

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第8期

Vol.39 No.8

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国城市 PM _{2.5} 污染的健康风险及经济损失评价	李惠娟, 周德群, 魏永杰 (3467)
冬季电力行业对长江中游城市群空气质量影响	孙晓伟, 郭秀锐, 程水源 (3476)
基于区域传输矩阵和 PM _{2.5} 达标约束的大气容量计算方法	李敏辉, 廖程浩, 杨柳林, 曾武涛, 唐喜斌 (3485)
利用 SPAMS 研究天津市夏季环境空气中细颗粒物化学组成特征	温杰, 史旭荣, 田瑛泽, 徐娇, 史国良, 冯银厂 (3492)
重庆市北碚城区气溶胶中有机碳和元素碳的污染特征	彭小乐, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 陈建博, 江长胜 (3502)
杭甬地区大气中含碳气溶胶特征及来源分析	徐宏辉, 徐婧莎, 何俊, 浦静姣, 齐冰, 杜荣光 (3511)
城市生活垃圾露天焚烧 PM _{2.5} 及其组分排放特征	王艳, 郝伟伟, 程珂, 支国瑞, 易鹏, 樊静, 张洋 (3518)
民用燃煤排放分级颗粒物中碳组分排放因子	杨国威, 孔少飞, 郑淑睿, 吴剑, 郑明明, 郑煌, 严沁, 刘海彪, 王伟, 吴方琪, 程溢 (3524)
大连地区夏季非甲烷烃 (NMHC) 特征及其来源解析	纪德钰 (3535)
“十三五”挥发性有机物总量控制情景分析	张嘉妮, 陈小方, 梁小明, 柯云婷, 范丽雅, 叶代启 (3544)
浙江省包装印刷行业挥发性有机物排放特征及排放系数	王家德, 吕建璋, 李文娟, 顾震宇, 缪孝平 (3552)
有机溶剂使用企业挥发性恶臭有机物排放特征及特征物质识别	翟增秀, 孟洁, 王巨, 翟友存, 曹阳, 邹克华 (3557)
基于 MODIS_C006 的乌鲁木齐 10 年气溶胶光学厚度变化特征	胡俊, 亢燕铭, 陈勇航, 刘鑫, 李霞, 刘琼 (3563)
基于路网车流量的北京城市副中心机动车污染控制情景	樊守彬, 郭津津, 李雪峰 (3571)
北京典型跑步区域空气污染特征及跑步者呼吸暴露	陶双成, 高硕吟, 熊新竹, 姚嘉林, 邓顺熙 (3580)
丹江口水库调水前后表层沉积物营养盐和重金属时空变化	李冰, 王亚, 郑钊, 许信, 辛英督, 黄进, 郭诗君, 毕升阁, 胡兰群, 陈兆进, 李玉英 (3591)
太湖北部湖区春、冬季节天然有机质的荧光特征及环境意义	吕伟伟, 姚昕, 张保华 (3601)
太湖重点水域水环境中邻苯二甲酸酯的污染水平及生态风险评价	朱冰清, 高占啟, 胡冠九, 王骏飞, 于南洋, 韦斯 (3614)
台风强降雨输入水源水库悬浮泥沙的氮磷吸附特性	姚玲爱, 赵学敏, 马千里, 梁荣昌, 夏北成, 卓琼芳 (3622)
珠江三角洲高碑地下水赋存环境特征及成因分析	张昌延, 何江涛, 张小文, 倪泽华 (3631)
有机污染物对杭州湾海域浮游细菌群落的影响	宣丽霞, 戴文芳, 郁维娜, 周素明, 欧昌荣, 熊金波 (3640)
澜沧江流域浮游细菌群落结构特征及驱动因子分析	程豹, 望雪, 徐雅倩, 杨正健, 刘德富, 马骏 (3649)
碧流河水库细菌群落结构特征及其关键驱动因子	王欢, 赵文, 谢在刚, 魏杰, 姜洋 (3660)
浑河底泥反硝化厌氧甲烷氧化菌群落多样性的时空分布特征及其与环境因子关系分析	张亚迪, 宋永会, 彭剑桥, 张剑桥, 张盼月, 刘瑞霞, 石国强 (3670)
人类活动对河流沉积物中反硝化厌氧甲烷氧化菌群落特征的影响	刘洋, 陈永娟, 王晓燕, 许康利 (3677)
外源氮输入对不同土地利用排水沟底泥反硝化和 N ₂ O 排放影响	余冬立, 陈心逸, 高雪梅, 张文娟, 夏永秋 (3689)
雨水管道沉积物沉淀特性及主要污染物含量分布	尚宇, 周毅, 廖安意, 方正 (3696)
水体中 Cr(VI) 对不同混凝剂混凝过程的影响	高倩, 张大为, 徐慧, 徐建坤, 张崇森, 王东升 (3704)
Co ₃ O ₄ /BiVO ₄ 复合阳极活化过一硫酸盐强化光电催化降解双酚 A	李蒋, 王雁, 张秀芳, 赵旭 (3713)
海藻酸钙/生物炭复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能和机制	于长江, 董心雨, 王苗, 林强 (3719)
磁性生物炭对水中 CIP 和 OFL 的吸附行为和机制	赵华轩, 郎印海 (3729)
污水中新精神活性物质的分析方法优化及验证	陈培培, 杜鹏, 周子雷, 徐泽琼, 高婷婷, 李喜青 (3736)
臭氧-CNT 膜改性联用工艺对 PVDF 中空纤维膜污染进程的缓解	关羽琪, 王凯伦, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马艳林, 栾桂荣, 郭瑾 (3744)
阴离子交换树脂生物再生去除硝酸盐氮	叶婷, 张光, 王珂, 双陈冬, 李爱民 (3753)
普鲁士蓝@酵母菌催化剂的合成及其 Fenton 性能	陈思, 白波, 王洪化, 索有瑞 (3759)
PN/A 双菌层系统的构建及其脱氮性能	许静怡, 杜俊, 杨一峰, 吕峰, 夏四清 (3767)
苯酚对 EBPR 系统除磷性能的抑制作用	马娟, 王瑾, 俞小军, 周猛, 李光银, 孙洪伟 (3775)
反硝化-短程硝化-厌氧氨氧化工艺处理晚期垃圾渗滤液的脱氮除碳性能	王凡, 陆明羽, 殷记强, 李祥, 黄勇 (3782)
好/厌氧条件下反硝化细菌脱氮特性与功能基因	康鹏亮, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 商潘路, 刘珍芳, 王跃, 谭欣林 (3789)
苯并[a]芘厌氧降解的苯酚共基质协同作用与污泥微生物特性	吴海珍, 胡肖怡, 王鸣, 韦景悦, 范一文, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (3797)
污泥超高温堆肥过程中 DOM 结构的光谱分析	刘晓明, 余震, 周普雄, 罗海林, 王跃强, 廖汉鹏, 周顺桂 (3807)
生物炭对华北农田土壤 N ₂ O 通量及相关功能基因丰度的影响	刘杏认, 赵光昕, 张晴雯, 田秀平 (3816)
设施菜田土壤 N ₂ O 产生对 O ₂ 的响应	陈吉吉, 宋贺, 曹文超, 王乙然, 王敬国 (3826)
利用 μ -XRF 和 XANES 研究铅锌矿区土壤铅形态及其生物有效性	孙晓艳, 柳检, 罗立强 (3835)
南京市铅锌矿采矿场土壤重金属污染评价及优势植物重金属富集特征	李俊凯, 张丹, 周培, 刘群录 (3845)
Fe-Al 改性硅藻土的制备及其对土壤 Cd 污染固定化效果	杨雨中, 朱健, 肖媛媛, 谭蓉, 王平, 陈润华, 徐海音, 杨雄 (3854)
基于稳定碳同位素技术的干旱区绿洲土壤有机碳向无机碳的转移	李杨梅, 贡璐, 安申群, 孙力, 陈新 (3867)
生境过滤驱动庞泉沟华北落叶松林土壤真菌群落的构建过程	赵鹏宇, 李鑫, 柴宝峰 (3876)
转 cry1Ab 和 epsps 基因玉米 C0030.3.5 对土壤固氮细菌丰度和群落结构的影响	王蕊, 朱珂, 李刚, 刘惠芬, 王晶, 修伟明, 赵建宁, 杨殿林 (3885)
脱硫石膏对稻田 CH ₄ 释放及其功能微生物种群的影响	胡翔宇, 向秋洁, 木志坚 (3894)
长期施肥对不同深度稻田土壤碳氮水解酶活性的影响特征	杜林森, 唐美铃, 祝贞科, 魏亮, 魏晓梦, 周萍, 葛体达, 王久荣, 邹冬生, 吴金水 (3901)
黄河口滨岸潮滩湿地泥沙沉积及外源 Cd 输入对碱蓬物质量分配及抗氧化酶活性的影响	宋红丽, 王立志, 郁万妮, 吴希媛 (3910)
黄河下游开封段引黄灌区小麦中重金属污染特征及健康风险评价	康国华, 张鹏岩, 李颜颜, 杨丹, 庞博, 何坚坚, 闫宇航 (3917)
氧化石墨烯对邻苯二甲酸二丁酯藻毒性的影响	涂海峰, 刘成, 王宇擎, 储祺, 侯晓冬, 李锋民 (3927)
有机物对厌氧氨氧化微生物燃料电池脱氮产电性能的影响	祖波, 马兰, 刘波, 卢培利, 许君 (3937)
中国氢燃料电池车燃料生命周期的化石能源消耗和 CO ₂ 排放	林婷, 吴焯, 何晓婧, 张少君, 郝吉明 (3946)
气溶胶水相反应生成二次有机气溶胶研究进展	叶招莲, 瞿珍秀, 马帅帅, 盖鑫磊 (3954)
《环境科学》征订启事 (3543)	
《环境科学》征稿简则 (3570)	
信息 (3600, 3728, 3844)	

