

 方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



**2019**

Vol.40 No.3  
第40卷 第3期

目次

2014~2017北京市气象条件和人为排放变化对空气质量改善的贡献评估.....尹晓梅,李梓铭,熊亚军,乔林,邱雨露,孙兆彬,寇星霞(1011)

利用多元线性回归方法评估气象条件和控制措施对APEC期间北京空气质量的影响.....李颖若,汪君霞,韩婷婷,王焱,何迪,权维俊,马志强(1024)

京津冀郊区站点秋冬季大气PM<sub>2.5</sub>来源解析.....王彤,华阳,许庆成,王书肖(1035)

四川省典型工业行业PM<sub>2.5</sub>成分谱分析.....冯小琼,陈军辉,熊文朋,梅林德,徐雪梅,尹寒梅,范武波,姜涛,钱骏,叶宏(1043)

典型物流城市2016年冬季2次污染过程PM<sub>2.5</sub>污染特征及来源解析.....赵雪艳,杨文,王静,刘盈盈,白雯宇,徐艳萍,王歆华,白志鹏(1052)

沈阳市采暖期与非采暖期空气PM<sub>2.5</sub>污染特征及来源分析.....张显,田莎莎,刘盈盈,赵雪艳,余浩,张辉,陈莉,王歆华(1062)

新乡冬季PM<sub>2.5</sub>中金属元素与水溶性离子年际变化及其来源解析.....闫广轩,雷豪杰,张靖雯,唐明双,张佳羽,曹治国,李云蓓,王跃思,樊静,李虎(1071)

烟台市环境受体PM<sub>2.5</sub>四季污染特征与来源解析.....刘童,王晓军,陈倩,温杰,黄渤,朱红霞,田瑛泽,冯银厂(1082)

常州市冬季PM<sub>2.5</sub>中类腐殖质昼夜特征分析.....顾远,李清,黄雯倩,赵竹子,马帅帅,叶招莲(1091)

西北某电子垃圾拆解厂室内外重金属污染特征及暴露风险.....曹红梅,赵留元,穆熙,李尧捷,毛潇萱,黄韬,马建民,高宏(1101)

京津冀一次污染过程的星地同步动态监测分析.....邱昀,李令军,姜磊,王新辉,赵文慧,张立坤,鹿海峰(1111)

中国城市O<sub>3</sub>浓度时空变化特征及驱动因素.....黄小刚,赵景波,曹军骥,宋永永(1120)

基于卫星和地面观测的2013年以来我国臭氧时空分布及变化特征.....张倩倩,张兴赢(1132)

舟山市臭氧污染分布特征及来源解析.....王俏丽,董敏丽,李素静,吴成志,王刚,陈必新,李伟,高翔,叶荣民(1143)

中国建筑涂料使用VOCs排放因子及排放清单的建立.....高美平,邵霞,聂磊,王海林,安小栓(1152)

异戊二烯和甲苯二次有机硫踪物的臭氧非均相氧化.....黄亚娟,曹罡,朱荣淑,欧阳峰(1163)

兰州市农牧业源氨排放清单及其时空分布特征.....栗世学,郭文凯,何昕,朱玉凡,陈强(1172)

成都次降水稳定氢氧同位素特征及水汽来源分析.....胡月,刘国东,孟玉川,张文江,夏成城(1179)

基于TBL模型的闽江口围垦养虾塘水-大气界面CO<sub>2</sub>扩散通量估算.....张逸飞,杨平,赵光辉,李玲,谭立山,全川(1188)

渤海和北黄海有色溶解有机物(CDOM)的分布特征和季节变化.....刘兆冰,梁文健,秦礼萍,唐建辉(1198)

思林水库荧光溶解性有机质的特征、来源及其转化动力学.....劳心宇,原杰,刘瑜, Khan M. G. Mostofa(1209)

厦门湾海滩微塑料污染特征.....刘启明,梁海涛,锡桂莉,胡欣,葛健(1217)

高分辨率监测下的漓江省里断面生物地球化学特征分析.....王奇岗,肖琼,赵海娟,王健力,郭永丽,张清华(1222)

鲜水河断裂带拉花盆地地下水化学特征及控制因素.....何锦,张幼宽,赵雨晴,韩双宝,刘元晴,张涛(1236)

成都市锦江表层水和沉积物中有机磷酸酯的污染特征.....吴迪,印红玲,李世平,王增武,邓旭,罗怡,罗林(1245)

丹江口库区表层浮游细菌群落组成与PICRUS1功能预测分析.....张菲,田伟,孙峰,陈彦,丁传雨,庞发虎,姚伦广,李玉英,陈兆进(1252)

蓝藻水华对太湖水柱反硝化作用的影响.....刘志迎,许海,詹旭,朱广伟,秦伯强,张运林(1261)

基于微生物生物完整性指数的城市河道生态系统健康评价.....苏瑛,许育新,安文浩,王云龙,何振超,楼颖雯,沈阿林(1270)

生物炭添加对湿地植物菖蒲根系通气组织和根系泌氧的影响.....黄磊,梁根坤,梁岩,罗星,陈玉成(1280)

城市不同材料屋面径流的污染负荷特性.....何湖滨,陈诚,林育青,严晗璐,董建玮,陈求稳(1287)

BiOCl-(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>复合光催化剂制备及其光催化降解污染物机制.....张文海,吉庆华,兰华春,李静(1295)

微米铁复合生物碳源对地下水中1,2-二氯乙烷的高效去除.....吴乃瑾,宋云,魏文侠,王海见,孙仲平(1302)

鸟粪石天然沸石复合材料对水中铅离子的去除.....邓曼君,王学江,成雪君,景焕平,赵建夫(1310)

Ca/Mg负载改性渣渣生物炭对水中磷的吸附特性.....易蔓,李婷婷,李海红,黄巧,杨金娥,陈玉成,杨志敏(1318)

两种生物炭的制备及其对水溶液中四环素去除的影响因素.....程扬,沈启斌,刘子丹,杨小莹,张太平,廖志钟(1328)

静止和水动力扰动状态下铅改性沸石添加对河道底泥砷迁移转化的影响.....俞阳,林建伟,詹艳慧,何思琪,吴小龙,王艳,赵钰颖,林莹,刘鹏茜(1337)

4种磺胺类药物及乙酰化代谢物在污水处理厂的去除及机制.....王大鹏,张烟,颜昌宙(1347)

以膜分离为主的物化法对城市污水中污染因子的去除特性分析.....徐婷,李勇,朱怡嘉,薛梦婷,汤同欢(1353)

进水氨氮浓度对生物除磷颗粒系统的影响.....李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰(1360)

除磷亚硝化颗粒工艺启动及性能恢复.....李海玲,李冬,张杰,刘博(1367)

CAST工艺高温短程硝化的实现及其除磷性能.....马娟,杨蕊春,俞小军,周猛,陈永志(1375)

不同曝气量和好氧时间下SPNDPR系统处理低C/N城市污水的脱氮除磷性能.....袁梦飞,于德爽,巩秀珍,王晓霞,陈光辉,杜世明,甄建园(1382)

ABR除碳-亚硝化耦合厌氧氨氧化处理城市污水.....李田,曹家炜,谢凤莲,沈耀良,吴鹏,宋吟玲(1390)

室温低氨氮基质单级自养脱氮颗粒污泥启动效能与污泥特性.....谢璐琳,王建芳,钱飞跃,张泽宇,沈耀良,齐泽坤(1396)

不同种泥的厌氧氨氧化反应器的启动及动力学特征.....任君怡,陈林艺,李慧春,秦玉洁,姜雁,王桐屿,周少奇(1405)

降温过程中生物膜CANON反应器的运行特征.....付昆明,廖敏辉,周厚田,付巢,姜婍,仇付国,曹秀芳(1412)

IEM-UF同步分离反硝化系统脱氮特性及种群结构分析.....刘子奇,张岩,马翔山,张博康,曹孟京,陈昌明(1419)

温度对硝化杆菌(Nitrobacter)活性动力学影响.....于雪,孙洪伟,李维维,祁国平,马娟,陈永志,吕心涛(1426)

零价铁和微波预处理组合强化污泥厌氧消化.....牛雨彤,刘吉宝,马爽,李亚明,解立平,魏源送,孟晓山(1431)

牛粪堆肥系统环境因子对抗性基因的影响.....彭磊,王科,谷月,王爱杰(1439)

环境因子对土壤微生物呼吸及其温度敏感性变化特征的影响.....张彦军,郭胜利(1446)

三峡库区典型微生物土壤呼吸及其组分对模拟酸雨的反应.....李一凡,王玉杰,王彬,王云琦(1457)

三峡库区柑橘园施肥量对土壤氮淋失及残留量的影响.....王甜,黄志霖,曾立雄,肖文发,宋文梅(1468)

长期施肥下水稻根际和非根际土壤微生物碳源利用特征.....宁赵,程爱武,唐海明,葛体达,邓扬悟,苏以荣,陈香碧(1475)

不同碳负荷梯度下稻田土壤有机碳矿化特征.....童瑶瑶,王季斐,祝贞科,邓扬悟,陈珊,葛体达,袁红朝,吴金水(1483)

