ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第5期

Vol.39 No.5

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 5 期
2018 年 5 月 15 日

目 次

餐饮行业细颗粒物($PM_{2.5}$)排放测算方法:以上海市为例 …… 王红丽, 景盛翱, 楼晟荣, 陶士康, 乔利平, 李莉, 黄成, 林立, 陈长虹(1971)
上海夏季 $PM_{2.5}$ 中有机物的组分特征、空间分布和来源 …… 高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 乔利平, 李莉, 朱书慧, 楼晟荣, 陶士康, 冯加良, 李想, 陈长虹(1978)
北京南郊区 $PM_{2.5}$ 中水溶性无机盐季节变化及来源分析 …… 高韩钰, 魏静, 王跃思(1987)
基于样方法的天津市春季道路扬尘 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子特征及来源解析 …… 赵静琦, 姬亚芹, 张蕾, 王士宝, 李越洋(1994)
广州秋季 HONO 污染特征及夜间来源分析 …… 田智林, 杨闻达, 虞小芳, 张曼曼, 张贺伟, 程丁, 程鹏, 王伯光(2000)
基于硫氧同位素研究南京北郊夏季大气中硫酸盐来源及氧化途径 …… 韩珣, 任杰, 陈善莉, 王瑾瑾, 沈潇雨, 魏英, 郭照冰, 朱彬(2010)
区县尺度机动车高分辨率排放清单建立方法及应用 …… 樊守彬, 郭津津, 李雪峰(2015)
典型工业生物质锅炉多环芳烃排放特征 …… 林玉君,白莉,王焕香,肖文, 刘军,向运荣,张春林(2023)
多时间尺度 HSPF 模型参数不确定性研究 …… 庞树江, 王晓燕, 马文静(2030)
氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源 …… 金赞芳, 张文辽, 郑奇, 朱晨阳, 李非里(2039)
白洋淀水体挥发性有机物污染特征与风险评价 …… 高秋生,赵永辉,焦立新,田自强,杨柳,杨苏文, 崔志丹,郝子峰(2048)
太湖颗粒态有机质的荧光特征及环境指示意义 …… 吕伟伟, 姚昕, 张保华, 刘延龙, 李元鹏(2056)
长江口潮滩表层沉积物中微塑料的分布及沉降特点 …… 朱晓桐, 衣俊, 强丽媛, 程金平(2067)
桂林五里峡水库丰水期溶解有机碳特征 …… 卢晓漩,李强,靳振江,彭文杰,房君佳,黄炳惠,宋昂(2075)
青藏高原多年冻土区典型植被下河流溶解性有机碳的生物可利用性 …… 马小亮, 刘桂民, 吴晓东, 徐海燕, 叶琳琳, 张晓兰, 白炜(2086)
城郊与城镇河流中溶解性有机质与重金属的相关性 …… 梁梦琦, 邵美玲, 曹昌丽, 纵亚男, 唐剑锋(2095)
溶解性有机质在岩溶水系统中的迁移转化及影响因素分析 …… 张连凯, 刘朋雨, 覃小群, 单晓静, 刘文, 赵振华, 姚昕, 邵明玉(2104)
三峡库区澎溪河回水区溶解态金属离子来源和时空分布特征分析 …… 赵晓松, 蔚建军, 付莉, 姜伟, 周川, 李波, Douglas Haffner, Christopher Weisener, 张磊(2117)
澜沧江流域沉积物间隙水-上覆水营养盐特征与交换通量分析 …… 望雪, 程豹, 杨正健, 刘德富, 徐雅倩(2126)
蓄水期三峡水库香溪河沉积物-水系统营养盐分布特征 …… 苏青青, 刘德富, 纪道斌, 宋林旭, 崔玉洁, 李欣, 陈秀秀, 刘心愿(2135)
两种沉水植物对上覆水和间隙水中各形态磷的影响 …… 杨文斌, 高顺峰, 万锐, 孙祥, 王赢(2145)
于桥水库沉积物-水界面氮磷剖面特征及交换通量 …… 文帅龙, 龚琬晴, 吴涛, 郑小兰, 江雪, 李鑫, 钟继承(2154)
岷江干流表层沉积物中磷形态空间分布特征 …… 杨耿, 秦延文, 韩超南, 马迎群, 刘志超, 杨晨晨(2165)
农业排水沟渠硝态氮吸收动力学特征及相关性分析 …… 李如忠, 殷齐贺, 高苏蒂, 陈广洲(2174)
不同合成条件对 ZnAl-LDHs 覆膜改性生物陶粒除磷效果的影响 …… 向洋, 张翔凌, 雷雨, 方晨佳, 袁野, 姜应和, 徐舟影(2184)
真空紫外/过二硫酸盐去除饮用水中嗅味物质 …… 孙昕, 史路肖, 张燚, 杨娌, 唐晓(2195)
石墨烯负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解金橙 G …… 夏文君, 刘锋, 郝尚斌, 黄天寅, 王忠明, 陈家斌(2202)
