不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属毒性浸出及生物可给性 王春峰,陈冠飞,朱艳臣,姚丹,皇晓晨,王连军(4891)

《环境科学》第37卷(2016年)总目录 (4899)

《环境科学》征稿简则(4466) 《环境科学》征订启事(4699) 信息(4489,4881)

不同热解及来源生物炭对西北黄土吸附敌草隆的影响

孙航¹, 蒋煜峰^{1*}, 石磊平¹, 慕仲锋¹, 展惠英²

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070; 2. 兰州文理学院化工学院, 兰州 730000)

摘要: 以西北黄土为研究对象, 采用批量法研究不同温度下制得的生物炭对西北黄土吸附敌草隆的影响. 结果表明, 敌草隆在添加不同质生物炭黄土上的动力学吸附过程较好地符合准二级吸附动力学模型, 且吸附过程主要分为快吸附(0~8 h)和慢吸附(8~12 h)两个阶段, 在 12 h 左右达到平衡; 热力学较好地符合 Freundlich 等温吸附模型; 添加生物炭的黄土对敌草隆的吸附量随着温度的升高而增大, 且吸附过程中 ΔG^θ 小于 0, ΔH^θ 和 ΔS^θ 大于 0; 不加生物炭的黄土对敌草隆吸附量则随着温度的升高而降低, 且吸附过程中 ΔG^θ 和 ΔH^θ 小于 0, ΔS^θ 大于 0; 在体系温度范围内, E (吸附平均自由能)为 1.29~5.00 kJ·mol⁻¹, 表明无论是否添加生物炭, 黄土对敌草隆的吸附都以物理吸附为主. 其影响因素分析结果显示, 随着生物炭热解温度的升高, 溶液中敌草隆的平衡浓度降低, 平衡吸附量增大; 添加生物炭的黄土对敌草隆吸附量在 0.5~6 mg·L⁻¹ 浓度范围内快速上升, 之后吸附量随初始浓度的升高缓慢增加并逐渐趋于平衡; 溶液 pH 对黄土吸附敌草隆有一定影响, 但影响不大.

关键词: 生物炭; 黄土; 吸附动力学; 吸附热力学; 敌草隆

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)12-4857-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201606171

Adsorption and Influential Factors of Diuron on the Loess Soil by Adding Different Biochar Prepared at Varying Temperatures

SUN Hang¹, JIANG Yu-feng^{1*}, SHI Lei-ping¹, MU Zhong-feng¹, ZHAN Hui-ying²

(1. School of Environmental & Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. School of Chemical Engineering, Lanzhou University of Arts and Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The primary objective of this study was to investigate the effect of biochar, produced from maize and pine needles residue at different temperatures, on the adsorption of diuron onto loess soil. Meanwhile, the effect of the systemic temperature, pH values and the initial concentration of diuron were also investigated for the adsorption of diuron onto losses soil. And Kinetic parameters, such as rate constants, equilibrium adsorption capacities and related correlation coefficients were also calculated and discussed. The results showed that the adsorption of diuron onto loess soil by adding biochar could be described by the pseudo-second-order kinetic model, and followed the intraparticle diffusion model, but diffusion was not only the rate-controlling step. The adsorption process was divided into fast (0-8 h) and slow (8-12 h) adsorption stages, and equilibrium was reached at around 12 h. The adsorption thermodynamics of diuron onto loess soil was nonlinear by nature, and well fitted with the Freundlich isothermal model. Thermodynamic parameter analysis of diuron onto loess soil by adding biochar showed that Gibbs free energy (ΔG^θ) was less than zero, while Enthalpy (ΔS^θ) and Entropy (ΔH^θ) were greater than zero, indicating a spontaneous endothermic adsorption, which increased the degree of disorder during the process. And Thermodynamic parameter analysis of diuron onto loess soil without adding biochar showed that Gibbs free energy (ΔG^θ) and Entropy (ΔH^θ) were less than zero, while Enthalpy (ΔS^θ) was greater than zero. The average adsorption free energy E was in range of 1.29-5.00 kJ·mol⁻¹ when the temperatures increased from 25 to 45°C, indicated that adsorption of diuron onto loess was a physical adsorption. The results also suggested that the influencing factors of diuron had significant effects on the adsorptive behaviors of diuron on loess soil. With increasing pyrolysis temperature of biochar, the equilibrium concentration of diuron in water decreased, while the amount of adsorption on loess soil increased. When the initial concentration of diuron increased from 0.5 mg·L⁻¹ to 6 mg·L⁻¹, the adsorption capacity of diuron onto loess soil by adding biochar showed a rapidly increasing trend. When the initial concentration increased. the adsorption capacity showed a slow increasing trend and gradually tended to be stable. In the pH range of 3 to 10, the adsorption capacity of diuron onto loess soil by adding biochar changed a little.

Key words: biochar; loess soil; adsorption kinetics; adsorption thermodynamics; diuron

农药的使用大大提高了农产品产量, 同时过量农药残留于土壤环境介质中, 土壤成为了农药在环境中迁移转化的重要场所, 部分农药通过各种途径在食物链中得到聚集进而对人类及整个生态环境造成深远的影响^[1]. 敌草隆是一种有机氯农药^[2], 作为除草剂被广泛使用, 其结构稳定, 难以分解, 具

有高毒性, 容易在环境中积累^[3]. 进入人体后, 能

收稿日期: 2016-06-25; 修订日期: 2016-07-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41363008, 21067005, 41272147)

作者简介: 孙航(1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤环境化学, E-mail: sunhang457@163.com

* 通讯联系人, E-mail: jiangyf7712@126.com

够在肝、肾、心脏等组织中富集,并且干扰体内正常分泌系统,对人体健康构成严重威胁^[4]。黄土是我国广泛分布的土壤之一,大多分布在干旱、半干旱的季节性冻土寒旱区^[5]。而寒旱区是生态环境非常脆弱的地区^[6],区域内土质结构疏松,孔隙度大,透水性强,团聚能力差,有机质含量相对较低,土壤质量及其稳定性都易受到环境及人为活动的作用与影响^[7]。因而有机农药较易通过黄土进入到地下水中,对环境造成危害。

生物炭是由生物残体在限氧条件下,经高温慢热解(通常 < 700℃)产生的一类难溶的、稳定的、芳香化的富碳物质^[8-10]。生物炭施入土壤后不仅能为农作物提供营养,提高土壤肥力,改善土壤的理化性质和生物活性,还显著改变土壤中有机污染物的环境行为^[11-13]。有研究显示,生物炭对土壤吸附固定有机污染物的作用与生物炭的来源、结构和性能、土壤性质、有机污染物性质、天然有机质与土壤的相互作用等因素有关^[14-16]。然而目前大多数研究主要关注活性炭纤维或者改性纳米材料对水体中有机污染物的去除^[17],对土壤吸附有机污染物研究存在一定的局限性,有关不同温度下制备的生物炭对黄土吸附有机污染物的研究更是鲜见报道。因此本文以敌草隆(diuron)作为农药类污染物的代表,采用批量法实验,研究了添加不同温度下制备的生物炭的西北黄土对敌草隆吸附性能变化,确定平衡吸附热力学和动力学模型,并对其相关影响因素进行了探讨。通过揭示黄土中添加不同生物炭对敌草隆的吸附机制,以期有效控制和治理土壤环境中农药污染物提供理论参考和科学依据。