桂林市仙喀斯特湿地水位梯度下不同植物群落土壤有机碳及其组分特征.....徐广平,李艳琼,沈育伊,张德楠,孙英杰,张中峰,周龙武,段春燕(1491)

缙云山4种森林植被土壤团聚体有机碳分布特征.....王富华,吕盛,黄容,高明,王子芳,徐畅(1504)

大气污染对居民健康影响研究进展.....秦耀辰,谢志祥,李阳(1512)

《环境科学》征订启事(1042) 《环境科学》征稿简则(1162) 信息(1208, 1235, 1286)

# 两种生物炭的制备及其对水溶液中四环素去除的影响因素

程扬<sup>1</sup>, 沈启斌<sup>1</sup>, 刘子丹<sup>1</sup>, 杨小莹<sup>1</sup>, 张太平<sup>1\*</sup>, 廖志钟<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 广东罗浮山国药股份有限公司, 惠州 516133)

**摘要:** 以中药材三桠苦药渣和玉米秸秆为原料, 分别在 400、600 和 800℃ 下热解制备生物炭, 并研究其对水溶液中四环素的去除及其影响因素. 利用元素分析、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、比表面积分析 (BET)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 等方法对制备的生物炭进行表征; 并探究热解温度、生物炭添加量、初始溶液浓度、吸附时间、溶液 pH、离子强度、环境温度等因素对生物炭去除水溶液中四环素的影响; 通过吸附动力学和等温吸附平衡探究两种原料制备的生物炭对溶液中四环素的吸附行为. 结果表明, 生物炭对四环素的吸附性能随制备温度的升高而增加, 800℃ 制备的三桠苦药渣生物炭 (EIBC800) 具有最佳吸附性能. 生物炭添加量、溶液 pH、离子强度、吸附时间对 800℃ 制备的三桠苦药渣生物炭 (EIBC800) 和玉米秸秆生物炭 (CSBC800) 吸附水溶液中四环素影响较大, 吸附时环境温度对吸附的影响大小依赖于抗生素质量浓度. EIBC800 和 CSBC800 对四环素的吸附行为均符合准二级动力学方程 ( $R^2$  分别为 0.954 0 和 0.835 5), 等温吸附符合 Freundlich 方程 ( $R^2$  分别在 0.899 1 ~ 0.957 9 和 0.973 6 ~ 0.994 6 之间), 主要吸附过程为化学吸附, 且吸附过程均是自发吸热的过程. 通过以两种原料所制备的生物炭吸附性能对比, EIBC800 吸附抗生素的能力比 CSBC800 更强, 说明中药渣在制备生物炭去除水环境中的抗生素具有较好的应用前景.

**关键词:** 三桠苦药渣; 玉米秸秆; 生物炭; 四环素; 水溶液; 影响因素

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)03-1328-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.201807076

## Preparation of Two Kinds of Biochar and the Factors Influencing Tetracycline Removal from Aqueous Solution

CHENG Yang<sup>1</sup>, SHEN Qi-bin<sup>1</sup>, LIU Zi-dan<sup>1</sup>, YANG Xiao-ying<sup>1</sup>, ZHANG Tai-ping<sup>1\*</sup>, LIAO Zhi-zhong<sup>2</sup>

(1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Guangdong Luofushan Sinopharm Co. Ltd., Huizhou 516133, China)

**Abstract:** In this research, Chinese medicine residue of *Evodia lepta* and corn stalks were chosen as raw materials to prepare biochar (EIBC and CSBC) at 400, 600, and 800°C, for the removal of tetracycline from solution. The biochar was characterized by elemental analysis, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The effects of pyrolytic temperature, biochar dosages, initial concentration, adsorption time, solution pH, ionic strength, and ambient temperature on the removal of tetracycline from solutions by biochar were investigated. The adsorption behavior of tetracycline by biochar was investigated using adsorption kinetics and adsorption isotherms. The results showed that the adsorption capacity of biochar for tetracycline was elevated with increase in the pyrolysis temperature. The biochar prepared from Chinese medicine residue *Evodia lepta* at under 800°C (EIBC800) had the best adsorption properties. Biochar dosages, solution pH, ionic strength, and adsorption time had significant effects on the adsorption of tetracycline by EIBC800 and CSBC800. In contrast, the effect of ambient temperature on tetracycline adsorption was a concentration-dependent process. The adsorption kinetics and isotherms of tetracycline onto EIBC800 and CSBC800 were all fitted to pseudo-second order models ( $R^2$  0.954 0 and 0.835 5) and to a Freundlich equation ( $R^2$  between 0.899 1-0.957 9 and 0.973 6-0.994 6), respectively. The adsorption process was mainly controlled by chemical reaction, and the tetracycline adsorption process was spontaneous and endothermic. Compared with the corn-stalk derived biochar, EIBC800 had better adsorption capacity for antibiotics than CSBC800 did, which indicated that Chinese medicine residue derived biochar had wider prospects for application in the treatment of wastewater containing antibiotic residues.

**Key words:** Chinese medicine residue *Evodia lepta*; corn stalks; biochar; tetracycline; aqueous solution; influencing factors

中国是抗生素使用量大国. 据统计, 仅 2013 年中国抗生素全年使用量就为 16.2 万 t, 占全世界用量的一半以上, 其中畜用抗生素占 52%, 用于医疗等人用抗生素占 48%, 是当年英国抗生素使用总量的近 100 倍<sup>[1]</sup>. 然而, 抗生素进入人体或牲畜体内后, 仅有极少一部分能被消化吸收, 大部分以母体化合物的形式通过粪便等排到体外, 此外部分抗生

素的代谢产物可能具有更大的危害, 进而对水体及土壤环境造成污染, 对人体健康构成潜在威胁<sup>[2]</sup>. 因此, 如何通过有效的方式去除环境中残留的抗生

收稿日期: 2018-07-10; 修订日期: 2018-09-03

基金项目: 广东省科技计划项目 (2017A090905043, 2017B090907012)

作者简介: 程扬 (1994 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为生态工程与环境修复, E-mail: chengyang1101@163.com

\* 通信作者, E-mail: lckzhang@scut.edu.cn

素以降低其潜在的环境风险引起了诸多研究人员的关注。

近年来,随着中医药行业的迅猛发展,废弃药渣的产生量也越来越大,传统的直接丢弃、焚烧、填埋等处理方法不仅占用土地,污染环境,还会造成资源的浪费。生物炭是废弃生物质在高温缺氧条件下热解而成的一种富碳产物,具有吸附能力强,环境友好型等特点,可用于土壤改良<sup>[3~5]</sup>,减缓温室气体排放<sup>[6~8]</sup>,碳固定<sup>[9]</sup>,受污染环境的修复<sup>[10,11]</sup>等。因此,利用废弃生物质制备生物炭处理环境问题吸引了许多环境领域研究人员的关注。通常,制备生物炭的原料有农作物秸秆<sup>[5,12]</sup>、园林垃圾<sup>[13]</sup>和畜禽粪便<sup>[14]</sup>等,对于用中药渣作为原材料制备生物炭的相关研究比较少。利用我国中医药行业产生量巨大的中药渣制备生物炭用于环境修复及环境中抗生素的去除,不仅能实现中药渣的资源化利用,还能实现“以废治废”的循环经济思想。因此,本研究中以三桠苦中药渣为原料,通过高温慢速热解技术制备生物炭,并与常见的农业废弃物玉米秸秆制备的生物炭作对比,选取目前畜禽养殖业中使用量最大的抗生素四环素为目标污染物,探究其在用于水体中抗生素去除时的效果和机制,评估其用于制备生物炭去除环境中污染物的应用前景。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验试剂与仪器

试剂:四环素(TC,  $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot xH_2O$ , 相对分子质量为 444.43, CAS 号为 60-54-B)购自阿拉丁(试剂)上海有限公司。 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  为分析纯(CAS 号为 7774-34-7),购自天津市大茂化学试剂厂。HCl、NaOH 均为分析纯,均购自广州化学试剂厂。实验用水均为去离子水。

仪器:真空气氛管式电炉(SK-G06123K,天津中环),恒温振荡箱(QYC-2012,上海新苗),电热鼓风干燥箱(DGG-9140A,上海齐欣),紫外-可见分光光度计(TU-1901,北京普析),多参数水质分析仪(DZS-708-A,上海雷磁)。

### 1.2 生物炭制备及表征

三桠苦药渣(木质)取自广东省惠州市罗浮山国药厂,玉米秸秆(草质)取自广东省惠州市博罗县某生态试验基地。将采集来的生物质原料经水洗、干燥后,用小型高速多功能粉碎机(CS-700,武义海纳)粉碎后过 80 目筛备用。采用高温慢速热解法制备生物炭,即分别称取一定量三桠苦药渣和玉米秸秆于石英舟,放置于管式炉中在  $N_2$  氛围下以  $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  分别升至 400、600、800 $^\circ\text{C}$  后维持 2 h,待

冷却至室温后用去离子水清洗至中性,于 60 $^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 24 h 后过 80 目筛,装于自封袋中备用。