海藻酸钙/生物炭复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能和机制

于长江^{1,2}, 董心雨², 王苗², 林强^{1,2*}

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500; 2. 海南师范大学化学与化工学院, 水环境污染治理与资源化重点实验室, 海口 571158)

摘要: 利用海藻酸钙(CA)包覆生物炭(BC)制备了一种新型复合材料(CA/BC), 用以吸附水溶液中的 Pb(II)。系统研究了溶液的初始浓度、pH、时间对吸附的影响。BC 和 CA/BC 吸附 Pb(II) 等温热力学数据符合 Langmuir 模型, 在 pH = 5 的条件下对 Pb(II) 的最大吸附量分别为 93.20 mg·g⁻¹ 和 155.04 mg·g⁻¹。BC 吸附 Pb(II) 动力学数据符合准二级动力学模型, 化学吸附是速率控制步骤。CA/BC 吸附 Pb(II) 动力学数据符合准一级动力学模型, 扩散是速率控制步骤。结果表明 CA/BC 吸附 Pb(II) 的机制主要包括形成配合物, 以及 Ca(II) 与 Pb(II) 发生离子交换。

关键词: 海藻酸钙; 生物炭; 吸附; 机制; Pb(II)

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)08-3719-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201711274

Preparation and Characterization of a Calcium Alginate/Biochar Microsphere and Its Adsorption Characteristics and Mechanisms for Pb(II)

YU Chang-jiang^{1,2}, DONG Xin-yu², WANG Miao², LIN Qiang^{1,2*}

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Key Laboratory of Water Pollution Treatment & Resource Reuse of Hainan Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract: A microsphere (CA/BC) was prepared using biochar (BC) encapsulated with calcium alginate (CA) as a green adsorbent for Pb(II) removal from aqueous solution. The effects of the initial Pb(II) concentration, initial pH value of the Pb(II) solution, and equilibrium contact time were investigated. The isothermal thermodynamic data of the BC and CA/BC conformed to the Langmuir model. The maximum adsorption capacities of the BC and CA/BC from the Langmuir equation were 93.20 mg·g⁻¹ and 155.04 mg·g⁻¹ respectively, at pH = 5. The adsorption of Pb(II) by the BC was in good agreement with the pseudo-second-order equation, indicating that chemisorption was the rate-controlling step. The adsorption of Pb(II) by the CA/BC was in good agreement with the pseudo-first-order model, which suggested that the rate-limiting step was governed by diffusion. Mechanism studies for Pb(II) removal by the CA/BC showed that the nature of Pb(II) abstraction took place through ion exchange between Ca(II) and Pb(II) as well as via the formation of a coordination complex.

Key words: calcium alginate; biochar; adsorption; mechanism; lead (II)

铅污染是最严重的重金属污染之一, 铅可以通过食物链富集从而对人体造成严重的影响^[1,2]。吸附是最常用的重金属污染处理方法, 但是大多数商业吸附剂价格太高难以大规模应用。生物炭是由农业废弃物、动物粪便、污泥等, 在无氧而相对低温的条件下慢速热裂解制备, 具有经济、绿色、高效的特点, 被广泛地应用于重金属污染研究^[3,4]。生物炭吸附铅离子的主要机制^[5,6]包括: ①形成 Pb(II)-配合物; ②离子交换; ③生成沉淀, 如 Pb₃(CO₃)₂(OH)₂、PbCO₃、Pb₃(PO₄)₂ 等。生物炭是粉末状颗粒, 吸附完成后很难从溶液中分离, 此外生成的 Pb₃(CO₃)₂(OH)₂、PbCO₃ 具有高毒性可能会对环境造成二次污染。对生物炭改性, 制备使

用方便, 环境毒害小的吸附材料是环境研究工作者关注的重点。

海藻酸钠是从海带或海藻中提取的一种天然多糖类化合物, 其分子链上有大量羟基、羧基, 可以通过配位、离子交换吸附重金属离子, 是一种环境友好型吸附材料。海藻酸钠溶液可以与二价金属离子交联形成三维网络结构的凝胶, 这种结构既可以固定小颗粒吸附剂, 又可以为扩散提供便利通道, 被广泛地应用于包覆介孔炭纳米管、氧化石墨烯、

收稿日期: 2017-11-30; 修订日期: 2018-01-31

基金项目: 海南省重点研发计划项目(ZDYF2017102); 海南省自然科学基金项目(20162032)

作者简介: 于长江(1983~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境功能材料, E-mail: 313689820@qq.com

* 通信作者, E-mail: linqianggroup@163.com

埃洛石纳米管、活性炭、二氧化硅、磁性材料制备复合材料吸附污染物。

利用海藻酸钙包覆生物炭制备复合材料吸附磷酸盐^[7]已有相关报道,但是没有海藻酸钙和生物炭吸附协同机制的相关研究. 本文利用 XRD、XPS、FTIR、EDS 等分析手段详细地研究了 BC 和 CA/BC 对 Pb(II) 的吸附机制以及协同效应, 对有针对性地制备吸附能力强、环境毒害小、循环使用效率高的海藻酸钙/生物炭复合材料具有指导意义。

1 材料及方法

1.1 试剂

海藻酸钠(分析纯, 上海晶纯生化科技股份有限公司); NaOH(分析纯, 广州化学试剂厂); CaCl₂(分析纯, 广西化学试剂厂); Pb(NO₃)₂, NaNO₃(分析纯, 阿拉丁); HNO₃(成都金山实业有限公司); Pb 标液(上海抚生实业有限公司); 雷磁试剂(上海雷磁创益仪器仪表有限公司)。

1.2 生物炭的制备

将椰子外壳洗干净后在 70℃ 烘干, 粉碎后过 0.074 mm 筛子, 将干燥的椰衣粉加入石英坩埚, 放入管式炉(OTF1200X 合肥科晶材料技术有限公司)中, 关好炉塞, 抽真空 10 min、通氮气 10 min 后在氮气保护的条件下以 5℃·min⁻¹ 的升温速率加热到 200℃, 之后以 10℃·min⁻¹ 的升温速率加热到 700℃, 保持 3 h 后冷却到室温, 装袋备用^[8]。

1.3 CA/BC 的制备

将 3.0 g 海藻酸钠加入到 500 mL 烧杯中, 用 200 mL 超纯水机械搅拌(B90-SH 广州昱然机电设备有限公司)溶解. 称 6.0 g 生物炭放入 500 mL 烧杯中, 加 200 mL 蒸馏水, 搅拌 2 h 后将生物炭悬浮液加入到海藻酸钠溶液中快速搅拌 4 h. 搅拌均匀后用滴管滴加到 0.2 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 水溶液中交联固化 6 h, CA/BC 过滤后用超纯水冲洗 6 次在烘箱(JHG-9053A 上海精宏实验设备有限公司)50℃ 烘干^[7, 9, 10]。

