

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第11期

Vol.37 No.11

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

承德市大气污染源排放清单及典型行业对 PM _{2.5} 的影响	陈国磊,周颖,程水源,杨孝文,王晓琦 (4069)
浙江省木制品行业挥发性有机物排放特征及排放系数	姚轶,王浙明,何志桥,徐志荣,顾震宇 (4080)
山西省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献	闫雨龙,彭林 (4086)
某化工区典型高污染过程 VOCs 污染特征及来源解析	高松,崔虎雄,伏晴艳,高爽,田新愿,方方,衣学文 (4094)
加油 VOCs 排放因子测试方法研究与应用	黄玉虎,常耀卿,任碧琪,秦建平,胡玮,刘明宇 (4103)
北京市生活垃圾填埋场氨排放特征研究	崔彤,李金香,杨妍研,程刚 (4110)
西安市人为源大气氨排放清单及特征	苏航,闫东杰,黄学敏,宋文斌,王惠琴,宋雪娟 (4117)
佛山市冬夏季非甲烷烃污染特征研究	周雪明,项萍,段菁春,贺克斌,马永亮,邓思欣,司徒淑婷,谭吉华 (4124)
天津市道路环境大气颗粒物水溶性无机离子分析	赵梦雪,吴琳,方小珍,杨志文,李凤华,毛洪钧 (4133)
戴云山国家级自然保护区大气氮沉降特点	袁磊,李文周,陈文伟,张金波,蔡祖聪 (4142)
青岛近海冬季大气生物气溶胶中微生物活性研究	孟祥斌,李孟哲,李鸿涛,高冬梅,祁建华 (4147)
玉米秸秆烟尘中正构脂肪酸的分子与碳同位素组成	刘刚,孙丽娜,徐慧,李久海,李中平,李立武 (4156)
极低风速条件下水-气界面甲烷气体传输速率分析	张成,吕新彪,龙丽,张军伟,穆晓辉,李迎晨,王圣瑞,张文丽,肖尚斌 (4162)
典型水库型湖泊中 CDOM 吸收及荧光光谱变化特征: 基于沿岸生态系统分析	陈雪霜,江韬,卢松,白薇扬,张成,王定勇,魏世强 (4168)
西苕溪支流河口水体营养盐的特征及源贡献分析	陈诗文,袁旭音,金晶,李正阳,许海燕 (4179)
周村水库主库区热分层初期氮素降低的驱动因子分析	张春华,黄廷林,方开凯,周石磊,夏超 (4187)
太湖湖泛易发区沉积物中有机磷形态分布特征	董丹萍,章婷曦,张丁予,王巧云,李德芳,王国祥 (4194)
多重扰动对湖泊内源磷迁移转化的影响	蔡顺智,李大鹏,王忍,刘焱见,徐垚,于胜楠,黄勇 (4203)
丹江口库区覆膜耕作土壤氮素淋失随夏玉米生长期的变化	王伟,于兴修,汉强,刘航,徐苗苗,任瑞,张家鹏 (4212)
营养盐恢复对氮磷饥饿铜绿微囊藻生长的影响	岳冬梅,李洁,肖琳 (4220)
氯灭活地下水源中 3 种优势真菌的效能与机制	文刚,朱红,黄廷林,赵建超,任崑,徐向前 (4228)
净水工艺对饮用水中微生物多重耐药性的影响与分析	马晓琳,陆洋,王钰,侯誉,白晓慧 (4235)
单过硫酸氢钾复合粉在饮用水消毒过程中的副产物生成特性及遗传毒性变化	敖秀玮,李豪杰,刘文君,余京儒 (4241)
三维有序介孔 Co ₃ O ₄ 非均相活化单过硫酸氢钾降解罗丹明 B	冯善方,邓思萍,杜嘉雯,马晓雁,卢遇安,高乃云,邓靖 (4247)
调控絮体形态强化电絮凝减缓膜污染	赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志 (4255)
初始 pH 值对序批式 CANON 工艺脱氮效果和 N ₂ O 释放的影响	付昆明,王会芳,苏雪莹,周厚田 (4261)
3DBER-S-Fe 同步脱氮除磷及去除邻苯二甲酸酯的工艺特性	张娅,郝瑞霞,徐鹏程,徐忠强 (4268)
基于反硝化脱氮的硫铁复合填料除磷机制	范军辉,郝瑞霞,李萌,朱晚霞,万京京 (4275)
基于 ABR-MBR 组合工艺优化反硝化除磷性能的研究	程朝阳,赵诗惠,吕亮,吴鹏,沈耀良 (4282)
中常温变化对 PN-ANAMMOX 联合工艺脱氮效果的影响	袁砚,朱亮 (4289)
生物活性炭对不同 C/N 比废水同步硝化反硝化脱氮效果的影响	崔延瑞,邱鑫,张庆荣,王琦,吴青,孙剑辉 (4296)
ANAMMOX 菌利用零价铁还原硝酸盐脱氮研究	周健,完颜德卿,黄勇,刘忻,袁怡,李祥,姚鹏程,杨朋兵,薛鹏程 (4302)
间歇曝气 SBR 与传统 SBR 处理养猪沼液的比较研究	董宝刚,宋小燕,刘锐,川岸朋树,张永明,陈吕军 (4309)
应用解蛋白菌生物预水解剩余污泥	何晶晶,王颖,胡洁,吕凡,邵立明 (4317)
应用环境多介质逸度模型研究废旧电器拆解区多溴联苯醚的迁移及归趋	薛南冬,陈宣宇,杨兵,秦普丰,龙雨 (4326)
南宁市多环境介质中多环芳烃分布特征	苗迎,孔祥胜 (4333)
杭州城区室内灰尘中多溴联苯醚的含量及人体暴露水平	金漫彤,滕丹丹,郑艳霞,胡张璇,沈学优,金赞芳 (4341)
应用线性自由能关系估算药用活性化合物的生物碳质-水吸附系数	王佳怡,毕二平 (4349)
表流湿地细菌群落结构特征	魏佳明,崔丽娟,李伟,雷茵茹,于菁菁,秦鹏,穆泳林,梁钊瑞 (4357)
城市污水中硝化菌群落结构与性能分析	于莉芳,杜倩倩,傅学焘,张茹,李文江,彭党聪 (4366)
DNA 和 cDNA 水平对比研究施肥对稻田土壤细菌多样性的影响	王聪,吴讷,侯海军,汤亚芳,沈健林,秦红灵 (4372)
培养条件下双酚 A 对稻田土壤微生物群落特征的影响	刘畅,黄雅丹,张莹,靳振江,梁月明,宋昂,王腾,郭佳怡,李强 (4380)
1 株兼具好、厌氧汞甲基化能力细菌的分离鉴定	陶兰兰,向玉萍,王定勇,黄曼琳,申鸿 (4389)
北京地区菜田土壤抗生素抗性基因的分布特征	张兰河,王佳佳,哈雪姣,邱孟超,高敏,仇天雷,王旭明 (4395)
梅花鹿养殖场抗生素抗性基因分布特征	黄福义,安新丽,陈青林,任红云,苏建强 (4402)
几种高硅质矿物细颗粒的 A549 细胞毒性对比	霍婷婷,董发勤,邓建军,张青碧,贺小春,孙东平 (4410)
添加复合吸附剂对土壤吸附菲和 Cr(VI) 的影响	李文斌,孟昭福,吴琼,许绍娥,刘泽 (4419)
生物炭对西北黄土吸附壬基酚的影响	张振国,蒋煜峰,慕仲锋,孙航,周琦,展惠英 (4428)
集雨种植下不同沟垄比对土壤呼吸的影响及其对水热因子的响应	王昌江,施成晓,冯帆,陈婷,张磊,吕晓康,王伟,廖允成 (4437)
秸秆还田与化肥减量配施对稻-菜轮作下土壤养分及酶活性的影响	黄容,高明,万毅林,田冬,陶睿,王芳丽 (4446)
《环境科学》征稿简则 (4161)	《环境科学》征订启事 (4365)
信息 (4123,4132,4409)	