用 CHNS-O 元素分析仪(Vario EL cube,德国 Elementar)测定生物炭的 C、H、N、S 含量,通过差减法计算 O 所占质量分数;用比表面积分析仪(NOVA4200E,广州华裕)测定生物炭的比表面积;用傅里叶红外光谱(FT-IR)测定生物炭的红外光谱(Nexus Por Euro,美国尼高);用 X 射线粉末衍射仪(XRD, CuK $\alpha$ , D8ADVANCE,德国 Bruker)测定生物炭中含有的无机组分;用扫描电子显微镜(MERLIN,德国卡尔蔡司)观察生物炭表面形貌。

### 1.3 实验设计

#### 1.3.1 生物炭去除水溶液中四环素影响因素探究

生物炭制备温度的影响:分别选取 400、600、800 $^\circ\text{C}$  这 3 种温度下制备的玉米秸秆生物炭(CSBC)和三桠苦药渣生物炭(EIBC),将生物炭与四环素溶液按  $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的比例添加到质量浓度  $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的四环素溶液中,于恒温振荡箱中以  $150\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的频率、 $(25 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$  避光振荡 120min,确定最佳制备温度的生物炭进行后续实验。

生物炭添加量的影响:以 1、2、5、10、20  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的生物炭添加量分别将 800 $^\circ\text{C}$  制备的两种生物炭添加到  $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  四环素溶液中,pH 值不调节,在  $(25 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$  条件下以  $150\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的振荡频率避光振荡 120min,确定合适的生物炭添加量用于后续实验。

初始抗生素浓度的影响:设置初始抗生素质量浓度为 20、50、100、150、200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  进行实验,其余条件与生物炭添加量条件一致。

溶液 pH 的影响:用  $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 和  $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 调节溶液初始 pH 值分别为 3.0、5.0、7.0、9.0、11.0,其余条件与初始抗生素浓度条件一致。

离子强度的影响:通过不同浓度的  $CaCl_2$  溶液( $0.00$ 、 $0.05$ 、 $0.10$ 、 $0.20$ 、 $0.50\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )调节溶液离子强度,其余条件与溶液 pH 值条件一致,探究离子强度对生物炭吸附四环素的影响。

#### 1.3.2 吸附动力学

实验在适宜的生物炭添加量、初始抗生素浓度等条件下,设置取样时间为振荡第 10、20、30、60、120、180、300、480、720、1440 min,探究在 25 $^\circ\text{C}$  环境温度条件下两种生物炭对溶液中四环素的吸附过程随时间的变化规律。并用准一级动力学模型和准二级动力学模型对实验数据进行拟合,探究两种生物炭吸附溶液中四环素的动力学行为。

#### 1.3.3 吸附等温线

配制 20、50、100、150、200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  四环素溶

液, 分别将两种生物炭按  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的比例添加到抗生素溶液中, 分别在 25、35、45℃ 条件下进行等温吸附实验, 并用 Langmuir 和 Freundlich 模型对实验数据进行拟合. 以上实验每组均设置 3 个平行, 取平均值.

#### 1.4 分析方法

溶液中剩余四环素含量用紫外-可见分光光度计进行测定<sup>[10, 15]</sup>. 测定方法: 取适量溶液过  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜, 用紫外-可见分光光度计(TU-1901, 北京普析)在 355 nm 处测定溶液中剩余四环素含量.

#### 1.5 数据计算与处理

生物炭对水溶液中四环素的吸附容量( $q$ )和去除率(removal efficiency)计算方法如下:

$$q = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{1000 \times m} \quad (1)$$

$$\text{去除率} = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $q$  为吸附容量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $c_0$  和  $c_e$  分别为初始质量浓度和平衡质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V$  为四环素溶液体积, mL;  $m$  为生物炭添加量, g.

利用准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合两种生物炭对溶液中四环素的吸附动力学过程<sup>[15]</sup>. 准一级动力学模型和准二级动力学模型公式分别如下:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (3)$$

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (4)$$

式中,  $Q_e$  为理论平衡吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $Q_t$  为  $t$  时刻的吸附量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $t$  为吸附时间, min;  $K_1$  为准一级动力学速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $K_2$  为准二级动力学速率常数,  $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ .

利用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合生物炭在四环素溶液中的等温吸附过程<sup>[16]</sup>. Langmuir 模型和 Freundlich 模型公式分别如下:

$$q_e = q_m \cdot c_e / (K_L + c_e) \quad (5)$$

$$q_e = K_F \cdot c_e^{1/n} \quad (6)$$

式中,  $q_e$  为吸附平衡时单位吸附剂吸附的物质质量,  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $q_m$  为单位吸附剂理论饱和和吸附量,

$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $c_e$  为吸附平衡时溶液中被吸附物质的质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_L$  为 Langmuir 吸附常数,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $K_F$  为 Freundlich 吸附常数,  $\text{mg}^{1-\frac{1}{n}} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ , 反映吸附剂吸附能力大小;  $1/n$  为经验常数, 无量纲.

通过对热力学性质的探究来确定两种生物炭对四环素的吸附过程是否自发进行. 热力学参数计算方法如下<sup>[17]</sup>:

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \quad (8)$$

式中,  $\Delta G^\theta$  为吉布斯自由能变,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\theta$  为焓变,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^\theta$  为熵变,  $\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ;  $T$  为反应体系的热力学温度, K;  $R$  为气体常数, 其值为  $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ;  $K_d$  为吸附质在固液两相中的分配系数,  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ .

采用 Office 2013 进行数据处理, 并用 Origin 9.0 绘制图.

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物炭的表征

400、600、800℃ 这 3 种温度下制备的三桠苦药渣生物炭(EIBC)和玉米秸秆生物炭(CSBC)对四环素的吸附结果显示, 相比于 400℃ 和 600℃ 制备的生物炭, 800℃ 制备的三桠苦药渣生物炭(EIBC800)和玉米秸秆生物炭(CSBC800)均对溶液中四环素表现出较优吸附能力. 以下只对 EIBC800 和 CSBC800 进行表征.

#### 2.1.1 元素组成及比表面积

表 1 是两种生物炭的元素组成及比表面积. 可见, 800℃ 制备的三桠苦药渣生物炭(EIBC800)的比表面积为  $409.10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 比同温度下制备的玉米秸秆生物炭(CSBC800)的比表面积( $356.28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )大. (O+N)/C 可代表物质的极性, 该比值越大极性越大<sup>[18]</sup>. EIBC800 的 (O+N)/C 大于 CSBC800 的 (O+N)/C, 说明 EIBC800 的极性高于同温度下的 CSBC800, EIBC800 含有更多的极性基团(—OH 等), 亲水性更强. 这一点通过 EIBC800 的 O/C 高于 CSBC800(0.44 vs. 0.27)也可看出<sup>[19]</sup>.

表 1 两种生物炭的元素组成及比表面积

Table 1 Elemental content and specific surface area of the two kinds of biochar

项目	C/%	H/%	N/%	S/%	O/%	H/C	O/C	(O+N)/C	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
EIBC800	68.36	1.11	1.00	0	29.53	0.016	0.44	0.455	409.10
CSBC800	76.21	1.15	1.90	0	20.74	0.015	0.27	0.30	356.28

#### 2.1.2 SEM

图 1 是 800 摄氏度制备的三桠苦药渣生物炭

(EIBC800)和玉米秸秆生物炭(CSBC800)的微观形貌图. 从中可以看出, EIBC800 有相对规则的孔隙

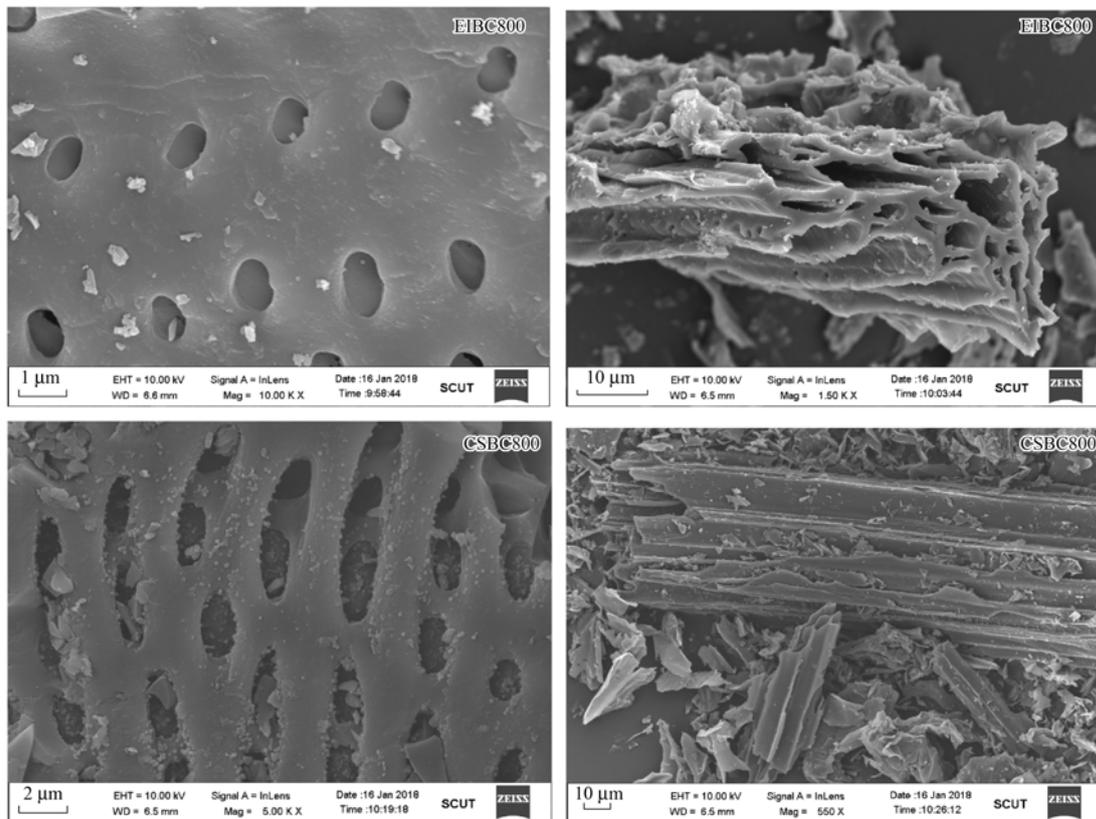


图1 EIBC800 和 CSBC800 的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of EIBC800 and CSBC800

结构, CSBC800 的孔隙结构则相对无序, 但孔径较 EIBC800 更大. 两种生物炭都有较为丰富的多孔结构.