1.4 pH 值对 BC 和 CA/BC 吸附 Pb(II) 的影响

用 0.01 mol·L⁻¹ 的硝酸钠水溶液溶解硝酸铅, 配制 Pb(II) 质量浓度为 60 mg·L⁻¹ 的硝酸铅溶液. 在一系列 500 mL 具塞锥形瓶分别加入 400 mL 硝酸铅溶液, 用 0.1 mol·L⁻¹ HNO₃ 或 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 调节溶液 pH 分别为 2、3、4、5、5.5, pH 仪(FE20 梅特勒-托利多仪器有限公司), 各加入 0.1 g CA/BC, 在室温下磁力搅拌 24 h 后, 用原子吸收

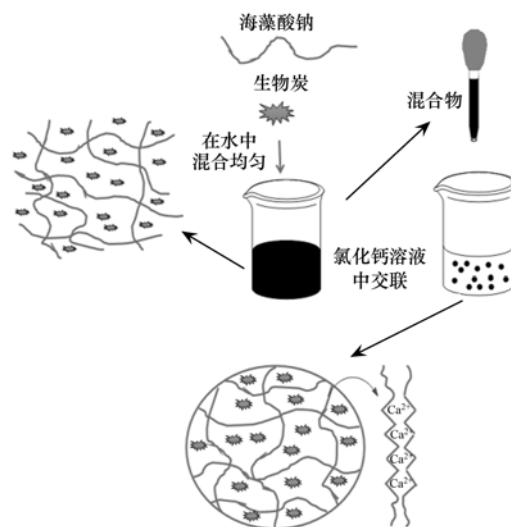


图1 CA/BC 制备示意

Fig. 1 Schematic diagram for the preparation of the CA/BC

分析仪(AA-7000 岛津仪器有限公司)测试 Pb(II) 浓度, 用 pH 仪测量溶液的 pH 值. 同样在一系列具塞锥形瓶分别加入 300 mL 硝酸铅溶液, 调节溶液 pH 分别为 2、3、4、5、5.5, 各加入 0.1 g BC, 在室温下磁力搅拌 24 h 后, 测量溶液中的 Pb(II) 浓度以及溶液的 pH 值. 所有实验做 3 组平行实验, 结果取平均值。

1.5 动力学吸附实验

在室温(25℃ ± 1℃)下进行 BC 和 CA/BC 的动力学吸附实验, 用 0.01 mol·L⁻¹ 的硝酸钠作为背景电解质溶解硝酸铅^[8], 用 0.1 mol·L⁻¹ HNO₃ 或 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 调节溶液 pH = 5. 在 1L 烧杯中加入 500 mL Pb(II) 质量浓度为 200 mg·L⁻¹ 的硝酸铅溶液, 取一定量的 CA/BC 加入到硝酸铅溶液中, 室温下快速磁力搅拌(84-1A 上海司乐仪器有限公司), 定时(10 min ~ 32 h)取 1 mL 的硝酸铅溶液用摩尔分数 0.2% HNO₃ 稀释后用原子吸收分析仪(AA-7000 岛津仪器有限公司)测试 Pb(II) 浓度^[11]. 在一系列具塞锥形瓶中各加入 Pb(II) 质量浓度为 200 mg·L⁻¹ 的硝酸铅溶液 100 mL, 分别加入 0.1 g BC, 定时(10 min ~ 24 h)过滤吸附溶液, 用摩尔分数 0.2% HNO₃ 稀释后用原子吸收分析仪测试 Pb(II) 浓度. 所有实验做 3 组平行实验, 结果取平均值. BC 和 CA/BC 的动力学吸附实验设计是合理的^[12~14], 能够准确地反映其动力学吸附行为。

t 时刻 Pb(II) 的吸附量使用式 (1) 计算。

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

式中, c_0 (mg·L⁻¹) 为 Pb(II) 离子初始浓度; c_t

($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为 t 时刻 Pb(II) 离子浓度; V (L) 为 Pb(II) 离子溶液体积; m (g) 为加入吸附剂的质量。

1.6 等温热力学吸附实验

在室温 ($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) 下进行 CA/BC 的等温热力学吸附实验, 用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸钠作为背景电解质溶解硝酸铅配制硝酸铅溶液^[8], 调节溶液 $\text{pH} = 5$ 。在一系列 500 mL 具塞锥形瓶分别加入 300 mL Pb(II) 质量浓度为 $65 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸铅溶液, 每个锥形瓶分别加入 0.1 g CA/BC, 在摇床 (HZ 苏州奇乐电子科技有限公司) 振荡吸附 24 h^[15]。取 1 mL 吸附后的硝酸铅溶液, 用摩尔分数 0.2% HNO_3 稀释后测试 Pb(II) 浓度。BC 等温热力学实验方法与 CA/BC 相同。所有实验做 3 组平行实验, 结果取平均值。

平衡时刻 Pb(II) 的吸附量使用式 (2) 计算。

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (2)$$

式中, c_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 c_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为 Pb(II) 初始和平衡浓度; V (L) 为 Pb(II) 溶液体积; m (g) 为加入吸附剂的质量。

1.7 再生循环实验

取吸附后的 CA/BC 0.1 g 加入到 100 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液中, 室温下在摇床上 (HZ 苏州

奇乐电子科技有限公司) 振荡 2、4、6、8 h ($120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 测试溶液中 Pb(II) 浓度, 确定最佳脱附时间完成脱附。循环实验选用相同的吸附剂进行多次脱附和吸附。实验做 3 组平行实验, 结果取平均值。

1.8 材料的性能表征

CA/BC 用溴化钾压片制样后, 利用红外吸收光谱仪 (Thermo Electro Corp, USA) 扫描分析, 得到 FTIR 图; 样品喷金后用扫描电镜 (JSM-7401F, JEOL, Japan) 进行形貌观察和微区元素分布分析; 利用 X 射线衍射仪 (Ultima IV, Rigaku, Japan) 在 $10^\circ \sim 80^\circ$ 范围内扫描, 探究样品的晶型结构; X 射线光电能谱分析 (PHI5000 Versaprobe-II, Ulvac-Phi, Japan) 被用来进行元素定性定量分析。

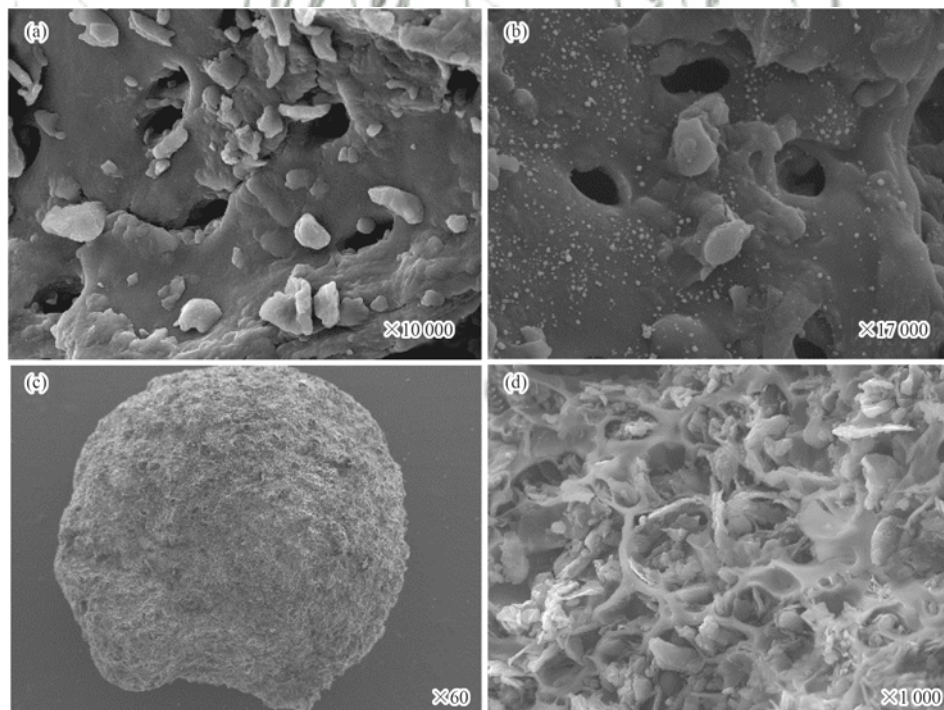
2 结果与讨论

2.1 材料表征

BC 表面和 CA/BC 颗粒表面及内部形态结构如图 2 所示, 由图 2(a) 和 2(b) 可知生物炭的表面呈多孔状。图 2(c) 和 2(d) 显示 BC 被固定在 CA/BC 表面和内部, CA/BC 内部成网格、孔隙状有利于 Pb(II) 扩散到内部吸附。

2.2 pH 值对 BC 和 CA/BC 吸附 Pb(II) 的影响

如图 3 所示, 在 pH 比较低的条件下 BC 和



(a) 和 (b) 表示 BC, (c) 和 (d) 表示 CA/BC

图 2 BC 和 CA/BC 表面和切面 SEM 测试图

Fig. 2 SEM images of BC, the outside surface and the section of CA/BC

CA/BC 对Pb(Ⅱ)的吸附能力比较低,主要原因是大量的 H⁺ 与Pb(Ⅱ) 竞争活性位点,随着 pH 升高 H⁺ 浓度降低,BC 和 CA/BC 对Pb(Ⅱ) 的吸附能力提高^[16]. 吸附完成后硝酸铅溶液的 pH 有不同程度

的升高,主要原因可能是生物炭负载的碱土金属氧化物在吸附的过程中分解消耗了一部分 H⁺,考虑到 pH 高于 5.5 可能导致Pb(Ⅱ) 水解,后续实验选择 pH = 5 为最佳条件^[17].