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

采用限氧控温碳化法:将玉米秸秆和松针水洗后,在75℃下烘干后粉碎,各称取10 g于密闭坩埚,置于马弗炉中,马弗炉温度缓慢升高至(200、400、600℃),将生物质秸秆粉末碳化6 h,温度缓慢降低到200℃以下,取出碳化物质;用稀盐酸浸泡12 h,去除灰分;再用去离子水洗至中性,于70~80℃过夜烘干,过0.15 mm筛子;玉米秸秆和松针生物炭样品编号分别为MBC-200、MBC-400、MBC-600、PBC-200、PBC-400、PBC-600。同时,采用电镜扫描,孔径测定和红外光谱对所制生物炭进行分析。

1.2 供试土壤

天然黄土取自甘肃兰州农耕田表层0~25 cm土壤,经检测未受敌草隆污染。自然风干后研碎,过0.15 mm筛以备用,土样pH值为7.56,有机质含量为15.77 g·kg⁻¹。

1.3 试剂和仪器

试剂:称取0.050 g敌草隆标准品(纯度不低于99.5%,Aldrich化学试剂公司),溶于甲醇(体积在2%以下)中,配成100 mg·L⁻¹的饱和水溶液^[3];无水甲醇(纯度不低于99.5%,美国TEDIA公司);氯化钙(纯度不低于99.5%,天津市凯信化学工业有限公司)

实验仪器:LC981液相色谱仪(北京温分分析仪器技术开发有限公司);JSM-5600LV低真空扫描电子显微镜(日本JEOL公司);Prestige-21型傅立叶变换红外分光光度计(日本岛津公司);3H-2000PS4孔径分析仪(贝士德仪器科技(北京)有限公司);DZG-303A超纯水系统(普利菲尔科技有限公司);恒温鼓风干燥箱(上海琅环实验设备有限公司);FA104分析电子天平(上海良平仪器有限公司);多功能恒温水浴振荡器(江苏正基仪器有限公司);TDL-40 B型离心机(上海安亭科学仪器厂)。

1.4 敌草隆的检测

敌草隆的检测采用液相色谱仪,实验选取的λ(波长)确定为250 nm。流动相选择甲醇:水(70:30),流速为1.0 mL·min⁻¹;柱温选择30℃;待色谱仪排净气泡,迹线平直后,用滤膜过滤待测液体,用进样针将过滤好的液体吸取80~100 μL,注入色谱仪,测定敌草隆浓度。

1.5 实验方法

1.5.1 吸附动力学实验方法

取4组各9支50 mL离心管,取1组直接加入0.5000 g黄土做为对照,另外3组分别加入0.5000 g土样和0.025 g MBC-200, MBC-400和MBC-600,再依次加入50 mL质量浓度为7 mg·L⁻¹的敌草隆溶液,实验过程中0.01 mol·L⁻¹的CaCl₂溶液作为稀释液,在25℃下恒温振荡(140 r·min⁻¹),控制振荡时间依次为0.5、1、2、4、6、9、12、16、24 h,到达相应振荡时间后,取出样品,4000 r·min⁻¹离心15 min,测定上清液中敌草隆的浓度,确定土样对敌草隆的吸附平衡时间,每个实验平行3组,求均值。按照上述方法做PBC-200、PBC-400和PBC-600的吸附动力学。

1.5.2 吸附热力学实验方法

取 4 组各 7 支 50 mL 离心管, 取 1 组直接加入 0.500 0 g 黄土做为对照, 另外 3 组分别加入 0.500 0 g 土样和 0.025 g MBC-200、MBC-400 和 MBC-600, 再依次加入 50 mL 质量浓度分别为 0、1、2、5、7、10、12 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的敌草隆溶液, 在 25℃ 下 140 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 16 h. 静置 2 h, 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min, 测定上清液中敌草隆的浓度. 实验过程中 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液作为稀释液, 在 35、45℃ 条件下采用同样方法进行等温吸附实验, 每个实验平行 3 组, 求均值. 按照上述方法做 PBC-200、PBC-400 和 PBC-600 的吸附热力学.

1.5.3 溶液初始浓度对敌草隆吸附的影响

取 2 组各 7 支 50 mL 离心管, 每组各称取 7 份 0.500 0 g 供试土样和 0.025 g MBC-400 及 PBC-400 于离心管中, 加入 50 mL 初始浓度为 0.5、1、2、5、7、10、12 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的敌草隆溶液, 25℃ 下 140 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 16 h. 静置 2 h, 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 20 min, 测定上清液中敌草隆浓度, 以上实验均重复 3 次, 同时加入等体积的 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液做空白实验.

1.5.4 pH 值对敌草隆吸附的影响

取 2 组各 8 支 50 mL 离心管, 每组各称取 8 份 0.500 0 g 供试土样和 0.025 g MBC-400 及 PBC-400 于离心管中, 加入 50 mL 初始浓度为 7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 调节溶液 pH 分别为 3.28、3.94、5.08、6.05、7.06、8.10、8.90、9.76, 25℃ 下 140 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒温振荡 16 h. 静置 2 h, 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min, 测定上清液中敌草隆浓度, 以上实验均重复 3 次, 同时加入等体积的 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液做空白实验.

1.6 数据处理

准一级动力学模型、准二级动力学模型以及颗粒内扩散模型常用来表征污染物在颗粒物上的吸附过程^[18-20], 并且根据不同的吸附模型来说明吸附过程属于物理作用还是化学作用. 准一级动力学模型、准二级动力学模型以及颗粒内扩散模型的线性方程分别如式(1)、(2)、(3)所示:

$$1/q_t = 1/q_1 + k_1/(q_1 t) \quad (1)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_2^2 + t/q_2 \quad (2)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (3)$$

式中, t 为吸附时间 (min); q_1 和 q_2 为平衡吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_t 为 t 时的吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 和 k_2 分别为准一级吸附动力学速率常数 (min^{-1}) 和准

二级吸附动力学速率常数 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$]; k_p 为颗粒内扩散速率常数 [$\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$]. 其中, q_1 、 k_2 、 C 由方程(1)、(2)、(3)的截距可得, k_1 、 q_2 、 k_p 由方程(1)、(2)、(3)的斜率可得.

本文采用 Langmuir、Freundlich 及 Dubinin-Radushkevich (D-R) 等温吸附模型^[21-23] 对敌草隆在添加不同生物质炭的西北黄土上的吸附数据进行分析, Langmuir、Freundlich 以及 D-R 方程的线性方程分别如式(4)、(5)、(6)所示:

$$1/q_s = 1/(K_L Q_m c_e) + 1/Q_m \quad (4)$$

$$\lg q_s = \lg K_F + (1/n) \lg c_e \quad (5)$$

$$\ln q_s = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (6)$$

式中, q_s 为黄土对敌草隆的吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); c_e 为敌草隆在液相中的质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); Q_m 为土样中敌草隆的饱和吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 吸附特征常数 ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$); K_F 和 n 为 Freundlich 特征常数; β 为与吸附自由能有关的常数; ε 为 Polanyi 势能, $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/c_e)$, 其中 R 为气体常数. 其中, q_m 、 K_F 由方程(4)、(5)、(6)的截距可得, K_L 、 n 、 β 由方程(4)、(5)、(6)的斜率可得.