载镧或铈生物炭吸附水体中As(Ⅴ)的作用机制 …… 李锦, 祖艳群, 李刚, 孙国新(2211)
DOM 不同相对分子质量组分在无机矿物上的吸附及其对卡马西平吸附的影响实验 …… 梁雨, 何江涛, 张思(2219)
污水处理厂中有机磷阻燃剂的污染特征 …… 孙佳薇, 丁炜楠, 张占恩, 王俊霞, 顾海东(2230)
低温污水前置强化混凝 …… 刘海龙, 任宇霞, 张忠民(2239)
印染废水反渗透脱盐系统运行性能及膜污堵特性 …… 谭玉珺, 张泽田, 吴乾元, 姚颖, 胡洪营, 丘培文(2249)
生物膜 CANON 反应器性能的优化:从 FBBR 到 MBBR …… 付昆明, 李慧, 周厚田, 仇付国(2256)
两次污泥颗粒化过程中微生物群落的动态变化 …… 高景峰, 张丽芳, 张树军, 高永青, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲(2265)
铝、铁、钛 3 种金属盐基混凝剂调理污泥的性能比较 …… 王晓萌, 王鑫, 杨明辉, 张淑娟(2274)
热、热碱处理对污泥溶胞和溶解性有机物的影响 …… 代勤, 张文哲, 于潘芬, 易皓, 刘俊新, 肖本益(2283)
停曝时间比对亚硝化颗粒污泥形成的影响 …… 李冬, 郭跃洲, 曹美忠, 劳会妹, 李帅, 张杰(2289)
中国城市污泥中汞含量的时空分布特征 …… 王宁,刘清伟,职音,程柳,麻冰涓,毛宇翔(2296)
夏季太湖草/藻型湖区 N_2O 生成与迁移特征及其影响因素 …… 郑小兰, 文帅龙, 李鑫, 龚琬晴, 刘德鸿, 钟继承(2306)
太湖藻型湖区 CH_4、CO_2 排放特征及其影响因素分析 …… 贾磊, 蒲旖旎, 杨诗俊, 苏荣明珠, 秦志昊, 张弥(2316)
内蒙古典型草原季节性冻土区土壤剖面 CO_2、N_2O 特征 …… 李晋波,姚楠,李秀,赵英,张阿凤,兰志龙,范庭(2330)
黄土高原成龄苹果园生态系统 CO_2 通量特征 …… 杨剑锋, 杨小妮, 王俊花, 段宇敏, 祁香宁, 张林森(2339)
生物炭施用量对紫色水稻土温室气体排放的影响 …… 祁乐, 高明, 郭晓敏, 牛海东, 李婷, 孙涛, 曹群羚, 汤镓豪(2351)
不同施肥处理对东北黑土温室气体排放的短期影响 …… 李平, 郎漫, 李淼, 魏玮, 李凯凯(2360)
ITS 高通量测序研究黄海微型真核浮游生物多样性及分布特征 …… 张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 张晓娇(2368)
不同排海方式城市尾水微生物扩散规律 …… 郎秀璐, 宋志文, 徐爱玲,牛成洁, 郭明月(2380)
旅游活动对岩溶洞穴地下水中细菌群落的影响:以重庆丰都两个洞穴为例 …吕现福, 贺秋芳, 王凤康, 赵瑞一, 张弘(2389)
不同沼灌年限稻田土壤微生物群落分析 …… 朱金山, 张慧, 马连杰, 廖敦秀, 杨星勇, 王龙昌, 王定勇(2400)
生物炭对褐土理化特性及真菌群落结构的影响 …… 阎海涛, 殷全玉, 丁松爽, 任天宝, 许家来, 宗浩, 高强, 刘国顺(2412)
铅锌尾矿砂污染下的岩溶土壤微生物群落碳源代谢特征 …房君佳,李强,刘畅,靳振江,梁月明,黄炳惠,卢晓漩,彭文杰(2420)
湖库沉积物好氧反硝化菌群脱氮特性及种群结构 …… 康鹏亮, 张海涵, 黄廷林, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾竞宇(2431)
反硝化菌群的萘代谢与反硝化偶联机制 …… 张泽宇, 王明霞, 程永毅, 周志峰(2438)
广西西江流域土壤铅空间分布与污染评价 …… 张云霞, 宋波, 陈同斌, 伏凤艳, 黄飞, 庞瑞, 潘惠姝(2446)
三峡库区消落带农业活动对土壤汞变化的影响 …… 陈秋禹, 孙松, 尹德良, 王永敏, 张成, 王定勇(2456)
水稻不同生长时期不同组织中抗砷内生菌的筛选与鉴定 …… 王伯勋, 王学东, 段桂兰(2464)
汞在酸性紫色水稻土的转化与水稻汞富集特征 …… 李雨芩, 孙涛, 邓晗, 张成, 王永敏, 王定勇(2472)
华北平原不同生产模式设施蔬菜生命周期环境影响评价 …… 徐强, 胡克林, 李季, 韩卉, 杨合法(2480)
基于细菌毒性测试与小鼠肺基因转录分析的 $PM_{2.5}$ 健康效应 …… 宋鹏程, 陆书玉, 魏永杰, 陈晓倩, 罗丽娟(2489)
中国 $PM_{2.5}$ 污染空间分布的社会经济影响因素分析 …… 段杰雄, 翟卫欣, 程承旗, 陈波(2498)
《环境科学》征订启事(2094) 《环境科学》征稿简则(2164) 信息(2183, 2411, 2445)