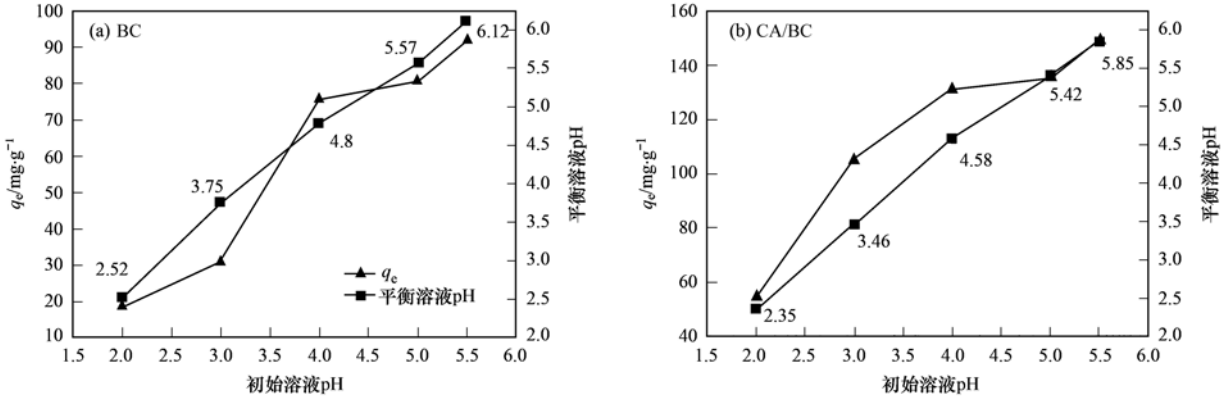


图3 pH 对 BC 和 CA/BC 吸附Pb(Ⅱ) 的影响

Fig. 3 Effect of pH on the adsorption of Pb(Ⅱ) by BC and CA/BC

2.3 动力学吸附实验

本实验通过拟合动态吸附数据研究 BC 和 CA/BC 吸附Pb(Ⅱ) 的动力学行为,应用准一级动力学模型、准二级动力学模型拟合数据,方程如式(3)和(4)所示^[18, 19]:

lg(qe - qt) = lgqe - (k1 / 2.303) t (3)

t / qt = 1 / (k2 qe^2) + 1 / qe (4)

式中, qt (mg·g⁻¹) 和 qe (mg·g⁻¹) 分别为吸附剂 t 时

刻和平衡时刻的吸附量, k1 (min⁻¹) 和 k2 [g·(mg·min)⁻¹] 分别是准一级动力学和准二级动力学方程的速率常数, t (min) 则为吸附时间. CA/BC 吸附Pb(Ⅱ) 动力学实验数据见图 4.

由图 4 可知生物炭初始阶段对Pb(Ⅱ) 的吸附量很大,之后缓慢达到吸附平衡. CA/BC 初始阶段吸附Pb(Ⅱ) 速度较快,主要是凝胶外层部分吸附Pb(Ⅱ),之后 CA/BC 对Pb(Ⅱ) 吸附速度减慢,这一阶段主要是Pb(Ⅱ) 扩散到凝胶内部后被吸附. 动力学拟合结果见表 1.

表 1 BC 和 CA/BC 吸附Pb(Ⅱ) 动力学拟合参数

Table 1 Kinetics parameter coefficients for Pb(Ⅱ) adsorption onto BC and CA/BC

样品名称	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	qe,cal/mg·g ⁻¹	k1 × 10 ⁻³ /min ⁻¹	R ²	qe,cal/mg·g ⁻¹	k2 × 10 ⁻⁴ /g·(mg·min) ⁻¹	R ²
BC	82.78	10.36	0.840 5	91.50	1.67	0.930 5
CA/BC	156.60	2.92	0.990 0	193.04	0.156	0.976 2

由表 1 可知, BC 的准二级动力学模型相关系数(0.930 5) 高于准一级动力学模型相关系数(0.840 5), 而且准二级动力学模型拟合的平衡吸附量和实际值很接近, 根据液-固吸附理论可知, 化学吸附是速率控制步骤. CA/BC 的准一级动力学模型相关系数(0.990 0) 高于准二级动力学模型相关系数(0.976 2), 而且准一级动力学模型拟合的平衡吸附量和实际值很接近, 根据液-固吸附理论可知, 扩散是速率控制步骤. BC 的动力学系数比 CA/BC 的动力学系数高, 主要原因可能是 BC 吸附 Pb(Ⅱ) 表面生成沉淀, 覆盖了其表面的孔隙, 吸附主要发生在生物炭表面. CA/BC 的结构呈孔隙状,

Pb(Ⅱ) 扩散到其内部吸附需要更多的时间.

2.4 等温热力学吸附实验

等温热力学吸附实验采用 Langmuir、Frenudlich 模型拟合数据, 其方程如式(5)和(6)所示^[20]:

ce / qe = 1 / (KLqm) + ce / qm (5)

lgqe = lgKF + 1/n lgce (6)

式中, qe (mg·g⁻¹) 为平衡吸附容量, qm (mg·g⁻¹) 为饱和吸附容量, ce (mg·L⁻¹) 为吸附平衡后溶液浓度, KL (L·mg⁻¹) 为 Langmuir 表征吸附剂和吸附质之间亲和力的一个参数, KF (L·g⁻¹) 为 Freundlich

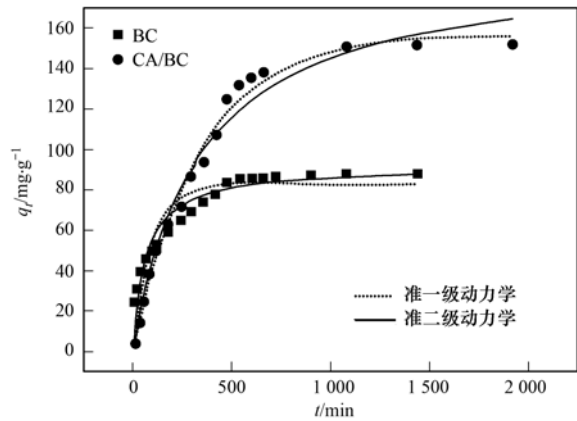


图4 BC和CA/BC吸附Pb(Ⅱ)动力学数据

Fig. 4 Kinetics adsorption plots of Pb(Ⅱ) adsorption by BC and CA/BC

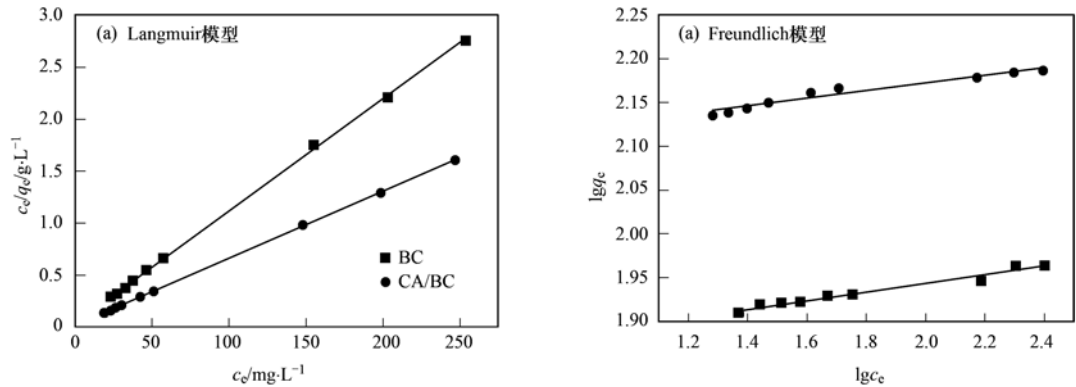


图5 BC和CA/BC吸附Pb(Ⅱ)的Langmuir和Freundlich模型拟合

Fig. 5 Adsorption isotherms of the Langmuir and Freundlich equations for the adsorption of Pb(Ⅱ) ion by BC and CA/BC