利用方程(7)和(8)计算吸附过程的吉布斯自由能变 ΔG^θ , 焓变 ΔH^θ 及熵变 ΔS^θ 等热力学常数^[24, 25].

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K \quad (7)$$

$$\ln K = -\Delta H^\theta/RT + \Delta S^\theta/R \quad (8)$$

式中, R 为理想气体摩尔常数, 8.31 $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; K 是吸附平衡常数; T 是吸附温度, K. 以 $\ln K-1/T$ 作图, 根据直线的斜率和截距分别求得焓变 ΔH^θ 及熵变 ΔS^θ .

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜 (SEM) 分析

图 1 分别为玉米秸秆粉末和松针粉末在 200、400 和 600℃ 下制得的生物炭的 SEM 图. 从中可以看出, 炭化温度为 200℃ 时, 生物炭的孔道结构呈现均匀分布, 自身结构破坏并不严重, 纹孔清晰可见, 纤维壁坚硬、平整. 当温度升高到 400℃ 时, 生物炭表面结构出现变化, 纤维链状架构破坏, 纤维壁蓬松, 过渡孔清晰可见. 当炭化温度超过 400℃, 纤维壁明显破裂, 孔壁坍塌, 片状结构表面产生了许多微孔, 微孔分布不均匀, 孔径大小不规则, 这加剧了表面生物炭的粗糙度. 而在同一温度下 PBC

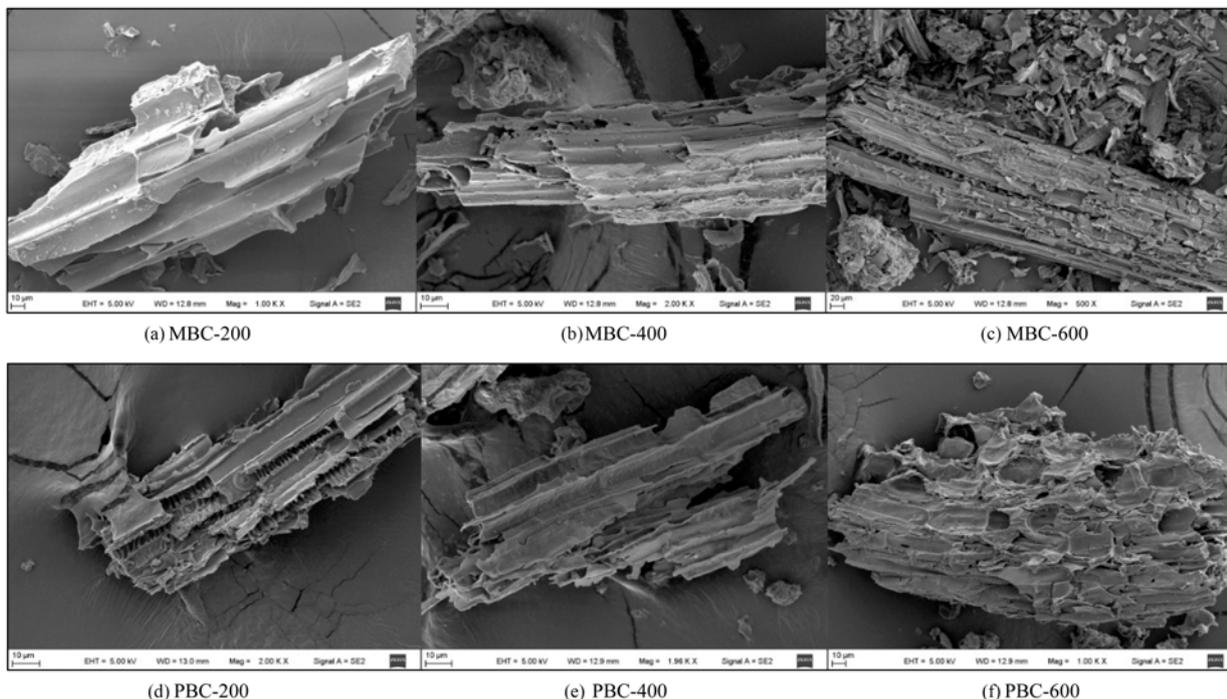


图 1 不同温度下制得的生物炭的扫描电镜 (SEM) 图

Fig. 1 SEM images of biochar samples prepared at varying pyrolytic temperatures

和 MBC 看不出明显差异。可见, 温度是影响生物炭表面性质的关键因素^[26], 生物炭表面微观结构随着制备温度的升高而发生明显改变。

2.2 孔径分析

采用 BJH 法测定玉米秸秆粉末和松针粉末在 200、400 和 600℃ 下制得的生物炭孔径, 以孔径 (d) 为横坐标, 微分孔体积 ($\Delta V/\Delta d$) 为纵坐标做孔径分布, 如图 2 所示。从中可以看出, 所得生物炭孔径大多分布在 2~4 nm 范围内, 在 600℃ 制得的生物炭的孔径小于在 400℃ 和 200℃ 制得的生物炭, 表明随着生物炭热裂解温度的升高, 孔体积增大, 孔径减小。从中还可看出, 在同一温度下制备的生物炭 PBC-400 的孔径小于 MBC-400, 这主要是由于不同来源生物质间结构性能差异而引起的^[27]。

2.3 添加生物炭黄土吸附敌草隆前后的 FTIR 谱图

图 3 为添加 MBC-400 和 PBC-400 的黄土吸附敌草隆前后的红外光谱 (FTIR) 图。从中可以看出添加生物炭黄土吸附敌草隆后其吸收峰大小与吸附前样品的官能团结构和元素组成基本相一致, 主要存在 C=C、C=O 和 C—H 与 O—H 键^[15]。图谱显示添加 MBC-400 和 PBC-400 的黄土吸附敌草隆前后在高频区 $3\ 622\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 421\ \text{cm}^{-1}$ 处出现强度较弱的吸收峰, 为—OH 的伸缩振动引起的; 在 $2\ 922\ \text{cm}^{-1}$ 处发现只有添加 PBC-400 的黄土在吸附敌草隆后出现一个较弱吸收峰, 表明吸附敌草隆后出现了较弱的—CH₂—伸缩振动峰, 这可能是与敌草隆发成离子交换而引入的峰^[28]; 在中频区 $1\ 612\ \text{cm}^{-1}$ 处较强的峰可能是羧基或分子内氢键 $>C=O$ 的吸