### 2.1.3 FT-IR

红外光谱图可以表征生物炭结构中含有的官能团, 图 2 是 800℃ 制备的三桠苦药渣生物炭 (EIBC800) 和玉米秸秆生物炭 (CSBC800) 的 FT-IR 谱图. 可看出, EIBC800 和 CSBC800 含有某些相似的化学官能团. EIBC800 和 CSBC800 均在 3 430  $\text{cm}^{-1}$  处存在羟基 ( $-\text{OH}$ ) 的伸缩振动峰<sup>[20]</sup>, 在 1 100  $\text{cm}^{-1}$  处存在醚  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  基团伸缩振动峰. 分别在 1 430  $\text{cm}^{-1}$  和 1 580  $\text{cm}^{-1}$  存在  $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动峰<sup>[21, 22]</sup>. 另外, EIBC800 在 876  $\text{cm}^{-1}$  存在  $\text{C}-\text{H}$  面外弯曲振动.

### 2.1.4 XRD

图 3 是两种生物炭 (EIBC800 和 CSBC800) 的 XRD 图谱. 两种生物炭均在  $2\theta$  为  $20^\circ \sim 24^\circ$  出现衍射峰, 为无定形碳. CSBC800 中无尖锐的峰存在, 峰形弥散, 说明 CSBC800 不存在晶体矿物质, 灰分含量低<sup>[23]</sup>. 而 EIBC800 则存在明显的尖峰, 根据与标准 PDF 卡片比对知, EIBC800 中含有  $\text{CaCO}_3$ .

### 2.2 热解温度对吸附的影响

不同温度下制备的生物炭对四环素的吸附情况如图 4 所示. 随生物炭制备温度升高, 两种生物炭

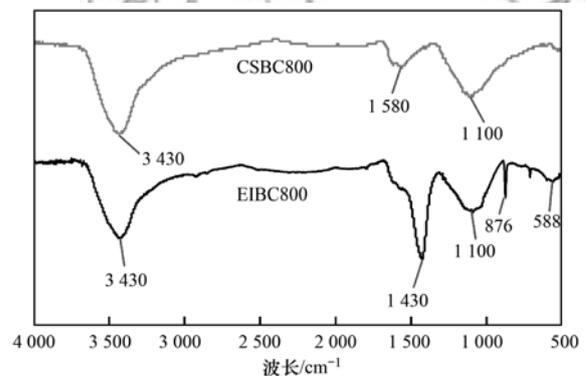


图2 EIBC800 和 CSBC800 的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of EIBC800 and CSBC800

对水溶液中四环素的去除能力均增强, 这一结果与张晗等<sup>[24]</sup>以及 Jia 等<sup>[25]</sup>的研究结果一致. 400℃ 制备的玉米秸秆生物炭对四环素的去除效果要略优于三桠苦药渣生物炭. 800℃ 制备的三桠苦药渣生物炭 (EIBC800) 在 120 min 内对四环素的吸附容量达到 45.19  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 较 400℃ 制备的三桠苦药渣生物炭提升了 13.8 倍. 800℃ 制备的玉米秸秆生物炭 (CSBC800) 在 120 min 内吸附容量达到 12.91  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 较 400℃ 制备的秸秆生物炭提升 2.1 倍. 另外, 对比两种不同原料制备的生物炭, EIBC800 的吸附能力远大于 CSBC800. 综上所述, 原材料和热解温度对生物炭的性质有较大的影响. 800℃ 制

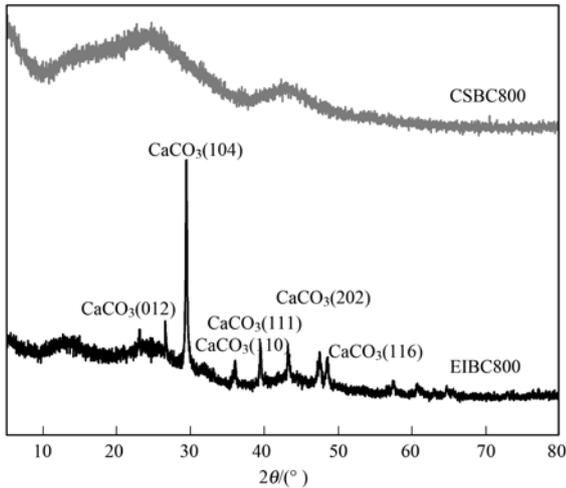


图3 EIBC800和CSBC800的XRD图谱

Fig. 3 XRD spectra of EIBC800 and CSBC800

备的两种生物炭(EIBC800和CSBC800)对溶液中四环素均具有最佳吸附能力,故选取EIBC800和CSBC800进行后续探究。

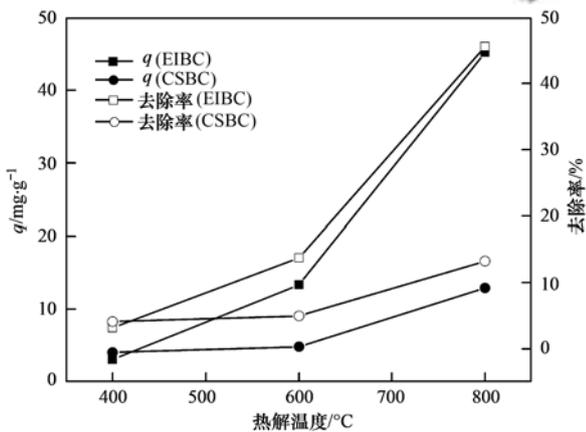


图4 热解温度对EIBC和CSBC吸附四环素的影响

Fig. 4 Effects of pyrolysis temperature on TC adsorption of EIBC and CSBC

### 2.3 生物炭添加量对吸附的影响

图5是不同生物炭添加量情况下溶液中四环素的去除情况。可见,随着生物炭添加量的增加,去除效率逐渐升高。三桠苦药渣生物炭(EIBC800)在添加量为 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除效率已达到97.23%,随后趋于平缓。玉米秸秆生物炭(CSBC800)的添加量从 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大至 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,去除效率逐渐升高。在添加量为 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除率达到68.01%,相比于 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时去除效率增大了462.07%。另外,两种生物炭的吸附容量总体上随添加量增大而呈现下降趋势。说明在2 h内,吸附已经达到饱和。该结果与Tan等<sup>[26]</sup>的研究结果一致。对比两种生物炭(EIBC800和CSBC800),在相同吸附时间及添加量情况下,EIBC800对溶液中四环素的吸附效果优于CSBC800。

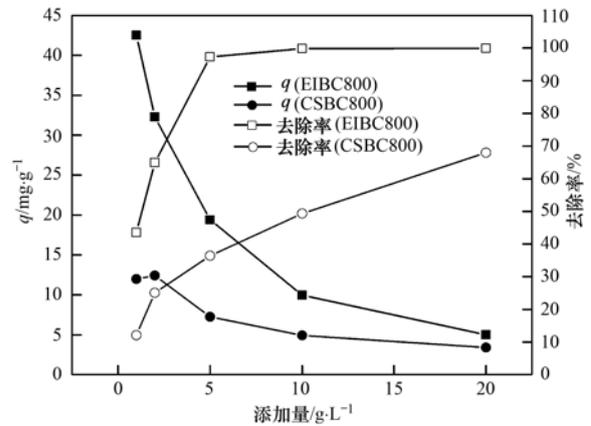


图5 生物炭添加量对EIBC800和CSBC800吸附四环素的影响

Fig. 5 Effects of biochar dosages on TC adsorption of EIBC800 and CSBC800

### 2.4 初始抗生素质量浓度对吸附的影响

图6是两种生物炭(EIBC800和CSBC800)在不同初始抗生素质量浓度下对抗生素的去除效率和吸附容量。随四环素初始质量浓度的增加,两种生物炭对四环素的吸附容量呈现线性增长的趋势,去除效率则逐渐降低。随初始四环素浓度的增加,由于压力梯度引起的驱动力增大,更多的四环素分子向吸附位点移动<sup>[27]</sup>,使得EIBC800和CSBC800的吸附容量随初始四环素浓度增大而增大。对比两种生物炭,EIBC800对四环素的去除效率要明显高于CSBC800,而且吸附容量更大。矿物质的存在会改变生物炭表面电化学性质和离子交换能力<sup>[28]</sup>,进而影响生物炭的吸附能力。Lian等<sup>[29]</sup>也认为内源矿物质的存在会影响生物质的碳化过程和最终产物的物理化学性质。三桠苦药渣中含有的钙类矿物在其碳化过程中产生影响,而且形成的EIBC800比表面积比CSBC800的比表面积大,含有更多极性基团(如—OH),能与四环素分子表面的氨基(—NH<sub>2</sub>)通过氢键等连接<sup>[10]</sup>,这可能是三桠苦药