表2 BC和CA/BC吸附Pb(Ⅱ)等温热力学参数

Table 2 Isotherm parameters of Pb(Ⅱ) adsorption onto BC and CA/BC

样品名称	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$1/n$	$K_F/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
BC	93.20	0.229 4	0.999 5	0.048 6	70.22	0.965 4
CA/BC	155.04	0.357 7	0.999 9	0.043 8	121.61	0.938 8

表3 各种吸附剂吸附铅离子能力比较

Table 3 Comparison of adsorption potential of various adsorbents for lead ion removal from water

样品名称	pH	浓度范围/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$Q_{\text{max}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
Silica nanopowders/alginate composite	5	10 ~ 200	83.33	[21]
Alginate-MCM-41 composite	5.6	5 ~ 250	140.84	[18]
Magnetic chitosan hydrogel beads	5	10 ~ 500	171.0	[22]
Chitosan nanofibrils	5	0 ~ 500	118	[23]
Magnetic alginate beads	4.7	50 ~ 5 000	100	[24]
Activated carbon-alginate	5	3 ~ 50	10.4	[25]
Nanochitosan/sodium alginate/cellulose beads	5	62.5 ~ 1 000	114.47	[26]
CA/BC	5	65 ~ 300	155.04	本研究

高的吸附能力，相比而言是一种低成本、高效率、使用方便的吸附材料。

2.5 吸附机制

2.5.1 BC和CA/BC吸附Pb(Ⅱ)前后的XRD图

BC吸附Pb(Ⅱ)前后的XRD数据如图6中曲

线a和b所示，CA/BC吸附Pb(Ⅱ)前后的XRD数据如图6中曲线c和d所示。BC的 2θ 衍射峰 28.3° 、 40.5° 、 50.1° 、 58.6° 、 66.3° 、 73.7° 分别对应(200)、(220)、(222)、(400)、(420)、(422)晶面，与KCl标准卡片(JCPDS no. 41-1476)相符^[27]；

吸附容量的参数， n 描述的是等温线变化趋势。BC和CA/BC吸附Pb(Ⅱ)等温热力学实验数据拟合分析见图5，相关参数的拟合结果见表2。

由表2可见，BC和CA/BC Langmuir模式的相关系数分别为0.999 5、0.999 9均高于Frenudlich模式的相关系数0.965 4、0.938 8，由此可知两种材料吸附Pb(Ⅱ)均为单层吸附。原因可能为BC和CA/BC的活性位点相对均匀地分布在其表面和内部，Pb(Ⅱ)与活性位点发生单层吸附。BC和CA/BC Langmuir模式拟合的最大吸附量分别为 $93.20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $155.04\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，CA/BC具有更高的吸附能力。

表3为海藻酸复合材料、壳聚糖复合材料吸附Pb(Ⅱ)的能力比较，从中可知CA/BC具有相对较

2θ 衍射峰 20.9° 、 40.3° 和 42.5° 对应 (100)、(111) 和 (200) 晶面, 与 SiO_2 标准卡片 (JCPDS no. 65-0466) 相符^[28]. XRD 测试图显示 BC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 后出现新的衍射峰, 衍射峰的峰位与 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 标准卡片 (JCPDS no. 13-0131) 和 PbCO_3 标准卡片 (JCPDS no. 76-2056) 相符^[29], 表明生物炭表面生成了 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 和 PbCO_3 ^[8]. 生物炭的 XRD 图没有明显的碳酸盐衍射峰, 可能只有少量的碳酸盐附着在生物炭的表面, 在吸附中释放 CO_3^{2-} 与 $\text{Pb}(\text{II})$ 生成沉淀^[30]. CA/BC 的 XRD 图没有出现 KCl 的衍射峰, 说明 KCl 在 CA/BC 制备和清洗的过程中溶解于水溶液中. CA/BC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 后的 XRD 图没有出现新峰, 说明生物炭表面的碳酸盐在 CA/BC 的制备和清洗过程中溶解于水溶液中, CA/BC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 后没有生成沉淀.

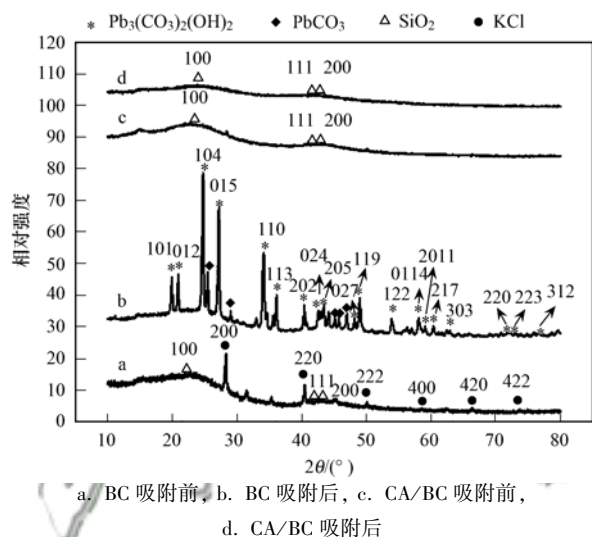
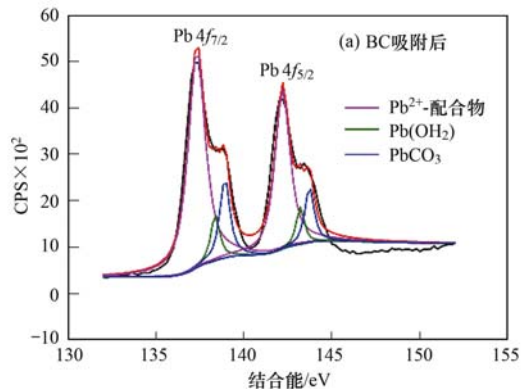


图 6 BC 和 CA/BC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 前后 XRD 测试图

Fig. 6 XRD patterns of BC and CA/BC before and after $\text{Pb}(\text{II})$ adsorption

2.5.2 BC 和 CA/BC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 后的 XPS 图

BC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 后, 铅元素的 XPS 分析如图 7



(a) 所示, 从中可知在 137.5 eV 和 142.5 eV 附近出现两个吸收峰, 这两个吸收峰的位置与 $\text{Pb}(\text{II})$ 的 $\text{Pb } 4f_{7/2}$ 和 $\text{Pb } 4f_{5/2}$ 结合能相对应^[31]. $\text{Pb } 4f_{7/2}$ 和 $\text{Pb } 4f_{5/2}$ 吸收峰均可以分解为 3 个峰, 137.3 eV 和 142.18 eV 处的峰面积占总峰面积的 74.9%, 可能是 $\text{Pb}(\text{II})$ 与其他活性基团生成配合物, 以 $\text{Pb}(\text{II})$ -配合物的形式存在^[32]. 138.35 eV 和 143.19 eV 处的峰面积占总峰面积的 8.78%, 可能是 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 中的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的吸收峰^[33], 138.9 eV 和 143.72 eV 处的峰面积占总峰面积的 16.32%, 可能是 PbCO_3 的吸收峰^[34]. 经过水洗处理后生物炭对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附量降低了约 25%, 因为生物炭表面的碳酸盐溶解于水溶液中, 造成生物炭吸附量降低, 这与 XPS 分析结果基本一致.