载镧或铈生物炭吸附水体中As(Ⅴ)的作用机制

李锦[1,2], 祖艳群[1], 李刚[3], 孙国新[2*]

(1. 云南农业大学资源与环境学院, 昆明 650201; 2. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室, 厦门 361021)

摘要: 本实验采用一步热解法制备载稀土元素镧和铈生物炭(La-BC、Ce-BC), 并对其吸附As(Ⅴ)的机制进行讨论. 吸附实验结果表明, 相对于 BC、Ce-BC, La-BC 对As(Ⅴ)有较强的吸附能力, 在 pH = 7 时理论最大吸附量为 20.1 mg·g^{-1}. 在 pH 为 5 ~ 9 范围内随 pH 升高吸附量降低, 最高(pH = 5)为 39.1 mg·g^{-1}, 最低(pH = 9)仅为 17.6 mg·g^{-1}, 在酸性条件下吸附能力较强. 根据 SEM-EDS、FTIR、XPS 分析, 吸附机制为 La-BC 上C═O与 La—O 官能团参与吸附As(Ⅴ)并分别转化为 C—O 和 La—OH. Ce-BC 对As(Ⅴ)吸附能力较差, 是由于 Ce-BC 上虽然存在C═O与 Ce—O 官能团, 但无法参与吸附As(Ⅴ).

关键词:生物炭; 镧; 铈; 五价砷; 吸附

中图分类号: X131.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)05-2211-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201709215

Mechanism of As(Ⅴ) Removal from Water by Lanthanum and Cerium Modified Biochars

LI Jin[1,2], ZU Yan-qun[1], LI Gang[3], SUN Guo-xin[2*]

(1. College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China; 2. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