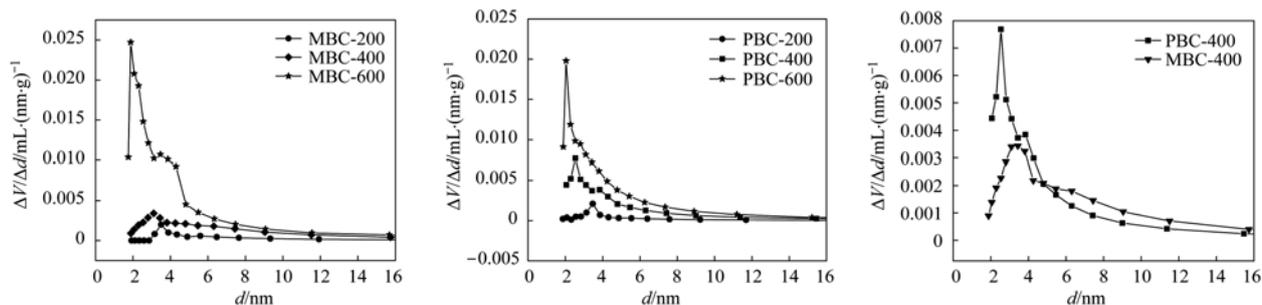
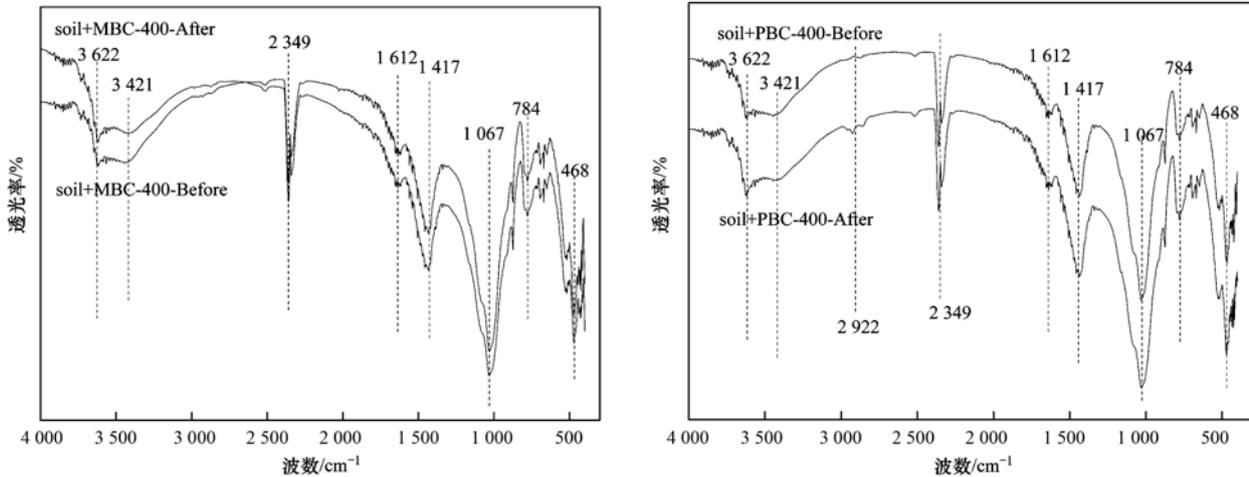


图 2 不同温度下制得的生物炭的孔径分布

Fig. 2 Distribution of pore size of biochar samples prepared at varying pyrolytic temperatures

收带; $1\,417\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰较为显著说明含有烷、烯、甲基等基团^[29]; 在 $1\,067\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—O—C 伸缩振动峰较为明显, 这与样品中醇、碳水化合物有

关^[30]; 在低频区 784 cm^{-1} 、 468 cm^{-1} 附近的吸收峰主要是为黄土中石英的特征吸收双峰和 Si—O—Al (Mg) 键的弯曲振动引起的^[31].



2 349 cm^{-1} 处的强峰为 CO_2 干扰峰

图 3 添加 MBC-400 和 PBC-400 黄土吸附敌草隆前后的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra for the sorption of diuron on loess soil by MBC-400 and PBC-400

2.4 吸附动力学

图 4 为在 25°C 下, 添加不同生物炭的黄土和不添加生物炭的黄土对敌草隆的吸附动力学曲线. 从中可知, 在 $0\sim 8\text{ h}$ 内添加生物炭的黄土对敌草隆的吸附量随着时间的延长而快速增加; 在 $8\sim 12\text{ h}$ 吸附量增加趋势减缓, 呈现慢增长过程; 在 12 h 左右, 吸附量逐渐达到平衡. 研究表明, 多孔吸附剂对有机污染物的吸附含有快反应和慢反应的两个阶段是一个普遍存在的现象, 是由吸附剂表面的活性位点随时间饱和和造成的^[32]. 在吸附初期, 由于生物炭表面的吸附位点较多, 液相与生物炭表面的分子浓度差较大, 敌草隆分子易扩散到生物炭表面被吸附. 随着吸附反应的进行, 吸附点位逐渐饱和, 吸附进入慢速阶段, 吸附速率逐渐平缓, 直至达到平衡^[28].

选用准一级动力学方程、准二级动力学方程及内部扩散方程对敌草隆动力学吸附过程进行线性拟合, 结果见表 1. 从中可以看出, 相比于准一级动力学方程, 准二级动力学方程和内部扩散方程对吸附数据的拟合度更好. 根据颗粒内扩散模型的特点可知^[19, 20], 当 q_t 与 $t^{1/2}$ 进行线性拟合时, 若直线通过原点, 说明颗粒内部扩散以速率控制为主; 若不通过原点, 则吸附过程受其它吸附阶段的共同控制. 从表中颗粒内部扩散模型拟合结果来看, 其呈现一定的线性, 但不经过原点, 说明内部扩散不是

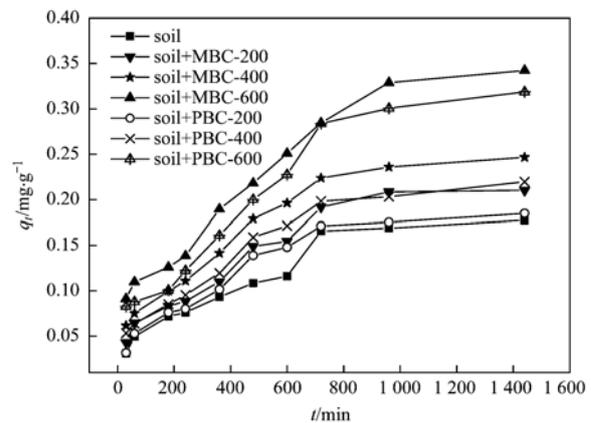


图 4 不同生物炭对敌草隆在黄土中的动力学吸附曲线

Fig. 4 Kinetics curves for the adsorption of diuron on loess soil in the presence of different biochar

控制吸附过程的唯一步骤. 因此, 敌草隆在添加了生物炭黄土的吸附更符合准二级动力学方程, 包含了表面吸附和颗粒内部扩散、外部液膜扩散等所有吸附过程^[18, 19].

2.5 吸附热力学

图 5 为添加 PBC-400 和 MBC-400 的黄土和不加生物炭的黄土在 25 、 35 和 45°C 下对敌草隆的热力学等温吸附曲线. 从中可知, 随着体系温度的升高, 加入 PBC-400 和 MBC-400 的黄土对敌草隆的饱和吸附量增大, 不添加生物炭的黄土对敌草隆的吸附量则随着温度的升高而降低, 表明在黄土中添

加生物炭可以显著提高黄土对敌草隆的饱和吸附量,同时反映了添加生物炭的黄土对敌草隆的吸附为吸热反应,不加生物炭的黄土对敌草隆的吸附为放热反应.