生物炭对西北黄土吸附壬基酚的影响

张振国¹, 蒋煜峰^{1*}, 慕仲锋¹, 孙航¹, 周琦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:以壬基酚(nonylphenol, NP)为目标污染物,采用批量实验法研究其在添加不同温度制备的小麦秸秆生物炭的黄土中的吸附动力学、吸附热力学,以及粒径、pH 等影响因素。结果表明,不添加生物炭黄土吸附 NP 的快反应时间为 10 h,而加入生物炭后,黄土对 NP 吸附的快反应时间缩短,为 6 h;且快反应阶段添加生物炭黄土明显比不添加生物炭黄土对 NP 的吸附量多,但碳化温度不同的生物炭在此阶段吸附量差别较小。黄土和添加生物炭黄土对 NP 的吸附平衡时间均为 16 h 且符合准二级动力学模型。无论是否添加生物炭,NP 在黄土上的热力学吸附过程都较好地符合 Freundlich 等温吸附模型,符合 L-型吸附等温模式;随着系统温度的升高,黄土和添加生物炭的黄土对 NP 的饱和吸附量都呈增大趋势;NP 的吸附自由能 $\Delta G^\theta < 0$, 焓变 $\Delta H^\theta > 0$, 熵变 $\Delta S^\theta > 0$, 表明此吸附是一个自发吸热且混乱程度增大的吸附过程。在同一温度下,随着生物炭碳化温度的升高,NP 在添加生物炭黄土中的吸附量逐渐增大。添加生物炭黄土的粒径越小,对 NP 的吸附量越大。pH 值为 4~7 时,添加生物炭黄土吸附量随 pH 值的增大而增加;pH 为 7~10 时,吸附量又随 pH 值增大而减小;表明添加生物炭黄土在中性范围内对 NP 的吸附效果最好,酸性和碱性都不利于 NP 的吸附。

关键词:生物炭;黄土;壬基酚;吸附动力学;吸附热力学

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)11-4428-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201604174

Effect of Biochar on Adsorption Behavior of Nonylphenol onto Loess Soil in Northwest China

ZHANG Zhen-guo¹, JIANG Yu-feng^{1*}, MU Zhong-feng¹, SUN Hang¹, ZHOU Qi¹, ZHAN Hui-ying²

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

Abstract: In the present study, nonylphenol (NP) was selected as the target pollutant to investigate the effect of biochar produced from wheat residue at different temperatures on loess soil based on the batch experiments. The research basically included adsorption kinetic, thermodynamic and some influencing factors such as biochar with different pyrolysis temperature, particle size and pH value. The results showed that the adsorption reaction of NP onto loess soil without biochar was 10 h during fast reaction, and after the addition of biochar into loess soil, the fast reaction time of NP adsorption was shortened. Meanwhile, in the fast stage the adsorption reaction of NP onto loess soil with biochar was significantly higher than loess soil without biochar, while the difference of adsorption capacity was small at different carbonization temperatures. The adsorption reaction of NP onto loess soil by adding biochar could be well described by the pseudo-second-order kinetics model and reached equilibrium in 16 h. The kinetic data showed that the adsorption of NP accorded well with the Freundlich isotherm model. The saturated adsorption capacity was improved as temperature increased with or without biochar. Thermodynamic parameter analysis indicated Gibbs free energy $\Delta G^\theta < 0$, entropy $\Delta H^\theta > 0$ and enthalpy $\Delta S^\theta > 0$, demonstrating it was a spontaneous, endothermic and chaos-increasing adsorption process. At the same temperature, the adsorption capacity of NP in loess soils increased dramatically with the increase of carbonization temperature. The smaller particle size of the loess with the addition of biochar, the better the adsorption of NP. When the pH value was 4 to 7, the adsorption capacity of NP onto loess soil by adding biochar showed an increasing trend; in the pH range of 7 to 10, the adsorption saturation capacity decreased with the increase of pH value. Therefore, the adsorption of NP on loess with the addition of biochar had the best adsorption effect in the neutral range. Acid and alkalinity were not conducive to the adsorption of NP.

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

环境内分泌干扰物质(environmental endocrine disruptors, EEDs)又称为环境激素和环境荷尔蒙,是一类干扰生物体正常内分泌功能的外源性化合物或混合物^[1]。EEDs 与人类发育异常^[2]、代谢紊乱^[3]、及癌症发生^[4]密切相关。NP 作为 EEDs 的典型代表,具有高度脂溶性、持久性及生物蓄积性。其分子结构与人体内雌二醇(E₂)分子结构相似,可以模

拟雌激素与体内雌激素受体结合,干扰多种动物的生殖、免疫和内分泌系统^[5]。NP 母体化合物 NP 聚氧乙烯醚(NPEO_n)作为乳化剂、润湿剂、杀虫剂、

收稿日期: 2016-04-22; 修订日期: 2016-06-29

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

作者简介: 张振国(1994~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤污染控制与修复, E-mail: 18093194335@163.com

* 通讯联系人, E-mail: Jiangyf7712@126.com

洗涤剂等助剂,广泛应用于工业、农业和日常生活中,在环境中又分解为毒性更强的 NP^[6]. 西北地区黄土结构疏松,孔隙度大,透水性强,团聚能力差,有机质含量普遍贫乏^[7],环境中的 NP 容易经黄土进入地下水甚至食物链,从而对生态环境和人类健康造成危害.

生物炭(Biochar)是由生物质在缺氧的条件下,经过高温(通常 < 700℃)慢热裂解,去除生物质中的油和气等物质后,生成一种稳定性高、溶解性小、芳香化程度高且富含碳素的固态物质^[8,9]. 微观上具有疏松多孔、比表面积大的特点,且表面包括羧基、酚羟基、酸酐等多种官能团,这些特征使生物炭具有良好的吸附特性,能够吸附环境介质中的有机污染物,消减其环境风险^[10,11]. 然而目前针对 NP 的研究主要集中于 NP 的毒性研究^[12~14],关于对 NP 的吸附研究也存在一定的局限^[15~17],有关不同温度下制备的生物炭对黄土吸附环境激素的研究更是鲜见报道. 因此本文以 NP 为目标污染物,采用批量法实验,从吸附动力学和吸附热力学两方面出发,对添加不同温度制备生物炭的黄土吸附 NP 的吸附行为进行研究,并对其相关影响因素进行探究. 通过揭示黄土中添加生物炭对 NP 的吸附机制,以期治理和控制环境激素的污染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

制备生物炭采用限氧控温碳化法. 具体是将小麦秸秆浸泡水洗后,以 75℃ 在鼓风干燥箱中烘干后,置于马弗炉中,分别加热到 200、400 和 600℃ (标识为 BC-200、BC-400、BC-600),当温度缓慢降低后取出. 用 1 mg·L⁻¹ 的稀盐酸浸泡处理去除灰分,用蒸馏水洗至中性,在 70~80℃ 烘干后备用.

1.2 供试土壤

天然黄土样品是采自甘肃省兰州市表层 0~25 cm 的耕作土壤,去除杂草和碎石,加入一定量的蒸馏水与生物炭(BC-200、BC-400、BC-600)以质量比例为 100:3 混合均匀,经 1 a 的充分反应和陈化,自然风干并研碎后,分别过 100、80、60 和 40 目筛,装于棕色瓶中用于吸附实验.

1.3 药品与仪器

药品: NP(纯度 ≥ 99.5% 山东西亚化学有限公司)、氯化钙二水(以无水盐计纯度大于 74.0%,天津市凯信化学工业有限公司)、甲醇等试剂均为分

析纯;实验用水为一次蒸馏水.

仪器: UV-2012C 型紫外可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司), JN-QYF 型全项目土壤肥料养分快速检测仪(郑州锦农科技有限公司), TDL-40B 离心机(上海安亭科学仪器厂), 多功能恒温振荡器(江苏正基仪器有限公司), TPHP-3C 型精密 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司雷磁仪器厂).