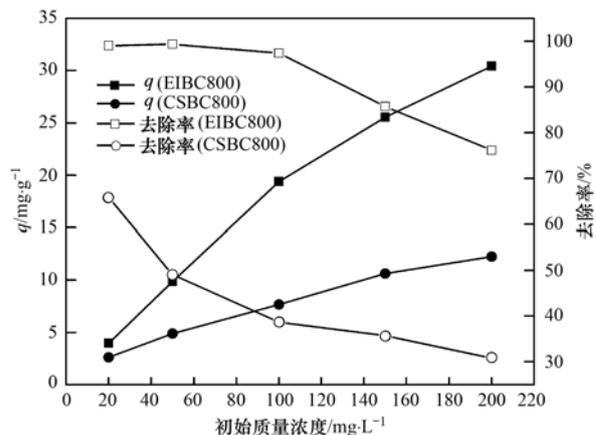


图6 初始质量浓度对EIBC800和CSBC800吸附四环素的影响

Fig. 6 Effects of initial concentration on TC adsorption of EIBC800 and CSBC800

渣生物炭(EIBC800)比玉米秸秆生物炭(CSBC800)吸附能力强的原因。

### 2.5 溶液 pH 值对吸附的影响

溶液 pH 值会影响生物炭表面电荷<sup>[30]</sup>和四环素的存在形态<sup>[31]</sup>及电离度<sup>[32]</sup>,进而影响生物炭对四环素的吸附。四环素是两性分子,可以阳离子( $\text{pH} < 3.3$ )、两性离子( $3.3 < \text{pH} < 7.7$ )以及阴离子( $\text{pH} > 7.7$ )形态存在于溶液中<sup>[33]</sup>。

图 7 是溶液 pH 值在 3.0 ~ 11.0 之间时两种生物炭(EIBC800 和 CSBC800)对溶液中抗生素的吸附情况。从中可见,在 pH 在 3.0 ~ 9.0 之间时两种生物炭对四环素的吸附情况变化不大,说明两种生物炭均能在较宽的 pH 范围内对四环素有好的吸附效果。当溶液 pH 继续增大至 11.0 时,两种生物炭对四环素的吸附均呈现明显的下降趋势。在化学吸附过程中,碱性过强时,生物炭表面上的活性位点会发生钝化,从而使得生物炭的吸附能力下降<sup>[17]</sup>。本实验中,溶液 pH 超过 9.0 时,两种生物炭对四环素的吸附能力快速降低,可能与生物炭表面的活性位点发生了钝化有关。

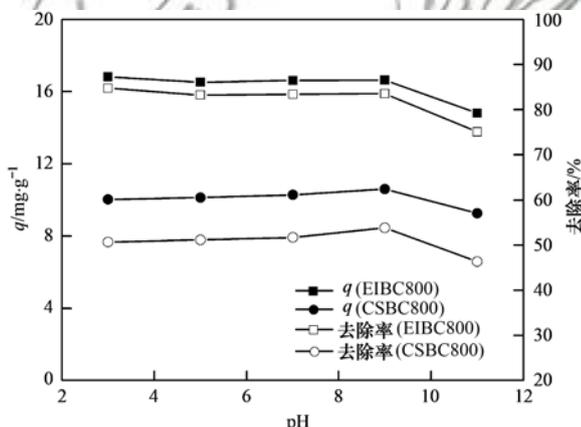


图 7 溶液 pH 对 EIBC800 和 CSBC800 吸附四环素的影响

Fig. 7 Effects of solution pH on TC adsorption of EIBC800 and CSBC800

### 2.6 离子强度对吸附过程的影响

在实际含四环素的废水中可能含有较高浓度的盐,水体中盐分的存在会影响生物炭对四环素的吸附。本研究中采用 Tan 等<sup>[26]</sup>的方法,以不同浓度的氯化钙溶液代表四环素溶液中的离子强度,探究溶液中离子强度对两种生物炭(EIBC800 和 CSBC800)吸附溶液中四环素的影响(图 8)。

可见,溶液中离子强度影响两种生物炭对四环素的吸附,随溶液中  $\text{CaCl}_2$  浓度的增加,两种生物炭对四环素的吸附性能均呈现出降低趋势。当溶液中  $\text{CaCl}_2$  浓度从  $0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, EIBC800 对溶液中四环素的吸附容量从  $18.83$

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  降低到  $16.97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 降低了  $9.89\%$ , CSBC800 对溶液中四环素的吸附容量从  $11.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  降至  $8.83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 降低了  $25.40\%$ 。溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Cl}^{-}$  会存在于生物炭和四环素分子之间,从而减弱了两者间的静电吸引力,并且  $\text{Ca}^{2+}$  可能会占据生物炭表面的活性吸附位点<sup>[34]</sup>,使得随溶液离子强度的增大,两种生物炭对四环素的吸附效果均呈现下降趋势。

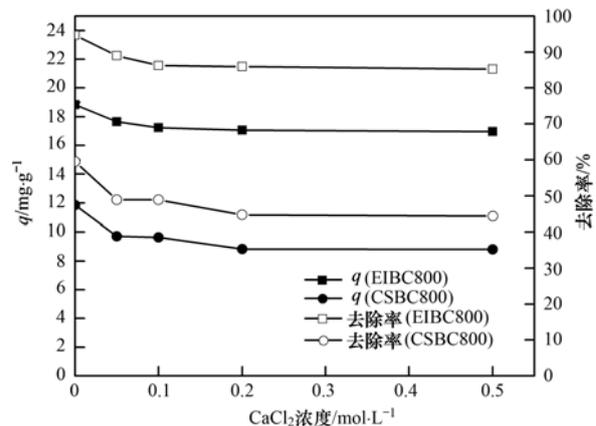


图 8 离子强度对 EIBC800 和 CSBC800 吸附四环素的影响

Fig. 8 Effects of ionic strength on TC adsorption of EIBC800 and CSBC800

### 2.7 吸附动力学

吸附时间对两种生物炭(EIBC800 和 CSBC800)吸附四环素的影响见图 9。两种生物炭对溶液中四环素的吸附量在短时间内(180 min)均随着时间增加迅速而增大,去除率也随之增大。这是由于刚开始时生物炭表面存在大量活性位点<sup>[35]</sup>,四环素被生物炭吸附在活性位点上,随时间推移,活性位点逐渐被占据,生物炭上可与四环素接触的活性位点数降低,吸附速率降低,吸附过程逐渐趋于平衡。在吸附 24 h 后,添加 EIBC800 的四环素溶液中 90% 以上的四

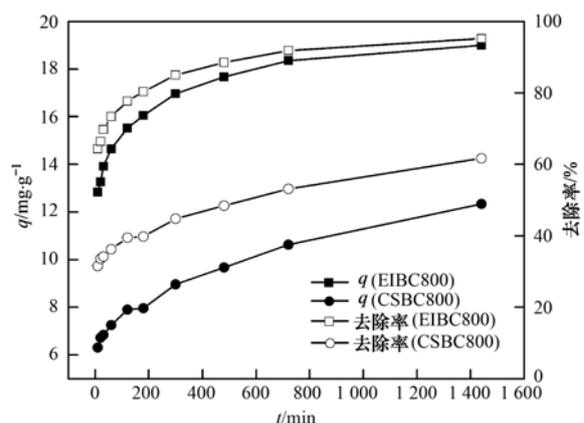


图 9 吸附时间对 EIBC800 和 CSBC800 吸附四环素的影响

Fig. 9 Effects of adsorption time on TC adsorption of EIBC800 and CSBC800

素被吸附在生物炭上,而添加 CSBC800 的四环素溶液中只有 60% 左右被去除,说明同温度下制备的生物炭, EIBC800 要比 CSBC800 的吸附效果更好,吸附容量更大。

利用准一级动力学模型和准二级动力学模型对两种生物炭(EIBC800 和 CSBC800)吸附溶液中四环素的动力学行为进行拟合,拟合结果见表 2. 从中可见,准二级动力学模型对两种生物炭对四环素吸附行为的拟合度( $R^2$ )分别为0.954 0和0.833 5,均大于此条件下准一级动力学方程拟合的  $R^2$  值(分别为0.897 1和0.741 4). 说明两种生物炭对水

溶液中四环素的吸附行为更适合于准二级动力学方程,在吸附过程中控制吸附速率的主要是化学过程<sup>[36]</sup>. 该结果与 Rattanachueskul 等<sup>[15]</sup>以甘蔗渣为原料制备生物炭的研究结果一致. 此外,两种生物炭利用准二级动力学模型拟合时得出的吸附速率差别不大,吸附过程均较快进行,这与四环素本身含有较多的芳环结构有关,生物炭和四环素上的芳环结构可以通过  $\pi$ - $\pi$  作用结合进而去除溶液中的四环素<sup>[37]</sup>. 但 EIBC800 的最大吸附容量比 CSBC800 的相对要高,说明 EIBC800 的吸附性能相对于 CSBC800 要好。