CA/BC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 后, 铅元素的 XPS 分析如图 7 (b) 所示, 从中可知在 137.83 eV 和 142.72 eV 附近出现两个吸收峰, 这两个吸收峰的位置与 $\text{Pb}(\text{II})$ 的 $\text{Pb } 4f_{7/2}$ 和 $\text{Pb } 4f_{5/2}$ 结合能相对应^[31], 可能是 $\text{Pb}(\text{II})$ 与 $\text{O}-\text{H}$ 、 COO^- 等官能团生成配合物, 以 $\text{Pb}(\text{II})$ -配合物的形式存在^[32]. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 中 $\text{Pb } 4f_{7/2}$ 和 $\text{Pb } 4f_{5/2}$ 结合能分别为 139.9 eV 和 145 eV^[35], 比 BC- $\text{Pb}(\text{II})$ 、CA/BC- $\text{Pb}(\text{II})$ 中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的 $\text{Pb } 4f_{7/2}$ 和 $\text{Pb } 4f_{5/2}$ 结合能偏高, 这表明 $\text{Pb}(\text{II})$ 与 BC、CA/BC 中的活性基团 ($\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ 、 COO^-) 形成了配位键, 这些官能团的电负性比 NO_3^- 低, 导致 $\text{Pb } 4f_{7/2}$ 和 $\text{Pb } 4f_{5/2}$ 结合能降低.

2.5.3 BC 和 CA/BC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 前后的 FTIR 图

BC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 前后红外测试如图 8 中曲线 a 和 b 所示, 3438.54 cm^{-1} 为 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动峰^[36], 1558.36 、 1542.66 、 1514.71 cm^{-1} 为芳环骨架伸缩振动峰^[37], 1111.11 cm^{-1} 和 1087.08 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{Si}-\text{O}$ 伸缩振动峰^[38]. 生物炭

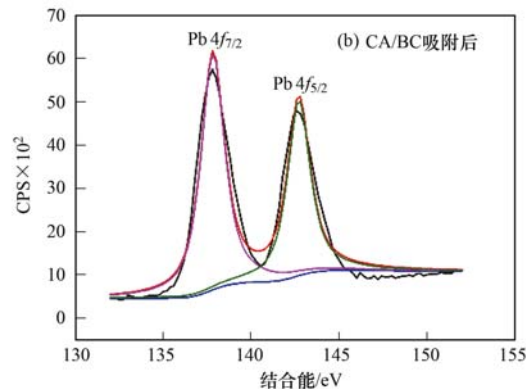


图 7 BC 和 CA/BC 吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ XPS 分析

Fig. 7 $\text{Pb } 4f$ for BC and CA/BC after $\text{Pb}(\text{II})$ adsorption

32.11%, 这表明Ca(II)与Pb(II)发生了离子交换^[42].

2.5.5 CA/BC 吸附Pb(II)机制

通过比较BC和CA/BC吸附前后的XRD、XPS、FTIR、EDS谱图可知CA/BC吸附Pb(II)的机制主要包括C=C、Si—O、O—H、COO⁻等官能团和Pb(II)形成配合物,以及Ca(II)与Pb(II)发生离子交换,具体过程见图10.

2.6 CA/BC 吸附Pb(II)再生循环实验

研究表明随着脱附时间增加,溶液中Pb(II)的浓度逐渐升高,CA/BC脱附6h后溶液中Pb(II)的浓度趋于稳定,后续实验选择6h为最佳脱附时间. CA/BC进行了4次循环脱附实验,第一次循环吸附量下降了3.5%,经过4次循环可以保持初始90.37%的吸附量,CA/BC 4次循环实验中Pb(II)的脱附效率均高于98.5%. CA/BC 吸附效率标准误差和脱附效率标准误差分析见图11. CA/BC 吸附量降低的原因可能是Pb(II)没有完全脱附,减少了一些吸附活性位点,此外生物炭表面的碱土金属氧化物在脱附中分解,也可能降低CA/BC的吸附能力.

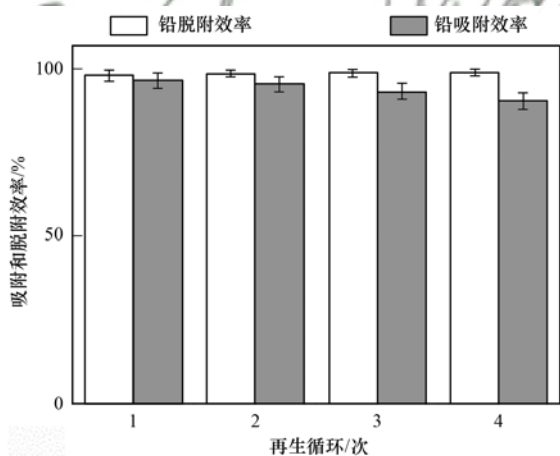


图11 CA/BC 吸附Pb(II)再生实验

Fig. 11 Recycling tests for Pb(II) adsorption by CA/BC

3 结论

(1)在室温、pH=5的条件下海藻酸钙/生物炭复合材料、生物炭等温热力学吸附数据符合Langmuir模型,饱和吸附量分别为155.04 mg·g⁻¹、93.20 mg·g⁻¹, CA/BC 具有相比BC更好的吸附能力.

(2)BC 吸附Pb(II)的机制包括形成Pb(II)-配合物,以及生成Pb₃(CO₃)₂(OH)₂和PbCO₃沉淀. BC 经过水洗后对Pb(II)的吸附量降低了大约

25%, 原因为BC表面的碳酸盐溶解于水溶液中.

(3)CA/BC 吸附Pb(II)的机制主要包括C=C、Si—O、O—H、COO⁻等官能团和Pb(II)形成配合物,以及Ca(II)与Pb(II)发生离子交换.

(4)经过4次循环CA/BC可以保持初始90.37%的吸附量,是一种经济、绿色、可循环使用的吸附材料.

参考文献:

- [1] 范功端,陈丽茹,林茹晶,等. 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[J]. 环境科学, 2016, 37(2): 668-679.
Fan G D, Chen L R, Lin R J, et al. Influence of reaction time on titanate nanomaterials and its adsorption capability for lead in aqueous solutions[J]. Environmental Science, 2016, 37(2): 668-679.
- [2] 万顺利,薛瑶,马钊钊,等. 茶叶基水合氧化铁吸附水体中Pb(II)的性能[J]. 环境科学, 2014, 35(10): 3782-3788.
Wan S L, Xue Y, Ma Z Z, et al. Sorption characteristics of tea waste modified by hydrated ferric oxide toward Pb(II) in water[J]. Environmental Science, 2014, 35(10): 3782-3788.
- [3] 王红,夏雯,卢平,等. 生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性[J]. 环境科学, 2017, 38(9): 3944-3952.
Wang H, Xia W, Lu P, et al. Adsorption characteristics of biochar on heavy metals (Pb and Zn) in soil[J]. Environmental Science, 2017, 38(9): 3944-3952.
- [4] 陈友媛,惠红霞,卢爽,等. 浒苔生物炭的特征及其对Cr(VI)的吸附特点和吸附机制[J]. 环境科学, 2017, 38(9): 3953-3961.
Chen Y Y, Hui H X, Lu S, et al. Characteristics of *Enteromorpha prolifera* biochars and their adsorption performance and mechanisms for Cr(VI)[J]. Environmental Science, 2017, 38(9): 3953-3961.
- [5] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review[J]. Chemosphere, 2014, 99: 19-33.
- [6] 王耀,梅向阳,段正洋,等. 生物炭及其复合材料吸附重金属离子的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(19): 135-143.
Wang Y, Mei X Y, Duan Z Y, et al. Advances in adsorption of heavy metals ions by biochar and its composites[J]. Materials Review, 2017, 31(19): 135-143.
- [7] Jung K W, Jeong T U, Kang H J, et al. Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2016, 211: 108-116.
- [8] Yang Y, Wei Z B, Zhang X L, et al. Biochar from *Alternanthera philoxeroides* could remove Pb(II) efficiently[J]. Bioresource Technology, 2014, 171: 227-232.
- [9] Cui X Q, Dai X, Khan K Y, et al. Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata* [J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 1123-1132.
- [10] Li J, Chen C L, Zhao Y, et al. Synthesis of water-dispersible