1.4 实验方法

1.4.1 吸附动力学实验方法

取 4 组 50 mL 离心管,每组 10 支. 称取 0.500 g 过 100 目筛的黄土,一组加入 50 mL 浓度为 0.01 mol·L⁻¹ 的 CaCl₂ 溶液作为空白样,另外 3 组加入 50 mL 质量浓度为 10 mg·L⁻¹ NP 溶液做平行对照. 在 25℃ 恒温振荡器中以 180 r·min⁻¹ 分别振荡 0.5、1、2、4、6、8、12、16、20、24 h. 到达相应时间取出,以 4 000 r·min⁻¹ 离心 15 min. 以 222 nm 波长测定上清液中 NP 的浓度,确定黄土对 NP 的吸附平衡时间. 采用同样的方法,在黄土中分别添加 BC-200、BC-400 和 BC-600 生物炭进行动力学实验.

1.4.2 吸附热力学实验方法

取 3 组 50 mL 离心管,每组 8 支,同样称取 0.500 g 黄土,依次加入 50 mL 质量浓度为 0、2、4、6、8、10、12、14 mg·L⁻¹ 的 NP 溶液,以 0 质量浓度的 NP 溶液作为空白对照. 25℃ 下 180 r·min⁻¹ 恒温振荡 16 h,到达时间后取出静置 2 h,再以 4 000 r·min⁻¹ 离心 15 min. 测定上清液浓度,3 组平行实验取平均. 在 25、35、45℃ 条件下,采用同样的方法对添加 BC-200、BC-400、BC-600 的黄土进行不同温度下的吸附实验.

1.4.3 粒径对 NP 吸附影响实验方法

在 25℃ 条件下,土样分别采用过 100、80、60 和 40 目筛的添加 BC-400 的黄土,准确称取 0.500 g,测定方法同 1.5.2 节中吸附热力学实验方法,做 3 组平行实验,取均值.

1.4.4 pH 对 NP 吸附影响实验方法

称取每组 8 份 0.500 g 过 100 目筛的加 BC-400 的黄土于 50 mL 离心管中,加入 50 mL 质量浓度为 10 mg·L⁻¹ 的 NP 溶液,调节溶液 pH 值分别为 4、5、6、7、8、9、10,同时以加入等体积的 CaCl₂ 溶液做为空白样. 25℃ 下 180 r·min⁻¹ 恒温振荡 16 h,静置 2 h,以 4 000 r·min⁻¹ 离心 15 min,测定上清液中 NP 的浓度. 同样做 3 组平行实验.

1.5 数据处理

本研究采用准一级动力学模型(Pseudo-first-

order model)、准二级动力学模型(Pseudo-second-order model)和颗粒内部扩散模型(Intraparticle diffusion model),其线性方程分别如式(1)~(3)所示.模型主要是用来表征污染物在颗粒物上的吸附过程,并根据不同的吸附模型来说明吸附过程是属于物理作用还是化学作用.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_1} + \frac{k_1}{q_1 \times t} \tag{1}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_2^2} + \frac{t}{q_2} \tag{2}$$

$$q_t = k_p \times t^{1/2} + C \tag{3}$$

式中, t 为吸附时间,min; q_t 为 t 时的吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_1 和 q_2 为平衡吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 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, $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$; C 为与吸附相关的常数.通过方程式(1)~(3)的截距可计算出 q_1 、 k_2 、 C ,通过方程式(1)~(3)的斜率可计算出 k_1 、 q_2 、 k_p .

本研究采用Langmuir、Freundlich和Dubinin-Radushkevich(D-R)等温吸附模型,其线性方程分别如式(4)~(6)所示.

$$\frac{1}{q_s} = \frac{1}{K_L Q_m c_e} + \frac{1}{Q_m} \tag{4}$$

$$\lg q_s = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e \tag{5}$$

$$\ln q_s = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \tag{6}$$

式中, q_s 为黄土对NP的吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_e 为NP在液相中的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Q_m 为土样中NP的饱和吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_L 为Langmuir吸附常数; n 和 K_F 为Freundlich吸附常数; 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 为理想气体摩尔常数 $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, T 为系统吸附时的绝对温度,K.通过方程式(4)~(6)的截距可计算出 Q_m 、 K_F ,通过方程式(4)~(6)的斜率可计算出 K_L 、 n 、 β ,最后根据 $E = 1 \cdot (-2\beta)^{-1/2}$,可计算出平均吸附自由能 E .

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

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K \tag{7}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R} \tag{8}$$

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

2 结果与讨论

2.1 土样的pH值和有机质含量

由表1可知,添加生物炭黄土的有机质含量明显高于不添加生物炭黄土,且随着生物炭碳化温度越高,有机质含量越低,原因是生物炭是由生物质高温缺氧裂解而来,含有大量的有机质,添加到黄土中可以提高土样整体的有机质含量,但是碳化温度的升高,生物质中的有机成分发生高温裂解,使有机质含量降低^[18].添加生物炭黄土的pH值随着生物炭碳化温度的升高也略微增大,但增大趋势并不明显.是因为在低碳化温度制备下的生物炭主要是水分的蒸发以及低沸点物质的挥发,碳化温度升高,原料中高沸点物质开始挥发,无机矿物组分含量逐渐增加,生物炭的pH值也随之增大,但因本实验黄土中添加的生物炭含量较少且经过1 a陈化,则增大趋势并不明显^[19].

表1 黄土和添加生物炭黄土的pH值和有机质含量

Table 1 The pH and organic matter content of loess soil and loess soil with biochar

吸附剂	黄土	黄土 + BC-200	黄土 + BC-400	黄土 + BC-600
有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	15.8	40.9	32.9	23.7
pH	7.59	7.61	7.63	7.66

2.2 生物炭质的比表面积、孔容和孔径

比表面积和孔径分布对多孔固体物质的吸附过程起决定性作用,应用不同分析方法表征小麦秸秆生物炭比表面积、孔容及孔径大小,分析结果见表2.从中可知,BC-200的比表面积最小,BC-600的比表面积最大,生物炭的比表面积随着碳化热温度的升高逐渐增大,但这种增长与温度的梯度上升无线

性关系;随着生物炭碳化温度的升高,其总孔体积也逐渐增大.

2.3 扫描电镜分析

生物炭BC-200、BC-400和BC-600的扫描电镜分析结果见图1.从中可知,碳化温度较低时,生物炭内部孔容较小,孔壁较厚,随着碳化温度的升高,生物炭内部孔结构逐渐增大.

表 2 生物炭质的比表面积、孔容和孔径

Table 2 Specific area, pore volume and aperture of biochar

名称	单位	BET 多点法比表面	BET 单点法比表面	Langmuir 法比表面	T-Plot 法微孔比表面	T-Plot 法外比表面
BC-200	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	1.72	1.61	3.90	0.00	1.72
BC-400		304.18	300.43	388.38	249.58	54.60
BC-600		521.29	513.51	678.04	381.44	139.85
名称	单位	总孔体积	BJH 法脱附孔体积	BJH 法吸附孔体积	T-Plot 法微孔体积	H-K (Original) 法微孔体积
BC-200	$\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	0.008 0	0.009 9	0.009 8	0.000 0	—
BC-400		0.175 8	0.085 5	0.122 1	0.105 5	0.120 3
BC-600		0.322 2	0.193 9	0.251 5	0.161 6	0.207 5
名称	单位	平均孔直径 (4V/A by BET)	BJH 法脱附平均 孔直径(4V/A)	BJH 法脱附 最可几孔直径	BJH 法吸附平均 孔直径(4V/A)	H-K (Original) 法中孔宽
BC-200	nm	18.63	7.32	2.43	7.31	—
BC-400		2.31	4.40	1.93	2.94	0.64
BC-600		2.47	3.82	1.85	2.87	0.72