表 2 EIBC800 和 CSBC800 吸附四环素的吸附动力学参数

Table 2 Kinetics parameters for TC adsorption on EIBC800 and CSBC800

生物炭类型	温度/°C	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$K_1/\text{min}^{-1}$	$Q_{e1}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$R^2$	$K_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$Q_{e2}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$R^2$
EIBC800	25	0.111 4	16.58	0.897 1	0.010 9	17.36	0.954 0
CSBC800	25	0.073 6	9.17	0.741 4	0.010 2	9.83	0.835 5

## 2.8 等温吸附平衡

图 10 分别是两种生物炭(EIBC800 和 CSBC800)在环境温度为 25、35、45°C 条件下四环素的吸附过程. 可见,总体上两种生物炭对四环素的吸附能力均随着环境温度的升高而增强. 但在初始抗生素质量浓度较低时(低于  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),环境温度对两种生物炭的吸附能力影响不大,随后随初始抗生素质量浓度增大,两种生物炭对四环素的吸附能力随环境温度升高而增大,说明吸附过程受溶液中抗生素浓度影响,这与 2.4 节所得结果一致。

Langmuir 模型是一种理论模型,描述的是单分

子层吸附, Freundlich 模型是一种经验模型,描述的是多分子层吸附<sup>[38]</sup>. 利用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对两种生物炭的等温吸附过程进行拟合,拟合结果见表 3. 可见, Freundlich 模型对两种生物炭在 25、35、45°C 的等温吸附过程的拟合效果更好( $R^2$  分别在 0.899 1 ~ 0.957 9 和 0.973 6 ~ 0.994 6 之间). 且  $1/n$  越小,吸附越容易进行,从表中可看出两种生物炭的  $1/n$  均小于 0.5,说明吸附过程依赖于抗生素质量浓度<sup>[33]</sup>,这也与前述结果相一致. 且 EIBC800 的  $1/n$  更小,说明吸附容易进行。

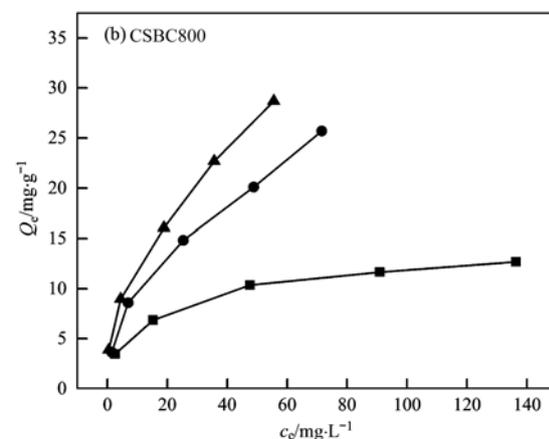
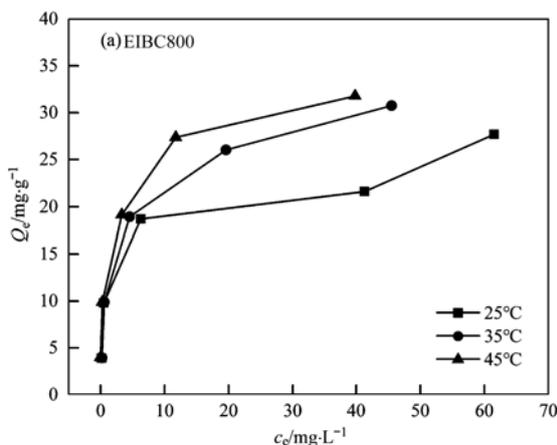


图 10 不同温度下 EIBC800 和 CSBC800 吸附四环素的等温吸附过程

Fig. 10 Equilibrium isotherms process for TC adsorption on EIBC800 and CSBC800 at different temperatures

## 2.9 吸附热力学特征

表 4 是 EIBC800 与 CSBC800 对溶液中四环素吸附的热力学参数. 从中可见,3 种环境温度下 EIBC800 和 CSBC800 的  $\Delta G^0$  均为负值,说明四环素在两种生物炭上的吸附均具有自发性. 且  $\Delta G^0$  的

绝对值随温度升高而增大,说明随环境温度升高,两种生物炭吸附四环素的过程自发趋势增大,升温有利于吸附进行. 焓变  $\Delta H^0 > 0$ ,说明吸附过程是吸热过程,进一步证明升温有利于抗生素的吸附<sup>[39]</sup>. 这与等温吸附过程研究中(图 10)随环境温度升高,

表 3 不同温度下 EIBC800 和 CSBC800 吸附四环素的吸附等温参数

Table 3 Equilibrium isotherm parameters for TC adsorption on EIBC800 and CSBC800 at different temperatures

生物炭类型	温度/℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$K_L/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$R^2$	$K_f/\text{mg}^{1-\frac{1}{n}}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$	$1/n$	$R^2$
EIBC800	25	0.945 1	24.25	0.903 1	10.25	0.231 3	0.899 1
	35	1.742 4	29.59	0.950 0	10.89	0.212 9	0.953 1
	45	1.236 3	30.70	0.887 3	14.61	0.221 5	0.957 9
CSBC800	25	12.070 0	13.30	0.958 6	3.01	0.299 9	0.973 6
	35	25.726 2	32.77	0.946 6	3.07	0.492 6	0.994 6
	45	20.861 3	37.55	0.932 8	4.25	0.471 0	0.994 0

表 4 不同温度下 EIBC800 和 CSBC800 吸附四环素的吸附热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for TC adsorption on EIBC800 and CSBC800 at different temperatures

生物炭类型	温度/K	$\ln K_d$	$\Delta G^\theta$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^\theta$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\theta$ /kJ·(mol·K) <sup>-1</sup>
EIBC800	298	3.684 7	-9.10	32 739.52	0.14
	308	3.730 6	-10.51	32 739.52	0.14
	318	5.051 5	-11.91	32 739.52	0.14
CSBC800	298	1.216 1	-2.87	15 278.76	0.06
	308	1.021 9	-3.48	15 278.76	0.06
	318	1.907 9	-4.08	15 278.76	0.06

EIBC800 和 CSBC800 吸附能力增大相一致. 焓变  $\Delta S^\theta > 0$ , 说明生物炭吸附四环素的过程中, 固液界面间自由能增加, 吸附过程趋于稳定<sup>[38]</sup>.

### 3 结论

(1) 三桠苦药渣生物炭 (EIBC800) 的比表面积 ( $409.10 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) 比同温度下制备的玉米秸秆生物炭 (CSBC800) 的比表面积更大 ( $356.28 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), 且极性更强. 两种生物炭均具有丰富的多孔结构, 相对而言 EIBC800 的孔结构更加规整. EIBC800 和 CSBC800 均含有羟基 ( $-\text{OH}$ )、醚键 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) 以及碳碳双键 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 并且 EIBC800 在  $876 \text{ cm}^{-1}$  存在  $\text{C}-\text{H}$  面外弯曲振动. CSBC800 不存在晶体矿物质, 灰分含量低, 而 EIBC800 中含有  $\text{CaCO}_3$  矿物.

(2) EIBC800 和 CSBC800 对水溶液中四环素的吸附能力明显受生物炭制备温度、添加量、溶液 pH、离子强度、吸附时间等的影响, 受吸附过程中环境温度的影响大小依赖于抗生素质量浓度.

(3) EIBC800 和 CSBC800 可在较宽的 pH 值范围内 (3.0 ~ 9.0) 维持较好的吸附能力. EIBC800 和 CSBC800 对四环素的吸附行为均符合准二级动力学方程 ( $R^2$  分别为 0.954 0 和 0.835 5); 等温吸附过程符合 Freundlich 方程 ( $R^2$  分别在 0.899 1 ~ 0.957 9 和 0.973 6 ~ 0.994 6 之间), 吸附速率主要受化学过程控制. 热力学分析表明两种生物炭对溶液中四环素的吸附是一个自发、吸热的过程.

(4) EIBC800 对水溶液中四环素的吸附性能比 CSBC800 相对较好. 这与其具有更大的比表面积

( $409.10 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和极性更大、表面官能团更丰富以及含有  $\text{CaCO}_3$  等矿物质有关.