表 1 添加不同生物炭的黄土对敌草隆吸附动力学特征参数

Table 1 Eigenvalue for the kinetic sorption equation of diuron on loess soil affected by different biochar

吸附剂	Pseudo-first-order 模型			Pseudo-second-order 模型			Intraparticle diffusion 模型		
	k_1 /min ⁻¹	q_1 /mg·g ⁻¹	r_1^2	k_2 /g·(mg·min) ⁻¹	q_2 /mg·g ⁻¹	r_2^2	k_p /mg·(g·min ^{1/2}) ⁻¹	C	r^2
soil	107	0.139	0.951	7.41×10^{-3}	0.246	0.962	0.004	0.009	0.937
soil + MBC200	86.5	0.161	0.905	1.32×10^{-2}	0.248	0.947	0.005	0.017	0.940
soil + MBC400	69.0	0.187	0.842	1.34×10^{-2}	0.287	0.959	0.006	0.029	0.944
soil + MBC600	55.5	0.238	0.744	7.88×10^{-2}	0.408	0.931	0.008	0.034	0.925
soil + PBC200	122	0.158	0.958	1.51×10^{-2}	0.223	0.961	0.005	0.013	0.941
soil + PBC400	69.3	0.161	0.832	1.36×10^{-2}	0.258	0.956	0.005	0.022	0.953
soil + PBC600	54.0	0.204	0.662	6.91×10^{-2}	0.391	0.905	0.008	0.018	0.859

分别采用 Langmuir 吸附模型、Freundlich 吸附模型及 D-R 吸附模型将所得数据进行拟合,结果如表 2 所示. 通过比较可以发现 Freundlich 拟合 r^2 值均大于 Langmuir 模型和 D-R 模型,所以添加生物炭的黄土对敌草隆的吸附等温线更符合 Freundlich 等温吸附方程,表明此吸附为非均匀表面的多分子

层吸附过程^[30]. 有研究指出,在吸附过程中,若 E (吸附平均自由能)小于 $8.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,以物理吸附为主;若 $E > 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,则主要表现为化学吸附^[33]. 由表 2 可知,敌草隆在添加生物炭黄土上的 E 在不同温度范围内均小于 $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明其吸附以物理吸附为主.

表 2 敌草隆在添加生物炭黄土中的热力学拟合特征值

Table 2 Eigenvalue of isothermal sorption equation of diuron on loess soil affected by biochar

吸附剂	温度 /°C	Langmuir 模型			Freundlich 模型			D-R 模型			
		Q_m /mg·g ⁻¹	K_L /L·g ⁻¹	r^2	n	K_F	r^2	Q_m /mg·g ⁻¹	$\beta \times 10^{-5}$	r_{D-R}^2	E /kJ·mol ⁻¹
soil	25	0.095	1.11	0.870	4.08	4.82×10^{-2}	0.897	0.086	1×10^{-7}	0.800	2.24
	35	0.071	1.74	0.940	4.48	4.31×10^{-2}	0.965	0.064	1×10^{-7}	0.830	2.24
	45	0.056	3.02	0.838	6.58	4.01×10^{-2}	0.906	0.536	6×10^{-8}	0.721	2.89
soil + MBC200	25	0.307	0.567	0.928	6.34	9.98×10^{-2}	0.984	0.202	2×10^{-7}	0.838	1.58
	35	0.303	0.707	0.913	1.17	1.04×10^{-1}	0.967	0.201	7×10^{-8}	0.773	2.68
	45	0.243	1.42	0.979	0.727	1.13×10^{-1}	0.985	0.223	1×10^{-7}	0.872	2.24
soil + MBC400	25	2.16	0.251	0.901	1.19	1.31×10^{-1}	0.960	0.261	7×10^{-8}	0.756	2.68
	35	1.64	0.279	0.947	1.63	1.35×10^{-1}	0.972	0.235	6×10^{-8}	0.836	2.89
	45	1.04	0.374	0.981	1.61	1.79×10^{-1}	0.981	0.297	8×10^{-8}	0.952	2.50
soil + MBC600	25	0.998	0.563	0.842	3.21	1.66×10^{-1}	0.901	0.417	1×10^{-7}	0.678	2.24
	35	0.753	1.42	0.913	3.07	2.28×10^{-1}	0.933	0.620	5×10^{-8}	0.969	3.16
	45	0.345	2.34	0.988	3.06	3.99×10^{-1}	0.989	0.301	4×10^{-8}	0.956	3.56
soil + PBC200	25	0.237	0.248	0.967	1.67	1.37×10^{-2}	0.992	0.147	3×10^{-7}	0.840	1.29
	35	0.161	0.229	0.899	1.18	1.83×10^{-2}	0.983	0.105	3×10^{-7}	0.702	1.29
	45	0.132	1.33	0.823	2.72	1.91×10^{-2}	0.948	0.133	1×10^{-7}	0.429	2.24
soil + PBC400	25	0.297	0.463	0.961	2.05	1.26×10^{-1}	0.961	0.214	2×10^{-7}	0.855	1.58
	35	0.288	0.769	0.977	2.11	1.67×10^{-1}	0.990	0.325	1×10^{-7}	0.853	2.24
	45	0.285	1.04	0.986	2.18	2.21×10^{-1}	0.994	0.249	9×10^{-8}	0.922	2.36
soil + PBC600	25	0.679	0.305	0.831	3.17	1.84×10^{-1}	0.990	0.594	3×10^{-8}	0.910	4.08
	35	0.666	4.45	0.907	3.37	2.28×10^{-1}	0.909	0.649	3×10^{-8}	0.966	4.08
	45	0.547	9.28	0.946	3.55	3.26×10^{-1}	0.971	0.541	2×10^{-8}	0.877	5.00

2.6 热力学参数

对 $\ln K-1/T$ 做图,根据所做的直线的斜率和截距分别求得焓变 ΔH^θ 和熵变 ΔS^θ ,计算结果见表 3. 从中可以看出,在系统温度 25 ~ 45°C 范围内,不加

生物炭的黄土对敌草隆吸附过程中吉布斯自由能 ΔG^θ 和焓变 ΔH^θ 均小于 0,熵变 ΔS^θ 大于 0,表明黄土对敌草隆的吸附为自发进行的放热过程^[34]; 加入 MBC 和 PBC 的黄土对敌草隆的吸附过程中,