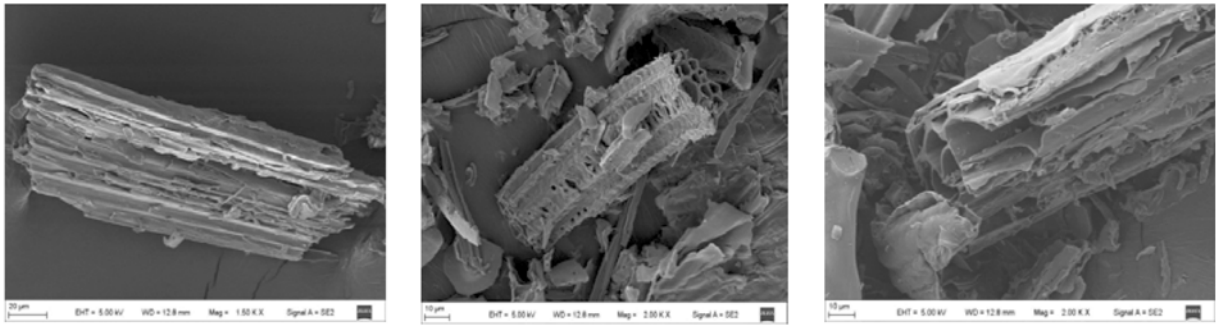


图 1 生物炭电镜扫描图
Fig. 1 SEM images of biochar

2.4 吸附动力学

由图 2 可以看出,黄土和添加生物炭黄土对 NP 的吸附可分为快反应和慢反应 2 个阶段. 添加生物炭黄土在 0~6 h 曲线斜率较大,属于快吸附阶段,在此阶段分子间相互作用力主要表现为范德华力、偶极力以及氢键力,而这些作用通常在相当短的时间内完成^[20]. 在 6 h 后曲线的斜率明显下降,进入慢反应阶段,NP 分子必须通过液膜扩散穿透吸附剂表面排列有序的水分子层,然后通过孔隙扩散进入黄土和生物炭的微孔内部,最后进入固相内,使其在生物炭中的传质速度减慢^[21]. 直到 16 h,吸附达到了平衡. 但黄土的慢反应阶段可达到 10 h,比添加生物炭黄土慢反应时间要长. 同时在快反应阶段,添加生物炭 BC-200、BC-400 和 BC-600 的黄土对 NP 吸附容量相近,无明显差别. 可能是因为随着生物炭碳化温度的升高,其有机质含量降低,有机质中的分配作用减弱;而生物炭的比表面积增大和表面吸附位点增多,表面吸附作用增强,在分配作用和表面吸附的共同作用下^[22],造成快反应阶段生物炭碳

化温度的不同对黄土吸附 NP 的影响不明显. 在慢反应阶段,随着制备生物炭热解温度的升高,生物炭的孔隙结构愈显发达,微孔数量增多并且密集,总孔

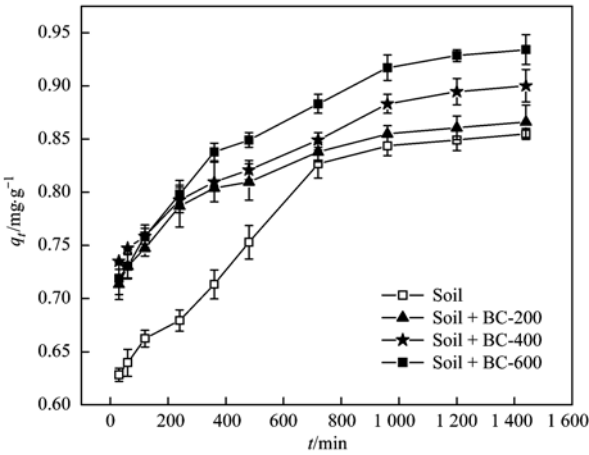


图 2 黄土和添加生物炭的黄土在 25℃下吸附 NP 的
吸附动力学曲线

Fig. 2 Kinetics curves for the adsorption of NP onto
loess soil and loess soil with biochar at 25°C

体积逐渐增大,则在孔隙内部的吸附显现出差别,造成 NP 的吸附量和最终饱和吸附量趋势为 BC-600 > BC-400 > BC-200 > 黄土.

根据 NP 在黄土和添加生物炭黄土中的吸附随时间的变化过程,对实验结果分别采用准一级动力学模型、准二级动力学模型和内部扩散模型进行线性拟合,其相关拟合参数见表 3. 从中可知,准一级吸附动力学模型的 r_1^2 值在 0.586 ~ 0.740 之间,而准二级吸附动力学模型 r_2^2 值均大于 0.9978,因此黄土和添加生物炭的黄土对 NP 的吸附更符合准二级吸附动力学模型,说明化学吸附为吸附速率的控

制步骤^[23,24]. 采用内部扩散模型对 $t^{1/2}$ 与 q_t 进行线性拟合,若呈线性且经过原点,表明内部扩散以速率控制为主;若不经原点,则表明吸附受到黄土颗粒表面液膜的影响,并非以速率控制单独起作用^[25]. 本实验拟合结果显示,黄土及添加 BC-200、BC-400 和 BC-600 的黄土对 NP 的吸附内部扩散模型的 r^2 值分别为 0.960、0.964、0.992 和 0.980,表明其很好地符合线性关系,但截距 C 不为 0,直线并不经过原点,因此说明了黄土和添加生物炭黄土对 NP 的吸附过程不仅包括内部扩散过程,还受表面吸附、液膜扩散、分配作用等吸附作用的牵制^[26].

表 3 生物炭对西北黄土吸附 NP 的动力学吸附模型拟合参数

吸附剂	Pseudo-first-order 模型			Pseudo-second-order 模型			Intraparticle diffusion 模型		
	k_1	q_1	r_1^2	k_2	q_2	r_2^2	c	k_p	r^2
黄土	9.69	0.786	0.586	0.024 6	0.877	0.997 8	0.577	0.007 94	0.960
黄土 + BC-200	6.13	0.832	0.740	0.052 5	0.874	0.999 6	0.699	0.004 82	0.964
黄土 + BC-400	11.7	0.866	0.710	0.037 9	0.909	0.999 0	0.706	0.005 39	0.992
黄土 + BC-600	8.40	0.878	0.690	0.031 4	0.949	0.999 0	0.686	0.007 09	0.980

2.5 吸附热力学

图 3 描述了在 25、35、45℃ 下,添加 BC-600 的黄土对 NP 溶液的吸附曲线,大致符合 L-型吸附等温线,与高的表面积和多孔性物质对化合物的吸附作用主要表现为 L-型的研究一致^[27],这种等温线说明了添加 BC-600 的黄土与 NP 间吸附作用力为分子间引力且强度较强,是多个作用过程综合作用的结果. 由图 3 可知,随着系统温度的升高,添加 BC-600 的黄土对 NP 的吸附量明显增大,表明此吸附为吸热反应. 其原因可能是随着温度的升高,添加生物炭的黄土在水中的分散性增加,体系的紊乱程度增大,为 NP 提供更多的吸附位点;另外分子热运动的加快,使 NP 分子与吸附剂颗粒的碰撞更加频繁,导致高温条件下的优势吸附. 随着 NP 在液相中的质量浓度的增加,添加生物炭黄土对 NP 的吸附量也逐渐增加,最后趋于稳定,其原因是质量浓度较低时, NP 对添加生物炭黄土有较强的亲和力,随着溶液质量浓度的升高,吸附剂吸附点位逐渐被占满,则亲和力逐渐降低直达到吸附动态平衡^[28].