### 参考文献:

- [1] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, *et al.* Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(11): 6772-6782.
- [2] Liang Y T, Pei M, Wang D D, *et al.* Improvement of soil ecosystem multifunctionality by dissipating manure-induced antibiotics and resistance genes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(9): 4988-4998.
- [3] Rawal A, Joseph S D, Hook J M, *et al.* Mineral-biochar composites: molecular structure and porosity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(14): 7706-7714.
- [4] Xu H J, Wang X H, Li H, *et al.* Biochar impacts soil microbial community composition and nitrogen cycling in an acidic soil planted with rape [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(16): 9391-9399.
- [5] Hernandez-Soriano M C, Kerré B, Kopittke P M, *et al.* Biochar affects carbon composition and stability in soil: a combined spectroscopy-microscopy study [J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 25127.
- [6] Xu X, Wu Z, Dong Y B, *et al.* Effects of nitrogen and biochar amendment on soil methane concentration profiles and diffusion in a rice-wheat annual rotation system [J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 38688.
- [7] Han X G, Sun X, Wang C, *et al.* Mitigating methane emission from paddy soil with rice-straw biochar amendment under projected climate change [J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 24731.
- [8] Johnson M S, Webster C, Jassal R S, *et al.* Biochar influences on soil  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  fluxes in response to wetting and drying cycles for a forest soil [J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 6780.
- [9] Ravi S, Sharratt B S, Li J R, *et al.* Particulate matter emissions from biochar-amended soils as a potential tradeoff to the negative

- emission potential[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 35984.
- [10] Chen S Q, Chen Y L, Jiang H. Slow pyrolysis magnetization of hydrochar for effective and highly stable removal of tetracycline from aqueous solution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, **56**(11): 3059-3066.
- [11] Shimabuku K K, Paige J M, Luna-Aguero M, *et al.* Simplified modeling of organic contaminant adsorption by activated carbon and biochar in the presence of dissolved organic matter and other competing adsorbates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(17): 10031-10040.
- [12] Khan S, Waqas M, Ding F H, *et al.* The influence of various biochars on the bioaccessibility and bioaccumulation of PAHs and potentially toxic elements to turnips (*Brassica rapa* L.) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **300**: 243-253.
- [13] Shen G Q, Ashworth D J, Gan J, *et al.* Biochar amendment to the soil surface reduces fumigant emissions and enhances soil microorganism recovery [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(3): 1182-1189.
- [14] Qian L B, Chen B L, Hu D F. Effective alleviation of aluminum phytotoxicity by manure-derived biochar [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(6): 2737-2745.
- [15] Rattanachueskul N, Saning A, Kaowphong S, *et al.* Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse *via* hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **226**: 164-172.
- [16] Pezoti O, Cazetta A L, Bedin K C, *et al.* NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: kinetic, isotherm and thermodynamic studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **288**: 778-788.
- [17] Li H Q, Hu J T, Meng Y, *et al.* An investigation into the rapid removal of tetracycline using multilayered graphene-phase biochar derived from waste chicken feather [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **603-604**: 39-48.
- [18] Inyang M, Gao B, Zimmerman A, *et al.* Sorption and cosorption of lead and sulfapyridine on carbon nanotube-modified biochars [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(3): 1868-1876.
- [19] Yang X, Xu G R, Yu H R, *et al.* Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal[J]. *Bioresource Technology*, 2016, **211**: 566-573.
- [20] 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.  
Ding W C, Tian X M, Wang D Y, *et al.* Mechanism of Cr(VI) removal from aqueous solution using biochar promoted by humic acid[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(11): 3847-3853.
- [21] 何文泽, 何乐林, 李文红, 等. 中药渣生物炭对磺胺甲基嘧啶的吸附及机理研究[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(11): 3376-3382.  
He W Z, He L L, Li W H, *et al.* Adsorption of sulfamerazine from water by biochar derived from *Astragalus membranaceus* residue[J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(11): 3376-3382.
- [22] Huang H, Tang J C, Gao K, *et al.* Characterization of KOH modified biochars from different pyrolysis temperatures and enhanced adsorption of antibiotics[J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(24): 14640-14648.
- [23] Keiluweit M, Nico P S, Johnson M G, *et al.* Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(4): 1247-1253.
- [24] 张晗, 林宁, 黄仁龙, 等. 不同生物质制备的生物炭对非的吸附特性研究[J]. *环境工程*, 2016, **34**(10): 166-171.  
Zhang H, Lin N, Huang R L, *et al.* Sorption of phenanthrene on biochars produced from different biomass materials [J]. *Environmental Engineering*, 2016, **34**(10): 166-171.
- [25] Jia M Y, Wang F, Jin X, *et al.* Metal ion-oxytetracycline interactions on maize straw biochar pyrolyzed at different temperatures [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **304**: 934-940.
- [26] Tan X F, Liu S B, Liu Y G, *et al.* One-pot synthesis of carbon supported calcined-Mg/Al layered double hydroxides for antibiotic removal by slow pyrolysis of biomass waste [J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 39691.
- [27] Khanday W A, Hameed B H. Zeolite-hydroxyapatite-activated oil palm ash composite for antibiotic tetracycline adsorption [J]. *Fuel*, 2018, **215**: 499-505.
- [28] Zhao L, Cao X D, Zheng W, *et al.* Endogenous minerals have influences on surface electrochemistry and ion exchange properties of biochar[J]. *Chemosphere*, 2015, **136**: 133-139.
- [29] Lian F, Xing B S. Black carbon (biochar) in water/soil environments: molecular structure, sorption, stability, and potential risk[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(23): 13517-13532.
- [30] Li M F, Liu Y G, Zeng G M, *et al.* Tetracycline adsorbed onto nitrilotriacetic acid-functionalized magnetic graphene oxide: influencing factors and uptake mechanism[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **485**: 269-279.
- [31] Zhou Y Y, Liu X C, Xiang Y J, *et al.* Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: adsorption mechanism and modelling[J]. *Bioresource Technology*, 2017, **245**: 266-273.
- [32] Zeng Z W, Tian S R, Liu Y G, *et al.* Comparative study of rice husk biochars for aqueous antibiotics removal [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2018, **93**(4): 1075-1084.
- [33] Wang H, Chu Y X, Fang C R, *et al.* Sorption of tetracycline on biochar derived from rice straw under different temperatures [J]. *PLoS One*, 2017, **12**(8): e0182776.
- [34] Peiris C, Gunatilake S R, Mlsna T E, *et al.* Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: a critical review [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **240**: 150-159.
- [35] Jung K W, Lee S, Lee Y J. Synthesis of novel magnesium ferrite (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)/biochar magnetic composites and its adsorption behavior for phosphate in aqueous solutions [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **245**: 751-759.
- [36] Liu S, Xu W H, Liu Y G, *et al.* Facile synthesis of Cu(II) impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **592**: 546-553.
- [37] Peng B Q, Chen L, Que C J, *et al.* Adsorption of antibiotics on graphene and biochar in aqueous solutions induced by  $\pi$ - $\pi$  interactions [J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 31920.
- [38] Wang H, Fang C R, Wang Q, *et al.* Sorption of tetracycline on biochar derived from rice straw and swine manure [J]. *RSC Advances*, 2018, **8**(29): 16260-16268.
- [39] Luo J W, Li X, Ge C J, *et al.* Sorption of norfloxacin, sulfamerazine and oxytetracycline by KOH-modified biochar under single and ternary systems [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **263**: 385-392.