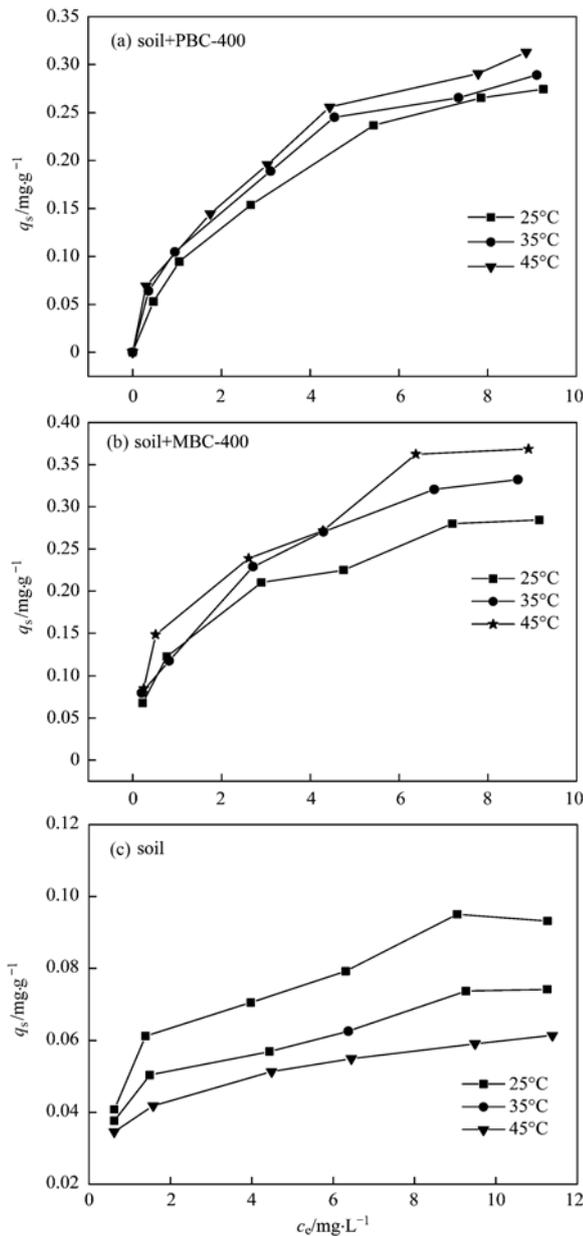


图5 添加 MBC-400 和 PBC-400 的黄土在不同温度下对敌草隆的热力学吸附曲线

Fig. 5 Adsorption curves of diuron on soil in the presence of MBC-400 and PBC-400 at different temperatures

吉布斯自由能 ΔG^0 均小于 0、焓变 ΔH^0 和熵变 ΔS^0 均大于 0, 进一步表明此吸附为自发进行且体系混乱程度增大的吸热过程, 这与吸附热力学结论相一致。

2.7 影响因素

2.7.1 生物炭制备温度对黄土吸附敌草隆的影响

图 6 为在 25°C 下添加不同温度(200、400 和 600°C)制备生物炭的黄土对敌草隆的吸附曲线。从中可知, 添加 MBC-600 和 PBC-600 的黄土对敌草隆的饱和吸附量分别为 0.548 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 0.487

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 不添加生物炭的黄土对敌草隆的饱和吸附量仅为 0.098 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 进一步表明黄土中添加生物炭可显著提高黄土对敌草隆的饱和吸附量。有研究指出, 生物炭对有机污染物的吸附是一般土壤的 400 ~ 2 500 倍; 土壤中添加少量的生物炭可使其对有机污染物的吸附容量大大增强, 当土壤中生物炭添加量超过 0.05% 时, 土壤对有机物的吸附作用主要被生物炭所控制, 大部分有机污染物主要被添加的生物炭所吸收^[35]。

表 3 添加生物炭黄土对敌草隆等温吸附热力学参数值

Table 3 Thermodynamic parameters calculated for the sorption of diuron on loess soil affected by biochar

吸附剂	T /°C	ΔG^0 /kJ·mol ⁻¹	ΔH^0 /kJ·mol ⁻¹	ΔS^0 /J·(K·mol) ⁻¹
soil	25	-9.60	-7.26	7.80
	35	-9.64		
	45	-9.76		
soil + MBC200	25	-11.4	4.87	54.6
	35	-11.8		
	45	-12.5		
soil + MBC400	25	-12.1	12.2	81.1
	35	-12.8		
	45	-13.6		
soil + MBC600	25	-12.4	34.4	157
	35	-13.9		
	45	-15.5		
soil + PBC200	25	-6.58	13.2	66.3
	35	-7.24		
	45	-7.91		
soil + PBC400	25	-12.0	22.1	114.4
	35	-13.1		
	45	-14.3		
soil + PBC400	25	-12.8	22.5	118.5
	35	-14.0		
	45	-15.2		

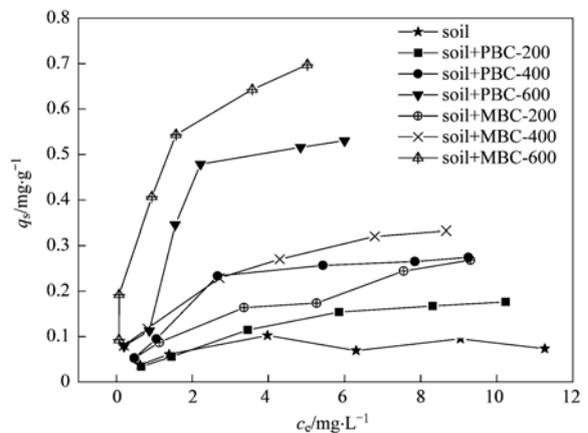


图 6 不同生物炭对敌草隆在黄土中的等温吸附曲线

Fig. 6 Adsorption isotherms curves of diuron onto loess soil in the presence of biochar

从中还可看出,随着生物炭热解温度的升高,溶液中敌草隆的平衡浓度降低,平衡吸附量增大,且添加 MBC 的黄土对敌草隆的饱和吸附量要略大于添加 PBC. 这主要是因为制备温度影响生物炭表面的微观结构,如生物炭 SEM 图所显示,随着生物炭热解温度的升高,生物炭表面的微孔数量增多,其粗糙度增加,导致比表面积增大,吸附位点增多,对有机污染物的吸附能力变强^[36, 37]. 但由于 PBC 的孔径小于 MBC,在溶液中与黄土混合吸附时,黄土中的无机成分更容易对其孔道形成阻塞,在一定程度上阻碍了 PBC 对敌草隆分子的吸附,因此表现为 MBC 对敌草隆的吸附略高于 PBC.

2.7.2 不同初始浓度对黄土吸附敌草隆的影响

由吸附动力学过程可以知道,随着吸附时间的推移,敌草隆在添加生物炭黄土上的吸附量逐渐增高,并最终趋于稳定,但由于敌草隆初始浓度不同,黄土对敌草隆的饱和吸附量也不同. 从图 7 可以看出,不加生物炭的黄土对敌草隆吸附量在敌草隆初始浓度为 $0.5 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,迅速从 $0.0175 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增至 $0.0612 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而添加 MBC-400 和 PBC-400 的黄土对敌草隆吸附量则在 $0.5 \sim 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内迅速上升,之后随着初始浓度的继续增加,吸附量缓慢增大,最终趋于平衡. 表明吸附质的浓度越大,吸附质分子的动力越大,与吸附剂的有效碰撞频率越高,越能克服两相间的传质阻力,其吸附量相应增大^[38]. 可见,初始浓度对黄土吸附敌草隆有着显著影响.