采用 Langmuir、Freundlich 及 D-R 等温吸附模型对热力学数据进行拟合,拟合结果见表 4. 从中可知, Freundlich 吸附等温模型拟合相关系数 r^2 值比 Langmuir 和 D-R 吸附等温模型 r^2 值都要大,范围在 0.904 ~ 0.988 之间. 所以在 25、35、45℃ 时,黄土

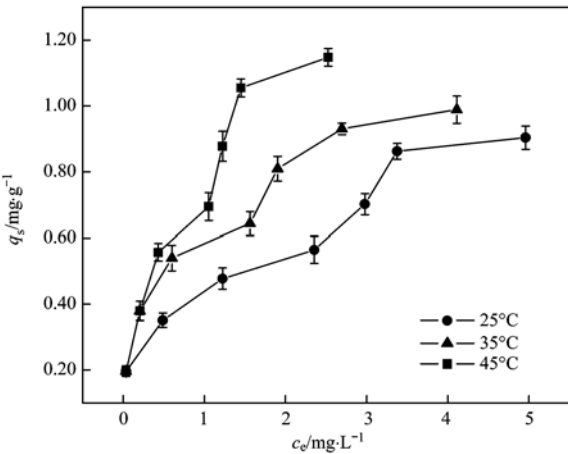


图 3 添加 BC-600 的黄土在不同温度下吸附 NP 的吸附热力学曲线

Fig. 3 Thermodynamics curves for the adsorption of NP onto loess soil with BC-600 at different temperatures

和黄土添加 BC-200、BC-400、BC-600 对 NP 的吸附过程均符合 Freundlich 吸附等温模型,表明添加生物炭黄土颗粒表面能量分布不均匀;在吸附过程中,黄土颗粒表面的位点被 NP 分子占据所依照的是能量由高到低的顺序;并且随着 NP 对添加生物炭的黄土颗粒的占据位点的增多,吸附热焓呈对数降低. 则添加生物炭的黄土对 NP 的吸附属于非均一的多分子层吸附,被吸附的量随着溶液浓度的增加而增大^[7]. 在 Freundlich 模型中, n 值越大,吸附性能越强,当 $n < 0.5$ 时,吸附很难进行;当 $n > 1$

时,吸附较易进行^[29]. 从表 4 中可知,添加生物炭黄土对 NP 的吸附 n 值均大于 1.44,表明吸附较易进行. Kiran 等^[30] 研究指出,吸附过程中, $E < 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,吸附以物理吸附为主; $E > 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,则表现为化学吸附为主. 表 4 显示平均自由能 E 无论是否添加生物炭其值均介于 $2.24 \sim 5.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,因此说明 NP 在黄土和添加生物炭黄土上的吸附都以物理吸附为主.

表 4 生物炭对西北黄土吸附 NP 的等温吸附热力学模型特征值

Table 4 Eigenvalue of isothermal adsorption equation models of NP onto loess soil in the presence of biochar											
吸附剂	温度 /℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型			D-R 模型			
		Q_m	K_L	r^2	n	K_F	r^2	Q_m	$\beta \times 10^{-7}$	r_{D-R}^2	E
黄土	25	0.515	1.64	0.850	2.33	0.261	0.919	0.476	0.800	0.638	2.50
	35	0.716	1.02	0.968	2.06	0.311	0.969	0.586	1.00	0.810	2.24
	45	0.584	1.71	0.805	2.37	0.361	0.904	0.571	0.500	0.630	3.16
黄土 + BC-200	25	0.786	0.749	0.955	1.76	0.294	0.972	0.602	1.00	0.779	2.24
	35	0.678	2.08	0.908	2.18	0.383	0.973	0.621	0.600	0.740	2.89
	45	1.01	0.755	0.911	1.44	0.397	0.935	0.731	1.00	0.729	2.24
黄土 + BC-400	25	1.01	0.541	0.909	2.02	0.350	0.966	0.634	0.900	0.829	2.36
	35	0.644	12.1	0.847	2.96	0.542	0.943	0.675	0.200	0.702	5.00
	45	0.777	3.40	0.902	2.06	0.553	0.959	0.745	0.400	0.747	3.54
黄土 + BC-600	25	0.521	16.7	0.905	3.24	0.499	0.945	0.638	0.200	0.705	5.00
	35	0.740	9.83	0.939	2.94	0.625	0.988	0.763	0.200	0.855	5.00
	45	0.826	8.46	0.930	2.35	0.784	0.981	0.858	0.200	0.835	5.00

2.6 吸附热力学参数

以 $1/T \sim \ln K_L$ 做图,根据直线的斜率和截距分别求出焓变 ΔH^θ 和熵变 ΔS^θ . 结果如表 5. 从中可知,在系统温度为 $25 \sim 45^\circ\text{C}$ 范围内,黄土和添加生物炭黄土对 NP 的吸附过程中吉布斯自由能 ΔG^θ 均小于 0,说明此吸附过程是自发进行的. 焓变 ΔH^θ 大于 0,进一步证实吸附过程为吸热过程. 一般认

为, ΔG^θ 在 $-20 \sim 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内为物理吸附,而在 $-800 \sim -40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内为化学吸附^[31],表 5 中 ΔG^θ 数值均在 $-20 \sim 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内,表明黄土和添加不同温度制备的生物炭均以物理吸附为主; 并且 $\Delta H^\theta < 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,同样证实了吸附过程以物理吸附为主. 吸附熵变 ΔS^θ 大于 0,说明整个吸附过程中体系的混乱度增加^[32,33].

表 5 生物炭对西北黄土吸附 NP 的等温吸附热力学参数值

吸附剂	$\Delta G^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			ΔH^θ	ΔS^θ
	25℃	35℃	45℃	$/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$/\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$
黄土	-3.33	-2.99	-2.69	12.8	31.8
黄土 + BC200	-3.03	-2.46	-2.44	11.9	30.1
黄土 + BC400	-2.60	-1.57	-1.57	18.2	52.9
黄土 + BC600	-1.72	-1.20	-0.643	17.8	53.9

2.7 添加不同温度制备的生物炭对黄土吸附 NP 的影响

图 4 描述了添加不同温度制备生物炭的黄土在 45°C 下对 NP 的等温吸附曲线. 黄土和添加 BC-200、BC-400、BC-600 的黄土的最大平衡吸附量分别为 0.791 、 0.983 、 1.02 和 $1.15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 可见,相同条件下,添加生物炭后,黄土对 NP 的吸附量升高,并且随添加生物炭热解温度的升高,NP 的吸附效率和饱和吸附量都随之增加. 究其原因,随着制备生物炭热解温度的升高,生物炭的孔隙结构愈显发达,表面孔穴逐渐增加,比表面积、总孔体积逐渐增大;同时 C/H 比逐渐增大,芳香性程度逐渐增

加,即从“软炭”域逐渐过渡到“硬炭”域,对疏水性有机污染物的亲和力增强,即对 NP 的吸附亲和力增强^[34].

2.8 不同粒径对添加生物炭的黄土吸附 NP 的影响

图 5 为过 40、60、80 和 100 目筛的添加 BC-400 的黄土对 NP 吸附的影响. 从中可知,随着过筛目数的增大,吸附剂粒径的减小,NP 在黄土上的最大吸附量从 $0.614 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 依次增加到 0.697 、 0.875 和 $1.021 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,增加幅度较大. 主要是因为土壤粒径越小,单位质量中所含的颗粒越多,其比表面积越大,也就具有更多的可吸附位点;并且粒径越小,分散越均匀,与吸附质分子发生碰撞的机会就越大,

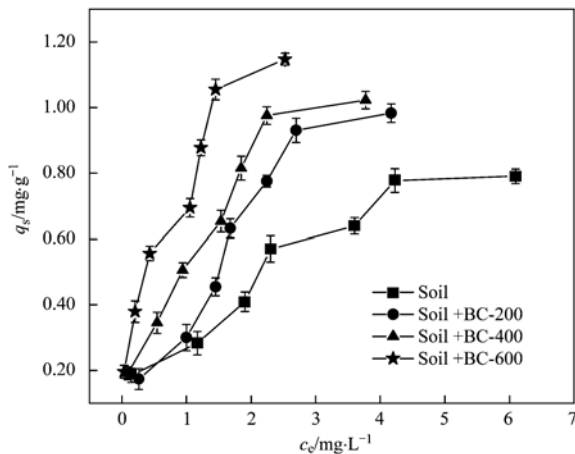


图4 添加不同制备温度的生物炭对黄土吸附 NP 的影响

Fig. 4 Effect of NP on adsorption of loess soil and loess soil by adding biochar prepared at different temperatures