- Fe₃O₄@ β -cyclodextrin by plasma-induced grafting technique for pollutant treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **229**: 296-303.
- [11] Wu T, Mao L L, Wang H Z. Adsorption of fluoride from aqueous solution by using hybrid adsorbent fabricated with Mg/Fe composite oxide and alginate via a facile method [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2017, **200**: 8-17.
- [12] Algothmi W M, Bandaru N M, Yu Y, *et al.* Alginate-graphene oxide hybrid gel beads: An efficient copper adsorbent material [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **397**: 32-38.
- [13] Zhang M, Gao B, Varnosfaderani S, *et al.* Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **130**: 457-462.
- [14] Zhang C, Shan B, Tang W, *et al.* Comparison of cadmium and lead sorption by *Phyllostachys pubescens* biochar produced under a low-oxygen pyrolysis atmosphere [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **238**: 352-360.
- [15] Guo Y, Tang W, Wu J G, *et al.* Mechanism of Cu(II) adsorption inhibition on biochar by its aging process [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(10): 2123-2130.
- [16] Jiang N N, Xu Y T, Dai Y Q, *et al.* Polyaniline nanofibers assembled on alginate microsphere for Cu²⁺ and Pb²⁺ uptake [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **215-216**: 17-24.
- [17] Regmi P, Moscoso J L G, Kumar S, *et al.* Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, **109**: 61-69.
- [18] Tavakoli H, Sepehrian H, Cheraghali R. Encapsulation of nanoporous-MCM-41 in biopolymeric matrix of calcium alginate and its use as effective adsorbent for lead ions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013, **44**(3): 343-348.
- [19] Do X H, Lee B K. Removal of Pb²⁺ using a biochar-alginate capsule in aqueous solution and capsule regeneration [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, **131**: 375-382.
- [20] Li Y H, Du Q J, Liu T H, *et al.* Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, **95**(1): 501-507.
- [21] Soltani R D C, Khorramabadi G S, Khataee A R, *et al.* Silica nanopowders/alginate composite for adsorption of lead (II) ions in aqueous solutions [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, **45**(3): 973-980.
- [22] Zhou Y M, Fu S Y, Zhang L L, *et al.* Use of carboxylated cellulose nanofibrils-filled magnetic chitosan hydrogel beads as adsorbents for Pb(II) [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, **101**: 75-82.
- [23] Liu D G, Li Z H, Zhu Y, *et al.* Recycled chitosan nanofibril as an effective Cu(II), Pb(II) and Cd(II) ionic chelating agent: Adsorption and desorption performance [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, **111**: 469-476.
- [24] Bée A, Talbot D, Abramson S, *et al.* Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **362**(2): 486-492.
- [25] Cataldo S, Gianguzza A, Milea D, *et al.* Pb(II) adsorption by a novel activated carbon-alginate composite material. A kinetic and equilibrium study [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, **92**: 769-778.
- [26] Vijayalakshmi K, Devi B M, Latha S, *et al.* Batch adsorption and desorption studies on the removal of lead (II) from aqueous solution using nanochitosan/sodium alginate/microcrystalline cellulose beads [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, **104**: 1483-1494.
- [27] Wang Y, Wu H, Sárossy Z, *et al.* Release and transformation of chlorine and potassium during pyrolysis of KCl doped biomass [J]. *Fuel*, 2017, **197**: 422-432.
- [28] Chen C, Xu W Z, Charpentier P A. SiO₂ encapsulated TiO₂ nanotubes and nanofibers for self-cleaning polyurethane coatings [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, **348**: 226-237.
- [29] Chen C S, Shih Y J, Huang Y H. Remediation of lead (Pb(II)) wastewater through recovery of lead carbonate in a fluidized-bed homogeneous crystallization (FBHC) system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **279**: 120-128.
- [30] Wang Z Y, Liu G C, Zheng H, *et al.* Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **177**: 308-317.
- [31] Ho S H, Chen Y D, Yang Z K, *et al.* High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **246**: 142-149.
- [32] Li X L, Qi Y X, Li Y F, *et al.* Novel magnetic beads based on sodium alginate gel crosslinked by zirconium (IV) and their effective removal for Pb²⁺ in aqueous solutions by using a batch and continuous systems [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **142**: 611-619.
- [33] Li H Q, Mu S X, Weng X Q, *et al.* Rutile flotation with Pb²⁺ ions as activator: Adsorption of Pb²⁺ at rutile/water interface [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, **506**: 431-437.
- [34] Rusu R D, Simionescu B, Oancea A V, *et al.* Analysis and structural characterization of pigments and materials used in nicolae grigorescu heritage paintings [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, **168**: 218-229.
- [35] Zhang F, Chen X, Zhang W N, *et al.* Dual-functionalized strontium phosphate hybrid nanopowder for effective removal of Pb²⁺ and malachite green from aqueous solution [J]. *Powder Technology*, 2017, **318**: 128-134.
- [36] Wang B Y, Li C P, Liang H. Bioleaching of heavy metal from woody biochar using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and activation for adsorption [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **146**: 803-806.
- [37] Fang Q L, Chen B L, Lin Y J, *et al.* Aromatic and hydrophobic surfaces of wood-derived biochar enhance perchlorate adsorption via hydrogen bonding to oxygen-containing organic groups [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(1): 279-288.
- [38] Zhou B, Wang Z H, Shen D K, *et al.* Low cost earthworm manure-derived carbon material for the adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution: Impact of pyrolysis temperature [J]. *Ecological Engineering*, 2017, **98**: 189-195.
- [39] Zhang T, Zhu X X, Shi L N, *et al.* Efficient removal of lead from solution by celery-derived biochars rich in alkaline minerals [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **235**: 185-192.

- [40] Hassan A F, Abdel-Mohsen A M, Elhadidy H. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, **68**: 125-130.
- [41] Ren H X, Gao Z M, Wu D J, *et al.* Efficient Pb(II) removal using sodium alginate-carboxymethyl cellulose gel beads: preparation, characterization, and adsorption mechanism [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, **137**: 402-409.
- [42] Roh H, Yu M R, Yakkala K, *et al.* Removal studies of Cd(II) and explosive compounds using buffalo weed biochar-alginate beads [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, **26**: 226-233.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2017年10月31日,中国科技论文统计结果发布会在北京举行,会议公布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单.《环境科学》连续16次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号.“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定.该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响.