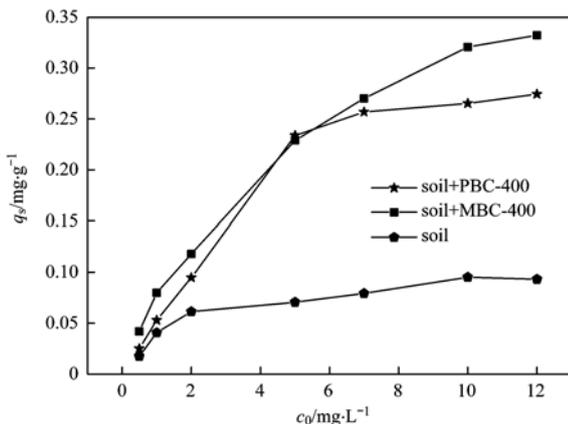


图 7 不同初始浓度对添加生物炭黄土吸附敌草隆的变化曲线
Fig. 7 Effect of different initial concentration on adsorption of diuron on loess soil affected by biochar

2.7.3 溶液 pH 对黄土吸附敌草隆的影响

溶液 pH 对添加 MBC-400 和 PBC-400 的黄土吸附敌草隆的影响如图 8 所示. 从中可以看出,当 pH 小于 5 时,吸附量随 pH 的升高略微增大,当

pH 大于 8 时,吸附量随 pH 的增大而降低,当 pH 在 5~8 范围时,吸附容量呈现凹形,且在 pH 为 6.5 左右吸附量最小. 从图 8 还可看出,添加 PBC-400 的黄土最大吸附量($0.401 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)和最小吸附量($0.373 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)差值为 $0.028 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而添加 MBC-400 的黄土最大吸附量($0.405 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)和最小吸附量($0.392 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)差值仅为 $0.013 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 这说明 pH 对添加生物炭黄土吸附敌草隆有一定的影响,但影响不大. 有研究表明体系 pH 会影响农药分子在溶液中的存在形态和生物炭表面的电荷分布,从而影响黄土中生物炭对敌草隆分子的吸附^[39]. 敌草隆是一种取代脲类除草剂,在中性条件比较稳定,在酸、碱介质中易发生水解,因此,造成酸性和碱性条件下溶液中敌草隆含量较低,在图 7 中反映出酸碱条件下吸附量略高于中性.

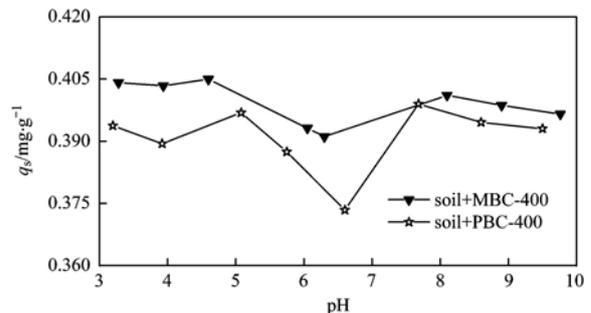


图 8 pH 值对添加生物炭的黄土吸附敌草隆的影响
Fig. 8 Effect of pH values for the adsorption of diuron onto loess soil in the presence of biochar

3 结论

(1) 添加生物炭的黄土对敌草隆吸附在 0~8 h 内快速吸附,在 8~12 h 为慢吸附,在 12 h 左右吸附量逐渐达到平衡. 准二级动力学吸附模型能较好地描述敌草隆在添加生物炭黄土上的动力学吸附过程,包含了表面吸附和颗粒内部扩散、外部液膜扩散等所有吸附过程.

(2) 添加生物炭和不加生物炭的黄土对敌草隆的吸附热力学均较适合 Freundlich 等温吸附模型,为非均匀表面的多分子层吸附过程. 添加生物炭的黄土对敌草隆的吸附饱和量随着体系温度的升高而增大,且 ΔG° 均小于 0、 ΔH° 和 ΔS° 均大于 0,为自发进行且体系混乱度增大的吸热过程;不加生物炭的黄土对敌草隆的饱和吸附量则随着温度的升高而降低,且 ΔG° 和 ΔH° 均小于 0、 ΔS° 大于 0,为自发进行的放热过程.

(3) 在黄土中添加生物炭可显著提高黄土对敌

草隆的饱和吸附量, 并随着生物炭热解温度的升高, 溶液中敌草隆的平衡浓度降低, 平衡吸附量增大, 且添加 MBC 的黄土对敌草隆的饱和吸附量要略大于添加 PBC.

(4) 初始浓度的变化对黄土吸附敌草隆影响较大, 添加 MBC-400 和 PBC-400 的黄土对敌草隆吸附量在 $0.5 \sim 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内迅速上升, 之后吸附量随初始浓度的升高缓慢增加并逐渐趋于平衡; pH 对添加生物炭黄土吸附敌草隆有一定的影响, 但影响不大.

参考文献:

- [1] 张家俊. 土壤中除草剂毒草胺的迁移行为和阿特拉津对水稻幼苗生物毒性的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.
Zhang J J. Mobility of herbicide propachlor in soils and biotoxicity of atrazine to rice seedlings[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012.
- [2] 余向阳, 王冬兰, 母昌立, 等. 生物质炭对敌草隆在土壤中的慢吸附及其对解吸行为的影响[J]. 江苏农业学报, 2011, 27(5): 1011-1015.
Yu X Y, Wang D L, Mu C L, *et al.* Role of biochar in slow sorption and desorption of diuron in soil[J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2011, 27(5): 1011-1015.
- [3] 刘伟富. 敌草隆/菲在土壤和炭质吸附剂上的吸附行为及其生物可利用性研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2011.
Liu W F. Sorption mechanisms of Diuron and Phenanthrene onto soils and carbon adsorbent and study of their bioavailability[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2011.
- [4] 黎冰, 解启来, 廖天, 等. 扎龙湿地表层沉积物有机氯农药的污染特征及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(2): 347-353.
Li B, Xie Q L, Liao T, *et al.* Contamination characteristics and risk evaluation of organochlorine pesticide in surface sediments from Zhalong Wetland, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(2): 347-353.
- [5] 王树伦, 蒋煜峰, 周敏, 等. 天然腐殖酸对柴油在寒旱区黄土上吸附特性的影响[J]. 安全与环境学报, 2012, 12(3): 66-70.
Wang S L, Jiang Y F, Zhou M, *et al.* Influence of the natural humic acid on the adsorption behavior of diesel oil on loess soil [J]. Journal of Safety and Environment, 2012, 12(3): 66-70.
- [6] 高海东. 黄土高原丘陵沟壑区沟道治理工程的生态水文效应研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2013.
Gao H D. Hydro-ecological impact of the gully erosion control works in Loess Hilly-gully Region [J]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [7] 张彩霞, 蒋煜峰, 周敏, 等. 西北黄土对五氯酚钠的吸附及影响因素研究[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(1): 229-234.
Zhang C X, Jiang Y F, Zhou M, *et al.* Study on the adsorption and influential factors of sodium pentachlorophenol on the loess soil in Northwestern China [J]. Journal of Safety and Environment, 2014, 14(1): 229-234.
- [8] 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.
- [9] Anawar H M, Akter F, Solaiman Z M, *et al.* Biochar: an emerging panacea for remediation of soil contaminants from mining, industry and sewage wastes[J]. Pedosphere, 2015, 25(5): 654-665.
- [10] 李力, 刘娅, 陆宇超, 等. 生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(8): 1411-1421.
Li L, Liu Y, Lu Y C, *et al.* Review on environmental effects and applications of Biochar[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(8): 1411-1421.
- [11] Kongthod T, Thanachit S, Anusontpornperm S, *et al.* Effects of biochars and other organic soil amendments on plant nutrient availability in an Ustoxic quartzipsamment [J]. Pedosphere, 2015, 25(5): 790-798.
- [12] 王萌萌, 周启星. 生物炭的土壤环境效应及其机制研究[J]. 环境化学, 2013, 32(5): 768-780.
Wang M M, Zhou Q X. Environmental effects and their mechanisms of biochar applied to soils [J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(5): 768-780.
- [13] Robert K G, Gloy B A, Joseph S, *et al.* Life cycle assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potential [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(2): 35-37.
- [14] Kelly C N, Calderón F C, Acosta-Martínez V, *et al.* Switchgrass Biochar Effects on Plant Biomass and Microbial Dynamics in Two Soils from Different Regions [J]. Pedosphere, 2015, 25(3): 329-342.
- [15] 张峥嵘. 生物炭改良土壤物理性质的初步研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
Zhang Z R. A preliminary study on the effect of biochar on soil physical properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [16] Masulili A, Utomo W H, Syechfani M S. Rice husk biochar for rice based cropping system in acid soil I. The characteristics of rice husk biochar and its influence on the properties of acid sulfate soils and rice growth in West Kalimantan, Indonesia[J]. Journal of Agricultural Science, 2010, 2(1): 39.
- [17] 胡翔豪, 高乃云, 归谈纯, 等. 多壁碳纳米管对水中敌草隆的吸附性能研究[J]. 水处理技术, 2012, 38(11): 25-29.
Hu X H, Gao N Y, Gui T C, *et al.* Performance of multiwalled carbon nanotubes in adsorbing diuron from aqueous solution[J]. Technology of Water Treatment, 2012, 38(11): 25-29.
- [18] Munir K, Yusuf M, Noreen Z, *et al.* Isotherm studies for determination of removal capacity of bi-metal (Ni and Cr) ions by *Aspergillus niger* [J]. Pakistan Journal of Botany, 2010, 42(1): 593-604.
- [19] Chowdhury S, Saha P D. Biosorption kinetics, thermodynamics and isosteric heat of sorption of Cu(II) onto *Tamarindus indica* seed powder[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 88(2): 697-705.
- [20] Ho Y S, McKay G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1998, 76(4): 822-827.
- [21] Shu Y H, Li L S, Zhang Q Y, *et al.* Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for sorption of chlorobenzenes on CTMAB modified bentonite and kaolinite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1-3): 47-53.
- [22] Hameed B H, Mahmoud D K, Ahmad A L. Sorption equilibrium

- and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **158**(2-3): 499-506.
- [23] 孙航, 蒋煜峰, 胡雪菲, 等. 添加生物炭对西北黄土吸附克百威的影响[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(3): 1025-1020.
Sun H, Jiang Y F, Hu X F, *et al.* Study on the adsorption and influential factors of carbofuran on the loess soil by adding biochar prepared at different temperatures [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(3): 1025-1020.
- [24] Özcan A, Özcan A S, Tunali S, *et al.* Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annum*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **124**(1-3): 200-208.
- [25] Xing B S, Pignatello J J. Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter: implications for sorption mechanism [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, **15**(8): 1282-1288.
- [26] 孙红文. 生物炭与环境[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013. 35-36.
Sun H W. *Biochar and environment* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013. 35-36.
- [27] 周桂玉, 窦森, 刘世杰. 生物质炭结构性质及其对土壤有效养分和腐殖质组成的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2011, **30**(10): 2075-2080.
Zhou G Y, Dou S, Liu S J. The structural characteristics of biochar and its effects on soil available nutrients and humus composition[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, **30**(10): 2075-2080.
- [28] 张鹏. 生物炭对西唯因与阿特拉津环境行为的影响[D]. 天津: 南开大学, 2013.
Zhang P. Impacts on environmental behavior of carbaryl and atrazine by biochars[D]. Tianjin: Nankai University, 2013.
- [29] 张琼, 周岩梅, 孙素霞, 等. 农药西维因及敌草隆在草木灰上的吸附行为研究[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(3): 529-534.
Zhang Q, Zhou Y M, Sun S X, *et al.* Sorption characteristics of sevin and diuron on plant ash[J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(3): 529-534.
- [30] 孙素霞. 农药敌草隆在土壤及炭质吸附剂上的吸附机理研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2010.
Sun S X. Sorption Mechanisms of diuron onto soils and carbon adsorbent[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2010.
- [31] 范春辉, 贺磊, 张颖超, 等. 西北旱作农田黄土指纹图谱的光谱学鉴定[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, **33**(6): 1697-1700.
Fan C H, He L, Zhang Y C, *et al.* Spectral Identification of Fingerprint Spectrum of Loess of Arid Farmland in Northwest China[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, **33**(6): 1697-1700.
- [32] 黄华, 王雅雄, 唐景春, 等. 不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对萘的吸附性能[J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1884-1890.
Huang H, Wang Y X, Tang J C, *et al.* Properties of maize stalk biochar produced under different pyrolysis temperatures and its sorption capability to naphthalene[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1884-1890.
- [33] Gul S, Whalen J K, Thomas B W, *et al.* Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: Mechanisms and future directions[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2015, **206**: 46-59.
- [34] 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.
Lang Y H, Liu W, Wang H. Adsorption efficiencies of pentachlorophenol from aqueous solution onto biochars[J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(8): 2017-2023.
- [35] 余向阳. 黑碳对农药在土壤中的吸附/解吸行为及其生物有效性的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2007.
Yu X Y. Effect of black carbon on sorption/desorption behavior and bioavailability of pesticides in soils[J]. Yangling: Northwest A&F University, 2007.
- [36] 石红蕾, 周启星. 生物炭对污染物的土壤环境行为影响研究进展[J]. *生态学杂志*, 2014, **33**(2): 486-494.
Shi H L, Zhou Q X. Research progresses in the effect of biochar on soil-environmental behaviors of pollutants[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2014, **33**(2): 486-494.
- [37] 王林, 徐应明, 梁学峰, 等. 生物炭和鸡粪对镉低积累油菜吸收镉的影响[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(11): 2851-2858.
Wang L, Xu Y M, Liang X F, *et al.* Effects of biochar and chicken manure on cadmium uptake in pakchoi cultivars with low cadmium accumulation [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(11): 2851-2858.
- [38] Liu A A, Huang Z, Deng G H, *et al.* Adsorption of benzonitrile at the air/water interface studied by sum frequency generation spectroscopy[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, **58**(13): 1529-1535.
- [39] 徐建华, 孙亚兵, 冯景伟, 等. 两种形态的活性炭纤维对水中敌草隆吸附性能的对比如[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(1): 144-149.
Xu J H, Sun Y B, Feng J W, *et al.* Comparison of diuron adsorption onto two forms of activated carbon fiber in aqueous solutions [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(1): 144-149.

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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12月15日 第37卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 12 Dec. 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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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