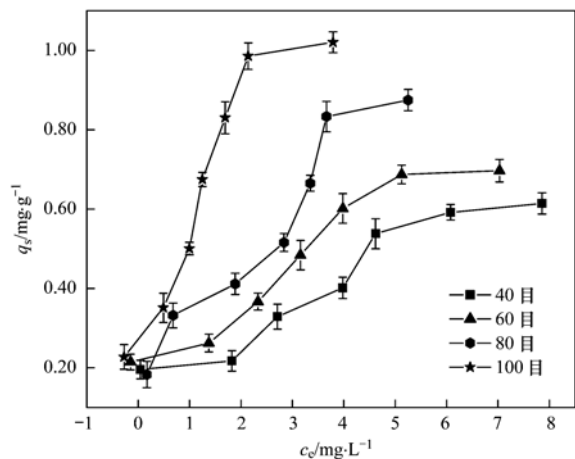


图5 不同粒径对添加 BC-400 黄土吸附 NP 的影响

Fig. 5 Effect of NP on adsorption of the loess soil with the addition of BC-400 biochar with different particle sizes

所以被黄土吸附的疏水性污染物 NP 就越多^[35,36]。

2.9 不同 pH 值对添加生物炭的黄土吸附 NP 的影响

图6为不同pH值对NP在添加BC-400黄土上的吸附影响曲线。可以看出,pH对吸附的影响分为两个阶段,当pH值在4~7变化范围内,NP的吸附量随着pH值的增加而增大;当pH值在7~10变化范围内,NP的吸附量随着pH值的增加而迅速减小。即在中性范围内吸附效果最好,酸性和碱性都不利于NP的吸附。原因是NP呈弱酸性,带有正电的分子与酸性溶液中的 H^+ 产生吸附点位的竞争,pH值越低,加入 H^+ 的量越多,则吸附点位的竞争越大,导致酸性条件下NP吸附量的降低。在碱性溶液中,生物炭表面丰富的 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $C=O$ 等含氧官能团以阴离子($-COO^-$ 和 $-O^-$)的形式存在,与经去质子化作用的NP分子表现相同的电性,

引起排斥作用,导致添加生物炭的黄土对NP的吸附能力降低。碱性越大, OH^- 越多,负电性的排斥作用越强,对NP的吸附量则越少。最终表明添加生物炭的黄土在中性条件下更有利于对NP的吸附^[26,37],与廖小平^[38]对NP在污灌土壤中吸附行为及垂直分布特征研究一致。

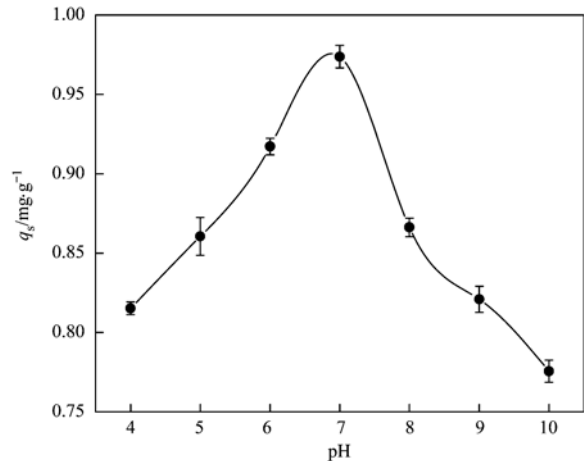


图6 pH值对添加BC-400的黄土吸附NP的影响

Fig. 6 Effect of different pH values on adsorption of NP onto the loess soil with the addition of BC-400 biochar

3 结论

(1) 无论是否添加生物炭,黄土对NP的吸附过程都符合准二级吸附动力学模型,其吸附过程既包括内部扩散过程,还包括分配作用、表面吸附、液膜扩散等吸附机制。且吸附都为快、慢两个反应阶段,并在16 h达到吸附平衡,但添加生物炭黄土比不添加生物炭黄土的慢反应时间要短。

(2) 黄土中添加小麦秸秆制成的生物炭可以有效地提高黄土对NP的饱和吸附量。同时在快反应阶段,添加不同碳化温度的生物炭对黄土吸附NP的影响较小;而在慢反应阶段,随着添加生物炭碳化温度的升高,NP的吸附量和最终饱和吸附量趋势为 $BC-600 > BC-400 > BC-200 > \text{黄土}$ 。

(3) 在不同温度下,添加生物炭黄土对NP的吸附过程符合Freundlich吸附等温模型,属于非均一的多分子层吸附。无论是否添加生物炭,平均自由能 E 值均介于 $2.24 \sim 5.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间,因此说明NP的吸附以物理吸附为主。随着系统温度的升高,添加生物炭黄土对NP的吸附量明显增大。

(4) 黄土和添加不同生物炭黄土对NP吸附过程中的吉布斯自由能 $\Delta G^\theta < 0$,焓变 $\Delta H^\theta > 0$,吸附熵变 $\Delta S^\theta > 0$,表明此吸附是一个自发吸热且混乱程度增大的吸附过程。

(5) 随添加的生物炭热解温度的升高, 黄土对 NP 的吸附效率和饱和吸附量都随之增加. 添加生物炭的黄土颗粒粒径越小, 吸附量越大. 添加生物炭黄土在中性范围内对 NP 的吸附量最大, 酸性和碱性都会造成吸附量的降低.

参考文献:

- [1] 时国庆, 李栋, 卢晓坤, 等. 环境内分泌干扰物质的健康影响与作用机制[J]. 环境化学, 2011, **30**(1): 212-223.
Shi G Q, Li D, Lu X K, *et al.* The health effects and related mechanism of environmental endocrine disruptors [J]. Environmental Chemistry, 2011, **30**(1): 212-223.
- [2] Mao Z, Zheng Y L, Zhang Y Q. Behavioral impairment and oxidative damage induced by chronic application of nonylphenol [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2011, **12**(1): 114-127.
- [3] Kumaran S S, Kavitha C, Ramesh M, *et al.* Toxicity studies of nonylphenol and octylphenol: hormonal, hematological and biochemical effects in *Clarias gariepinus* [J]. Journal of Applied Toxicology, 2011, **31**(8): 752-761.
- [4] Pisapia L, Del Pozzo G, Barba P, *et al.* Effects of some endocrine disruptors on cell cycle progression and murine dendritic cell differentiation [J]. General and Comparative Endocrinology, 2012, **178**(1): 54-63.
- [5] 俞捷, 吴芹, 张镖, 等. 壬基酚对机体的毒性影响及其机制[J]. 环境卫生学杂志, 2013, **3**(3): 268-272.
Yu J, Wu Q, Zhang B, *et al.* Toxic effects of nonylphenol on the organisms and its mechanism [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2013, **3**(3): 268-272.
- [6] 王艳平, 杨正礼, 李正, 等. 壬基酚在土壤中的降解和吸附特性[J]. 农业环境科学学报, 2011, **30**(8): 1561-1566.
Wang Y P, Yang Z L, Li Z, *et al.* Degradation and adsorption of nonylphenol in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, **30**(8): 1561-1566.
- [7] 张彩霞. 生物炭对五氯酚钠和克百威在黄土中吸附行为影响的研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2014.
Zhang C X. Effect of biochar on the adsorption behavior of sodium pentachlorophenolate and carbofuran in loess soil [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2014.
- [8] 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.
Hang 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.
- [9] Roberts 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): 827-833.
- [10] Wen B, Li R J, Zhang S Z, *et al.* Immobilization of pentachlorophenol in soil using carbonaceous material amendments [J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(3): 968-974.
- [11] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, *et al.* Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios [J]. Science of the Total Environment, 2016, **559**(15): 121-129.
- [12] 智勇, 单正军, 卜元卿, 等. 壬基酚异构体在威廉腔环蚓 (*Metaphire guillelmi*) 体内的蓄积特征及对其生长的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2015, **31**(6): 935-941.
Zhi Y, Shan Z J, Bu Y Q, *et al.* Bioaccumulation of Nonylphenol Isomer in *Metaphire guillelmi* and Its Influence on Growth [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2015, **31**(6): 935-941.
- [13] 陆维晨. 壬基酚对雄性 SD 大鼠生殖系统功能的影响[D]. 苏州: 苏州大学, 2014.
Lu W C. Effects of nonylphenol on reproductive system of male SD rats [D]. Suzhou: Suzhou University, 2014.
- [14] 吴乾元, 邵一如, 王超, 等. 再生水无计划间接补充饮用水的雌激素健康风险[J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 1041-1050.
Wu Q Y, Shao Y R, Wang C, *et al.* Health Risk Induced by Estrogens during unplanned indirect potable reuse of reclaimed water from domestic wastewater [J]. Environmental Science, 2014, **35**(3): 1041-1050.
- [15] 姜鲁, 王继华, 李建忠, 等. 炔雌醇和壬基酚在土壤中的吸附-解吸特征[J]. 环境科学, 2012, **33**(11): 3885-3892.
Jiang L, Wang J H, Li J Z, *et al.* Sorption and desorption of 17 α -ethinyl estradiol and 4-n-nonylphenol in soil [J]. Environmental Science, 2012, **33**(11): 3885-3892.
- [16] Yang G P, Ding H Y, Cao X Y, *et al.* Sorption behavior of nonylphenol on marine sediments: effect of temperature, medium, sediment organic carbon and surfactant [J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, **62**(11): 2362-2369.
- [17] Li C L, Berns A E, Schaffer A, *et al.* Effect of structural composition of humic acids on the sorption of a branched nonylphenol isomer [J]. Chemosphere, 2011, **84**(4): 409-414.
- [18] 周强, 黄代宽, 余浪, 等. 热解温度和时间对生物炭 pH 值的影响[J]. 地球环境学报, 2015, **6**(3): 195-200.
Zhou Q, Huang D K, Yu L, *et al.* Effects of pyrolysis temperature, time and biochar mass ratio on pH value determination for four biochar solutions [J]. Journal of Earth Environment, 2015, **6**(3): 195-200.
- [19] 俞花美. 生物质炭对环境中阿特拉津的吸附解吸作用及机理研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2014.
Yu H M. Sorption/desorption characteristics and mechanisms of bio-chars with atrazine in environment [D]. Beijing: China University of Mining & Technology, Beijing, 2014.
- [20] 吴晴雯, 孟梁, 张志豪, 等. 芦苇秸秆生物炭对水中菲和 1, 1-二氯乙烯的吸附特性[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 680-688.
Wu Q W, Meng L, Zhang Z H, *et al.* Sorption characteristics of phenanthrene and 1, 1-dichloroethene onto reed straw biochar in aquatic solutions [J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 680-688.
- [21] 李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 等. 多胺功能化介孔炭对 Pb(II) 的吸附动力学与机制[J]. 环境科学, 2014, **35**(8): 3198-3205.
Li K Q, Wang Y J, Yang M R, *et al.* Adsorption kinetics and mechanism of lead (II) on polyamine-functionalized mesoporous activated carbon [J]. Environmental Science, 2014, **35**(8): 3198-3205.

- [22] 李洋, 宋洋, 王芳, 等. 小麦秸秆生物炭对高氯代苯的吸附过程与机制研究[J]. 土壤学报, 2015, **52**(5): 1096-1105.
Li Y, Song Y, Wang F, *et al.* Effect of wheat straw biochar on high chlorinated benzene sorption process and mechanism[J]. Acta Pedologica Sinica, 2015, **52**(5): 1096-1105.
- [23] Ho Y S, McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents[J]. Process Safety and Environmental Protection, 1998, **76**(4): 332-340.
- [24] Ho Y S, McKay G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat[J]. Water Research, 2000, **34**(3): 735-742.
- [25] Arami M, Limaee N Y, Mahmoodi N M. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, **139**(1): 2-10.
- [26] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **278**(1): 18-25.
- [27] 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): 1015-1020.
Sun H, Jiang Y F, Hu X F, *et al.* Adsorption and influential factors of carbofuran on the loess soil by adding biochar prepared at different temperatures[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(3): 1015-1020.
- [28] 张小平. 胶体、界面与吸附教程[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2008.
- [29] 邢英, 李心清, 周志红, 等. 生物炭对水体中铵氮的吸附特征及其动力学研究[J]. 地球与环境, 2011, **39**(4): 511-516.
Xing Y, Li X Q, Zhou Z H, *et al.* Adsorption and kinetics of ammonium from aqueous medium onto biochar[J]. Earth and Environment, 2011, **39**(4): 511-516.
- [30] Kiran I, Akart T, Ozcan A S, *et al.* Biosorption kinetics and isotherm studies of Acid Red 57 by dried *Cephalosporium aphidicola* cells from aqueous solutions[J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, **31**(3): 197-203.
- [31] Maszkowska J, Wagil M, Mioduszevska K, *et al.* Thermodynamic studies for adsorption of ionizable pharmaceuticals onto soil[J]. Chemosphere, 2014, **111**: 568-574.
- [32] 仇银燕, 张平, 李科林, 等. 玉米秸秆生物炭对苯胺的吸附[J]. 化工环保, 2015, **35**(1): 6-10.
Qiu Y Y, Zhang P, Li K L, *et al.* Adsorption of aniline on corn straw biochar[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2015, **35**(1): 6-10.
- [33] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [34] 王宁, 侯艳伟, 彭静静, 等. 生物炭吸附有机污染物的研究进展[J]. 环境化学, 2012, **31**(3): 287-295.
Wang N, Hou Y W, Peng J J, *et al.* Research progress on sorption of organic contaminants to biochar[J]. Environmental Chemistry, 2012, **31**(3): 287-295.
- [35] Gupta V K, Ali I, Suhas, *et al.* Adsorption of 2, 4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **299**(2): 556-563.
- [36] 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.
- [37] 张莹. 苯酚在典型矿物和沉积物上的吸附降解行为研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2012.
Zhang Y. Adsorption and degradation behavior of phenol on natural sediment and typical minerals[D]. Shenyang: Liaoning University, 2012.
- [38] 廖小平. 壬基酚在污灌区土壤中吸附行为及垂直分布特征研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2013.
Liao X P. The study of adsorption behaviour and vertical distribution of nonylphenol on soils in sewage irrigation area[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2013.

CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory and Impact of Typical Industries on PM _{2.5} in Chengde	CHEN Guo-lei, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4069)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Woodwork-making Industry in Zhejiang Province	YAO Yi, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> (4080)
Emission Inventory of Anthropogenic VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Shanxi Province	YAN Yu-long, PENG Lin (4086)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs of High Pollution Process at Chemical Industrial Area in Winter of China	GAO Song, CUI Hu-xiong, FU Qing-yan, <i>et al.</i> (4094)
Study and Application of Test Method for VOCs Emission Factor of Refueling in Service Station	HUANG Yu-hu, CHANG Yao-qing, REN Bi-qi, <i>et al.</i> (4103)
NH ₃ Emission Characteristics in Landfill Sites in Beijing	CUI Tong, LI Jin-xiang, YANG Yan-yan, <i>et al.</i> (4110)
Inventory and Characteristics of Anthropogenic Ammonia Emission in Xi'an	SU Hang, YAN Dong-jie, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (4117)
Pollution Characteristics of Non-methane Hydrocarbons During Winter and Summer in Foshan City	ZHOU Xue-ming, XIANG Ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (4124)
Water-soluble Inorganic Ions in the Road Ambient Atmospheric Particles of Tianjin	ZHAO Meng-xue, WU Lin, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4133)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Daiyun Mountain National Nature Reserve	YUAN Lei, LI Wen-zhou, CHEN Wen-wei, <i>et al.</i> (4142)
Microbial Activity in Bioaerosols in Winter at the Coastal Region of Qingdao	MENG Xiang-bin, LI Meng-zhe, LI Hong-tao, <i>et al.</i> (4147)
Molecular and Carbon Isotopic Compositions of <i>n</i> -Alkanoic Acids in Smoke from Maize Straw Combustion	LIU Gang, SUN Li-na, XU Hui, <i>et al.</i> (4156)
Gas Transfer Velocity of CH ₄ at Extremely Low Wind Speeds	ZHANG Cheng, LÜ Xin-biao, LONG Li, <i>et al.</i> (4162)
Spectral Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake from Inland of Three Gorges Reservoir Areas: In the View of Riparian Ecosystem Analysis	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (4168)
Characteristics and Pollution Source Analysis of Nutrients in Tributary Outlets of Xitaoxi Watershed	CHEN Shi-wen, YUAN Xu-yin, JIN Jing, <i>et al.</i> (4179)
Analysis of Driving Factors on the Nitrogen Decrease in the Early Stage of the Thermal Stratification in Main Area of Zhoucun Reservoir	ZHANG Chun-hua, HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, <i>et al.</i> (4187)
Characteristics of Organic Phosphorus Fractions in the Sediments of the Black Water Aggregation in Lake Taihu	DONG Dan-ping, ZHANG Ting-xi, ZHANG Ding-yu, <i>et al.</i> (4194)
Impacts of Multiple Disturbance on Migration and Transformation of Endogenous Phosphorus in Lake	CAI Shun-zhi, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> (4203)
Change of Soil Nitrogen Leaching with Summer Maize Growing Periods Under Plastic Film Mulched Cultivation in Danjiangkou Reservoir Area, China	WANG Wei, YU Xing-xiu, HAN Qiang, <i>et al.</i> (4212)
Nutrients Recovery on the Growth of Nitrogen and Phosphorus Starved <i>Microcystis aeruginosa</i>	YUE Dong-mei, LI Jie, XIAO Lin (4220)
Inactivation Efficiency and Mechanism of Three Dominant Fungal Spores in Drinking Groundwater by Chlorine	WEN Gang, ZHU Hong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (4228)
Effect of Water Treatment Process on the Bacterial Multidrug Resistance in Drinking Water	MA Xiao-lin, LU Yang, WANG Yu, <i>et al.</i> (4235)
Characteristics of Disinfection By-products and Genotoxicity During Drinking Water Disinfection with Potassium Monopersulfate Compound Powder	AO Xiu-wei, LI Hao-jie, LIU Wen-jun, <i>et al.</i> (4241)
Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate with Three-dimensional Ordered Mesoporous Co ₃ O ₄ for the Degradation of Rhodamine B	FENG Shan-fang, DENG Si-ping, DU Jia-wen, <i>et al.</i> (4247)
Enhanced Mitigation of Membrane Fouling by Regulations on Floc Morphology in Electrocoagulation	ZHAO Kai, YANG Chun-feng, SUN Jing-qiu, <i>et al.</i> (4255)
Effect of Initial pH on Nitrogen Removal Performance and N ₂ O Emission of a Sequencing Batch CANON Reactor	FU Kun-ming, WANG Hui-fang, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (4261)
Operational Characteristics of the Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal and Removal of Phthalate Esters by Three-dimensional Biofilm-electrode Coupled with Iron/Sulfur Reactor	ZHANG Ya, HAO Rui-xia, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> (4268)
Phosphorus Removal Mechanism of Sulfur/Sponge Iron Composite Fillers Based on Denitrification	FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, LI Meng, <i>et al.</i> (4275)
Optimization of Denitrifying Phosphorus Removal Performance Based on ABR-MBR Combined Process	CHENG Chao-yang, ZHAO Shi-hui, LÜ Liang, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Moderate and Room Temperature on Nitrogen Removal in PN-ANAMMOX Process	YUAN Yan, ZHU Liang (4289)
Influence of Biological Activated Carbon on Simultaneous Nitrification and Denitrification in Inflow with Different C/N Ratios	CUI Yan-ni, QIU Xin, ZHANG Qing-rong, <i>et al.</i> (4296)
Biotransformation of Nitrate to Nitrogen Gas Driven by ANAMMOX Microbes via Zero-valent Iron Under Anaerobic Conditions	ZHOU Jian, WANYAN De-qing, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4302)
A Comparative Study on Performance of an Intermittent Aeration SBR and a Traditional SBR for Treatment of Digested Piggery Wastewater	DONG Bao-gang, SONG Xiao-yan, LIU Rui, <i>et al.</i> (4309)
Biological Pre-treatment of Surplus Sludge Using the Protease-secreting Bacteria	HE Pin-jing, WANG Ying, HU Jie, <i>et al.</i> (4317)
Transfer and Fate of Polybrominated Diphenyl Ethers in an Electrical Equipment Dismantling Area Using a Multimedia Fugacity Model	XUE Nan-dong, CHEN Xuan-yu, YANG Bing, <i>et al.</i> (4326)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Media in Nanning City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng (4333)
PBDEs Levels in House Dust and Human Exposure to PBDEs via Dust Ingestion in Hangzhou	JIN Man-tong, TENG Dan-dan, ZHENG Yan-xia, <i>et al.</i> (4341)
Evaluating Biochar-Water Sorption Coefficients of Pharmaceutically Active Compounds by Using a Linear Free Energy Relationship	WANG Jia-yi, BI Er-ping (4349)
Characteristics of Bacterial Communities in Surface-flow Constructed Wetlands	WEI Jia-ming, CUI Li-juan, LI Wei, <i>et al.</i> (4357)
Community Structure and Activity Analysis of the Nitrifiers in Raw Sewage of Wastewater Treatment Plants	YU Li-fang, DU Qian-qian, FU Xue-tao, <i>et al.</i> (4366)
Effects of Fertilization on Soil Microbial Abundance and Community Structure at DNA and cDNA Levels in Paddy Soils	WANG Cong, WU Ne, HOU Hai-jun, <i>et al.</i> (4372)
Effects of Bisphenol A on Characteristics of Paddy Soil Microbial Community Under Different Cultural Conditions	LIU Chang, HUANG Ya-dan, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (4380)
Identification of a Facultative Bacterium Strain with the Ability to Methylate Mercury Under Both Aerobic and Anaerobic Conditions	TAO Lan-lan, XIANG Yu-ping, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4389)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Vegetable Soils in Beijing	ZHANG Lan-he, WANG Jia-jia, HA Xue-jiao, <i>et al.</i> (4395)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Sika Deer Farm	HUANG Fu-yi, AN Xin-li, CHEN Qing-lin, <i>et al.</i> (4402)
Comparison of Toxic Effect of Siliceous Mineral Dusts on Lung Epithelial A549 Cells	HUO Ting-ting, DONG Fa-qin, DENG Jian-jun, <i>et al.</i> (4410)
Effect of Adding Compound Adsorbent on Phenanthrene and Cr(VI) Absorption by Lou Soil	LI Wen-bin, MENG Zhao-fu, WU Qiong, <i>et al.</i> (4419)
Effect of Biochar on Adsorption Behavior of Nonylphenol onto Loess Soil in Northwest China	ZHANG Zhen-guo, JIANG Yu-feng, MU Zhong-feng, <i>et al.</i> (4428)
Soil Respiration in Response to Different Ridge/Furrow Ratios and Its Relationship with Soil Moisture and Temperature Under Ridge-Furrow Planting Patterns	WANG Chang-jiang, SHI Cheng-xiao, FENG Fan, <i>et al.</i> (4437)
Effects of Straw in Combination with Reducing Fertilization Rate on Soil Nutrients and Enzyme Activity in the Paddy-Vegetable Rotation Soils	HUANG Rong, GAO Ming, WAN Yi-lin, <i>et al.</i> (4446)

《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11月15日 第37卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 11 Nov. 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