CONTENTS

An Assessment of PM _{2.5} -Related Health Risks and Associated Economic Losses in Chinese Cities	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (3467)
Impact of the Electric Power Industry on Air Quality in Winter of Urban Agglomerations Along the Middle Reaches of the Yangtze River ...	SUN Xiao-wei, GUO Xiu-rui, CHENG Shui-yuan (3476)
Capacity Simulation Method Based on Regional Transfer Matrix and PM _{2.5} Concentration Target Constraint	LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, YANG Liu-lin, <i>et al.</i> (3485)
Analysis of Chemical Composition of the Fine Particulate Matter in Summer in Tianjin City via a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	WEN Jie, SHI Xu-rong, TIAN Ying-ze, <i>et al.</i> (3492)
Pollution Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	PENG Xiao-le, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3502)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Carbonaceous Aerosols in the Cities of Hangzhou and Ningbo	XU Hong-hui, XU Jing-sha, HE Jun, <i>et al.</i> (3511)
Emission Characteristics and Chemical Components of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste	WANG Yan, HAO Wei-wei, CHENG Ke, <i>et al.</i> (3518)
Size-resolved Emission Factors of Carbonaceous Particles from Domestic Coal Combustion in China	YANG Guo-wei, KONG Shao-fei, ZHENG Shu-ni, <i>et al.</i> (3524)
Characteristics and Source Analysis of Non-methane Hydrocarbons (NMHC) in Dalian	Ji De-yu (3535)
Scenario Analyses of the Volatile Organic Compound Emission Allowance and Allocation in the 13th Five-Year Period	ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, LIANG Xiao-ming, <i>et al.</i> (3544)
Pollution Characteristics and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Packaging and Printing Industry in Zhejiang Province	WANG Jia-de, LÜ Jian-zhang, LI Wen-juan, <i>et al.</i> (3552)
Emission Characteristics and Characteristic Substance Identification of Volatile Odorous Organic Compounds in Industries Using Organic Solvents	ZHAI Zeng-xiu, MENG Jie, WANG Gen, <i>et al.</i> (3557)
Analysis of Aerosol Optical Depth Variation Characteristics for 10 years in Urumqi Based on MODIS_C006	HU Jun, KANG Yan-ming, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (3563)
Motor Vehicle Pollution Control Scenarios of Beijing Subsidiary Administrative Center Based on Road Traffic Flow	FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (3571)
Air Pollution Characteristics and Jogger Inhalation Exposure in Typical Running Area of Beijing	TAO Shuang-cheng, GAO Shuo-han, XIONG Xin-zhu, <i>et al.</i> (3580)
Temporal and Spatial Changes in Sediment Nutrients and Heavy Metals of the Danjiangkou Reservoir Before and After Water Division of the Mid-route Project	LI Bing, WANG Ya, ZHENG Zhao, <i>et al.</i> (3591)
Fluorescence Characteristics and Environmental Significance of Organic Matter in the Northern Part of Lake Taihu in Spring and Winter	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua (3601)
Contamination Levels and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Aquatic Environment of Key Areas of Taihu Lake	ZHU Bing-qing, GAO Zhan-qi, HU Guan-jiu, <i>et al.</i> (3614)
Nitrogen and Phosphorous Adsorption Characteristics of Suspended Solids Input into a Drinking Water Reservoir via Typhoon Heavy Rainfall	YAO Ling-ai, ZHAO Xue-min, MA Qian-li, <i>et al.</i> (3622)
Geochemical Characteristics and Genesis Analyses of High-arsenic Groundwater in the Pearl River Delta	ZHANG Chang-yan, HE Jiang-tao, ZHANG Xiao-wen, <i>et al.</i> (3631)
Effects of Organic Pollutants on the Bacterioplankton Community in Hangzhou Bay	XUAN Li-xia, DAI Wen-fang, YU Wei-na, <i>et al.</i> (3640)
Bacterioplankton Community Structure in the Lancang River Basin and the Analysis of Its Driving Environmental Factors	CHENG Bao, WANG Xue, XU Ya-qian, <i>et al.</i> (3649)
Bacterial Community Structure Characteristics in the Biliuhe Reservoir and Its Key Driving Factors	WANG Huan, ZHAO Wen, XIE Zai-gang, <i>et al.</i> (3660)
Analysis of the Temporal and Spatial Distribution of the Diversity of the Denitrifying Anaerobic Methane-Oxidizing Bacterial Community in the Sediments of the Hunhe River and Its Relationship with Environmental Factors	ZHANG Ya-di, SONG Yong-hui, PENG Jian-feng, <i>et al.</i> (3670)
Influences of Anthropogenic Activities on the Community Structure of N-DAMO Bacteria in the North Canal	LIU Yang, CHEN Yong-juan, WANG Xiao-yan, <i>et al.</i> (3677)
Impact of Exogenous Nitrogen Import on Sediment Denitrification and N ₂ O Emissions in Ditches Under Different Land Uses	SHE Dong-li, CHEN Xin-yi, GAO Xue-mei, <i>et al.</i> (3689)
Sedimentation Characteristics and Pollutant Content Distribution of Storm Drainage Sediments	SHANG Yu, ZHOU Yi, LIAO An-yi, <i>et al.</i> (3696)
Effect of Cr(VI) on Coagulation Process of Different Coagulants	GAO Qian, ZHANG Da-wei, XU Hui, <i>et al.</i> (3704)
Enhancement of Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A with Peroxymonosulfate Activated by a Co ₃ O ₄ /BiVO ₄ Composite Photoanode	LI Jiang, WANG Yan, ZHANG Xiu-fang, <i>et al.</i> (3713)
Preparation and Characterization of a Calcium Alginate/Biochar Microsphere and Its Adsorption Characteristics and Mechanisms for Pb(II)	YU Chang-jiang, DONG Xin-yu, WANG Miao, <i>et al.</i> (3719)
Behaviors and Mechanisms of CIP and OFL Adsorption by Magnetic Biochar	ZHAO Hua-xuan, LANG Yin-hai (3729)
Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect New Psychoactive Substances in Wastewater	CHEN Pei-pei, DU Peng, ZHOU Zi-lei, <i>et al.</i> (3736)
Effect of Hybrid Process of Pre-ozonation and CNT Modification on Hollow Fiber Membrane Fouling Control	GUAN Yu-qi, WANG Kai-lun, ZHU Xue-dong, <i>et al.</i> (3744)
Bioregeneration of Anion Exchange Resin Used in Nitrate Removal	YE Ting, ZHANG Guang, WANG Ke, <i>et al.</i> (3753)
Preparation of Prussian Blue@Yeast Catalyst and Its Heterogeneous Fenton Performance	CHEN Si, BAI Bo, WANG Hong-lun, <i>et al.</i> (3759)
Nitrogen Removal of Double-bacteria-layer System via PN/A Process	XU Jing-yi, DU Jun, YANG Yi-feng, <i>et al.</i> (3767)
Inhibitory Effect of Phenol on Phosphorus Removal Performance of an EBPR System	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3775)
Treatment of Old Landfill Leachate via a Denitrification-Partial Nitritation-ANAMMOX Process	WANG Fan, LU Ming-yu, YIN Ji-qiang, <i>et al.</i> (3782)
Denitrification Characteristics and Functional Genes of Denitrifying Bacteria Under Aerobic or Anaerobic Conditions	KANG Peng-liang, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (3789)
Characteristic of Benzo[a]pyrene Anaerobic Degradation by Phenol Co-substrate and Microbial Communities from Two Types of Sludge	WU Hai-zhen, HU Xiao-yi, WANG Ming, <i>et al.</i> (3797)
Spectroscopic Characterization of DOM During Hyperthermophilic Composting of Sewage Sludge	LIU Xiao-ming, YU Zhen, ZHOU Pu-xiong, <i>et al.</i> (3807)
Effects of Biochar on Nitrous Oxide Fluxes and the Abundance of Related Functional Genes from Agriculture Soil in the North China Plain	LIU Xing-ren, ZHAO Guang-xin, ZHANG Qing-wen, <i>et al.</i> (3816)
Nitrous Oxide Production in Response to Oxygen in a Solar Greenhouse Vegetable Soil	CHEN Ji-ji, SONG He, CAO Wen-chao, <i>et al.</i> (3826)
Comprehensive Study of Lead Speciation and Its Bioavailability in Soils From a Lead/Zinc Mining Area by Micro X-Ray Fluorescence and X-Ray Absorption Near-Edge Structure	SUN Xiao-yan, LIU Jian, LUO Li-qiang (3835)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Soil and Its Bioaccumulation by Dominant Plants in a Lead-Zinc Mining Area, Nanjing	LI Jun-kai, ZHANG Dan, ZHOU Pei, <i>et al.</i> (3845)
Preparation of Iron-Aluminum Modified Diatomite and Its Immobilization in Cadmium-Polluted Soil	YANG Yu-zhong, ZHU Jian, XIAO Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3854)
Transfer of Soil Organic Carbon to Inorganic Carbon in Arid Oasis Based on Stable Carbon Isotope Technique	LI Yang-mei, GONG Lu, AN Shen-qun, <i>et al.</i> (3867)
Environmental Filters Drive the Assembly of the Soil Fungal Community in the <i>Larix principis-rupprechtii</i> Forests of the Guandi Mountains	ZHAO Peng-yu, LI Cui, CHAI Bao-feng (3876)
Effects of Transgenic Maize with <i>cry1Ab</i> and <i>Epsps</i> Genes C0030.3.5 on the Abundance and Community Structure of Soil Nitrogen-fixing Bacteria	WANG Rui, ZHU Ke, LI Gang, <i>et al.</i> (3885)
Effects of Gypsum on CH ₄ Emission and Functional Microbial Communities in Paddy Soil	HU Xiang-yu, XIANG Qiu-jie, MU Zhi-jian (3894)
Effects of Long-term Fertilization on Enzyme Activities in Profile of Paddy Soil Profiles	DU Lin-sen, TANG Mei-ling, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (3901)
Effects of Sediment Burial and Exogenous Cd Input on Biomass Allocation and Antioxidative Enzyme Activities of <i>Suaeda salsa</i> in the Coastal Wetland of the Yellow River Delta	SONG Hong-li, WANG Li-zhi, YU Wan-ni, <i>et al.</i> (3910)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wheat Grains Cultivated in Kaifeng Irrigation Area of the Yellow River	KANG Guo-hua, ZHANG Peng-yan, LI Yan-yan, <i>et al.</i> (3917)
Effect of Graphene Oxide on Algal Toxicity of Dibutyl Phthalate	TU Hai-feng, LIU Cheng, WANG Yu-qing, <i>et al.</i> (3927)
Effects of Organic Substrates on ANAMMOX-MFC Denitrification Electrogenesis Performance	ZU Bo, MA Lan, LIU Bo, <i>et al.</i> (3937)
Well-to-Wheels Fossil Energy Consumption and CO ₂ Emissions of Hydrogen Fuel Cell Vehicles in China	LIN Ting, WU Ye, HE Xiao-yi, <i>et al.</i> (3946)
Secondary Organic Aerosols from Aqueous Reaction of Aerosol Water	YE Zhao-lian, QU Zhen-xiu, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (3954)