## CONTENTS

Contribution Assessment of Meteorology Conditions and Emission Change for Air Quality Improvement in Beijing During 2014-2017	YIN Xiao-mei, LI Zi-ming, XIONG Ya-jun, <i>et al.</i>	(1011)
Using Multiple Linear Regression Method to Evaluate the Impact of Meteorological Conditions and Control Measures on Air Quality in Beijing During APEC 2014	LI Ying-ruo, WANG Jun-xia, HAN Ting-ling, <i>et al.</i>	(1024)
Source Apportionment of PM <sub>2.5</sub> in Suburban Area of Beijing-Tianjin-Hebei Region in Autumn and Winter	WANG Tong, HUA Yang, XU Qing-cheng, <i>et al.</i>	(1035)
Fine Particulate Matter Source Profile of Typical Industries in Sichuan Province	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, XIONG Wen-peng, <i>et al.</i>	(1043)
Source Apportionment and Pollution Characteristics of PM <sub>2.5</sub> During the Two Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2016 in a Typical Logistics City	ZHAO Xue-yan, YANG Wen, WANG Jing, <i>et al.</i>	(1052)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of PM <sub>2.5</sub> in Heating and Non-heating Periods in Shenyang	ZHANG Xian, TIAN Sha-sha, LIU Ying-ying, <i>et al.</i>	(1062)
Interannual Variation of Metal Elements and Water-Soluble Ions in PM <sub>2.5</sub> During Wintertime in Xinxiang and Their Source Apportionment	YAN Guang-xuan, LEI Hao-jie, ZHANG Jing-wen, <i>et al.</i>	(1071)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Ambient PM <sub>2.5</sub> During Four Seasons in Yantai City	LIU Tong, WANG Xiao-jun, CHEN Qian, <i>et al.</i>	(1082)
Day-night Characteristics of Humic-like Substances in PM <sub>2.5</sub> During Winter in Changzhou	GU Yuan, LI Qing, HUANG Wen-qian, <i>et al.</i>	(1091)
Pollution Characteristics and Occupational Exposure Risk of Heavy Metals in Indoor and Outdoor Ambient Particles at a Scaled Electronic Waste Dismantling Plant, Northwest China	CAO Hong-mei, ZHAO Liu-yuan, MU Xi, <i>et al.</i>	(1101)
Analysis of a Pollution Process in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Based on Satellite and Surface Observations	QIU Yun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i>	(1111)
Spatial-temporal Variation of Ozone Concentration and Its Driving Factors in China	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>	(1120)
Ozone Spatial-temporal Distribution and Trend over China Since 2013: Insight from Satellite and Surface Observation	ZHANG Qian-qian, ZHANG Xing-ying	(1132)
Characteristics of Ozone Pollution Distribution and Source Apportionment in Zhoushan	WANG Qiao-li, DONG Min-li, LI Su-jing, <i>et al.</i>	(1143)
Establishment of VOCs Emissions Factor and Emissions Inventory from Using of Architectural Coatings in China	GAO Mei-ping, SHAO Xia, NIE Lei, <i>et al.</i>	(1152)
Heterogeneous Oxidation of Secondary Organic Tracers of Isoprene and Toluene by Ozone	HUANG Ya-juan, CAO Gang, ZHU Rong-shu, <i>et al.</i>	(1163)
Inventory and Spatiotemporal Distribution of Ammonia Emission from Agriculture and Animal Husbandry in Lanzhou City	LI Shi-xue, GUO Wen-kai, HE Xin, <i>et al.</i>	(1172)
Analysis of Stable Hydrogen and Oxygen Isotope Characteristics and Vapor Sources of Event-based Precipitation in Chengdu	HU Yue, LIU Guo-dong, MENG Yu-chuan, <i>et al.</i>	(1179)
Diffusive CO <sub>2</sub> Flux Across the Water-air Interface of Reclaimed Shrimp Ponds in the Minjiang River Estuary Based on the TBL Model	ZHANG Yi-fei, YANG Ping, ZHAO Guang-hui, <i>et al.</i>	(1188)
Distribution and Seasonal Variations of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in the Bohai Sea and the North Yellow Sea	LIU Zhao-bing, LIANG Wen-jian, QIN Li-ping, <i>et al.</i>	(1198)
Sources, Characteristics and Transformation Dynamics of Fluorescent Dissolved Organic Matter in the Silin Reservoir	LAO Xin-yu, YUAN Jie, LIU Yu, <i>et al.</i>	(1209)
Microplastic Pollution of the Beaches in Xiamen Bay, China	LIU Qi-ming, LIANG Hai-tao, XI Gui-li, <i>et al.</i>	(1217)
Biogeochemical Characteristics in Shengli Site of Lijiang River Under the High Resolution Monitoring	WANG Qi-gang, XIAO Qiong, ZHAO Hai-juan, <i>et al.</i>	(1222)
Hydrochemical Characteristics and Possible Controls of Groundwater in the Xialatuo Basin Section of the Xianshui River	HE Jin, ZHANG You-kuan, ZHAO Yu-qing, <i>et al.</i>	(1236)
Pollution Characteristics of OPEs in the Surface Water and Sediment of the Jinjiang River in Chengdu City	WU Di, YIN Hong-ling, LI Shi-ping, <i>et al.</i>	(1245)
Community Structure and Predictive Functional Analysis of Surface Water Bacterioplankton in the Danjiangkou Reservoir	ZHANG Fei, TIAN Wei, SUN Feng, <i>et al.</i>	(1252)
Influence of Cyanobacterial Blooms on Denitrification Rate in Shallow Lake Taihu, China	LIU Zhi-ying, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i>	(1261)
Assessment of Ecosystem Health of an Urban River Based on the Microbe Index of Biotic Integrity (M-IBI)	SU Yao, XU Yu-xin, AN Wen-hao, <i>et al.</i>	(1270)
Influences of Biochar Application on Root Aerenchyma and Radial Oxygen Loss of <i>Acorus calamus</i> in Relation to Subsurface Flow in a Constructed Wetland	HUANG Lei, LIANG Yin-kun, LIANG Yan, <i>et al.</i>	(1280)
Pollution Load Characteristics of Runoff from Urban Roofs of Different Materials	HE Hu-bin, CHEN Cheng, LIN Yu-qing, <i>et al.</i>	(1287)
Preparation of BiOCl-(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> Photocatalyst and a Mechanism for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i>	(1295)
High Efficiency Removal of 1,2-Dichloroethane from Groundwater by Microscale Zero-valent Iron Combined with Biological Carbon Source	WU Nai-jin, SONG Yun, WEI Wen-xia, <i>et al.</i>	(1302)
Removal of Lead Ions from Water by Struvite Natural Zeolite Composite	DEND Man-jun, WANG Xue-jiang, CHENG Xue-jun, <i>et al.</i>	(1310)
Characteristics of Phosphorus Adsorption in Aqueous Solution By Ca/Mg-Loaded Biogas Residue Biochar	YI Man, LI Ting-ting, LI Hai-hong, <i>et al.</i>	(1318)
Preparation of Two Kinds of Biochar and the Factors Influencing Tetracycline Removal from Aqueous Solution	CHENG Yang, SHEN Qi-bin, LIU Zi-dan, <i>et al.</i>	(1328)
Effect of Zirconium-Modified Zeolite Addition on Migration and Transformation of Phosphorus in River Sediments Under Static and Hydrodynamic Disturbance Conditions	YU Yang, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(1337)
Removal Efficiencies and Mechanism Research on Four Sulfonamides and Their Acetyl Metabolites in a Wastewater Treatment Plant	WANG Da-peng, ZHANG Xian, YAN Chang-zhou	(1347)
Assessing Performance of Pollutant Removal from Municipal Wastewater by Physical and Chemical Methods Based on Membranes	XU Ting, LI Yong, ZHU Yi-jia, <i>et al.</i>	(1353)
Effect of Influent Ammonia Concentration on a Biological Phosphorus Removal Granules System	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i>	(1360)
Start-up and Performance Recovery of Granular Sludge for Phosphorus Removal and Nitrification	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1367)
Realization of Short-cut Nitrification in a CAST Process at High Temperature and Its Phosphorus Removal Performance	MA Juan, YANG Rui-chun, YU Xiao-jun, <i>et al.</i>	(1375)
Nitrogen and Phosphorus Removal from Low C/N Municipal Wastewater Treated by a SPNDR System with Different Aeration and Aerobic Times	YUAN Meng-fei, YU De-shuang, GONG Xiu-zhen, <i>et al.</i>	(1382)
ABR Decarbonization-Nitrosation Coupled with ANAMMOX to Treat Municipal Wastewater	LI Tian, CAO Jia-wei, XIE Feng-lian, <i>et al.</i>	(1390)
Start-up Performance and Sludge Characteristics of Single-stage Autotrophic Nitrogen Removal System with Granular Sludge at Low Ammonia Nitrogen Concentration at Room Temperature	XIE Lu-lin, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i>	(1396)
ANAMMOX Reactor with Two Kinds of Inoculated Sludge: Start-up and Kinetics Characteristics	REN Jun-yi, CHEN Lin-yi, LI Hui-chun, <i>et al.</i>	(1405)
Operation Characteristics of the Biofilm CANON Reactor During the Temperature Reduction Process	FU Kun-ming, LIAO Min-hui, ZHOU Hou-tian, <i>et al.</i>	(1412)
Nitrogen Removal Characteristics and Analysis of Microbial Community Structure in an IEM-UF Simultaneous Separation and Denitrification System	LIU Zi-qi, ZHANG Yan, MA Xiang-shan, <i>et al.</i>	(1419)
Effect of Temperature on the Activity Kinetics of <i>Nitrobacter</i>	YU Xue, SUN Hong-wei, LI Wei-wei, <i>et al.</i>	(1426)
Enhancement for Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge Based on Microwave Pretreatment Combined with Zero Valent Iron	NIU Yu-tong, LIU Ji-bao, MA Shuang, <i>et al.</i>	(1431)
Effects of Environmental Factors on Tetracyclines and Macrolides Resistance Genes in Cattle Manure Composting Systems	PENG Jing, WANG Ke, GU Yue, <i>et al.</i>	(1439)
Effect of Environmental Factors on Variation Characteristics of Soil Microbial Respiration and Its Temperature Sensitivity	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li	(1446)
Response of Soil Respiration and Its Components to Simulated Acid Rain in a Typical Forest Stand in the Three Gorges Reservoir Area	LI Yi-fan, WANG Yu-jie, WANG Bin, <i>et al.</i>	(1457)
Effects of Fertilization on the Nitrogen Residual Amounts and Leaching from Citrus Orchard Soil in the Three Gorges Reservoir Area	WANG Tian, HUANG Zhi-lin, ZENG Li-xiong, <i>et al.</i>	(1468)
Microbial Carbon Source Metabolic Profile in Rice Rhizosphere and Non-rhizosphere Soils with Different Long-term Fertilization Management	NING Zhao, CHENG Ai-wu, TANG Hai-ming, <i>et al.</i>	(1475)
Characterization of Soil Organic Carbon Mineralization Under Different Gradient Carbon Loading in Paddy Soil	TONG Yao-yao, WANG Ji-fei, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i>	(1483)
Soil Organic Carbon Distribution and Components in Different Plant Communities Along a Water Table Gradient in the Huixian Karst Wetland in Guilin	XU Guang-ping, LI Yan-qiong, SHEN Yu-yi, <i>et al.</i>	(1491)
Distribution of Organic Carbon in Soil Aggregates from Four Kinds of Forest Vegetation on Jinyun Mountain	WANG Fu-hua, LÜ Sheng, HUANG Rong, <i>et al.</i>	(1504)
Review of Research on the Impacts of Atmospheric Pollution on the Health of Residents	QIN Yao-chen, XIE Zhi-xiang, LI Yang	(1512)