Abstract: Loaded lanthanum or cerium biochars were prepared by one step pyrolysis of $La(NO_3)_3$-laden or $Ce(NO_3)_3$-laden rice hulls and were employed for enhancing the adsorption of As(Ⅴ) from water. In contrast with BC and Ce-BC in this study, La-BC had better adsorption capacity in the acidic condition. The maximum adsorption capacity could reach 20.1 mg·g^{-1}. With increased pH, the adsorption capacity of La-BC was reduced. The highest adsorption capacity reached 39.1 mg·g^{-1} (pH = 5) and the lowest was 17.6 mg·g^{-1} (pH = 9). The resulting La-BC with As(Ⅴ) adsorption was characterized by SEM-EDS, FTIR, and XPS. There were two types of active adsorption sites for As(Ⅴ), oxygen-rich functional groups and lanthanum oxide. Although Ce-BC had oxygen-rich functional groups and cerium oxide, it was unable to participate in the adsorption of As(Ⅴ) from water.

Key words: biochar; lanthanum; cerium; As(Ⅴ); adsorption

砷是自然环境中普遍存在的类金属元素, 毒性很大[1]. 好氧环境中砷以As(Ⅴ)为主, 主要以水合阴离子形式存在. 现阶段水体中去除As(Ⅴ)技术主要包括:电絮凝、化学沉淀、过滤、反渗透、离子交换、膜处理、生物法等[2], 而这些技术中吸附去除法因其操作简便、成本低廉等特点, 引起了广泛的关注.

生物炭(biochar, BC)作为一种吸附材料, 被广泛应用于各类吸附研究中[2~5]. 但生物炭表面带负电荷, 因此阴离子吸附能力较弱[6], 单一生物炭吸附As(Ⅴ)效果不是很理想[7]. 需要对生物炭进行改性修饰, 从而增加生物炭的吸附As(Ⅴ)能力. 提高除As(Ⅴ)能力的方法包括:优化微观结构、表面官能团, 或在生物炭表面负载活性基团[8]. 然而, 对生物炭进行优化的过程通常是复杂且耗时的, 因此如何能在制作生物炭的过程中既不额外附加繁杂的负载过程, 又能进一步提高生物炭吸附去除As(Ⅴ)能力, 这一问题受到普遍关注.

化学共沉淀法被广泛地用来给生物炭表面负载金属活性基团[4, 9]. 但通常情况下, 化学共沉淀法负载金属活性基团是在热解生物炭之后, 这样不仅工艺复杂, 而且由于共沉淀还使得生物炭孔隙减小[8]. 一步热解负载金属盐的生物质生产改性生物炭是非常容易实现的[10, 11].

稀土元素的氧化物因其具有有较高的阴离子吸附能力[1, 2, 6], 已被应用于净化水体的研究. 但直接投加稀土元素化合物, 不易回收处理, 并且在增加成本同时还容易造成二次污染问题. 因此, 将稀

收稿日期: 2017-09-25; **修订日期**: 2017-10-25
基金项目: 国家自然科学基金项目(41571130062, 41371459)
作者简介: 李锦(1992 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染修复技术, E-mail:maxbai123@163.com
* 通信作者, E-mail:gxsun@rcees.ac.cn

土元素负载于生物炭上既便于回收降低成本，减轻二次污染的风险，还可以使稀土元素在生物炭上均匀分布以增加稀土元素对阴离子的吸附能力. 但到目前为止，国内外对负载稀土元素的材料，大部分集中在使用胶体或直接制备纳米材料上[12~14]，使用生物炭作为载体负载稀土元素的研究较少. 并且载稀土材料吸附阴离子的研究多集中于对有机污染物的吸附[5, 6, 15, 16]，吸附 As 的研究较少，机制尚不明确. 故本研究采用一步热解负载稀土元素镧和铈的稻壳制备生物炭，拟分析改性后的生物炭对 As(Ⅴ)的吸附能力变化，以及溶液初始 pH 和溶液初始浓度对生物炭吸附 As(Ⅴ)能力的影响，并分析其吸附机制.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂：硝酸镧[$La(NO_3)_3$]、硝酸铈[$Ce(NO_3)_3$]、氢氧化钠(NaOH)、硝酸(HNO_3)、硝酸钠($NaNO_3$)、砷酸钠(Na_3AsO_4)均为分析纯.

实验中所使用的主要仪器有：马弗炉(3-1750A 型，美国 Neytech)；pH 计(FE28-Standard 型，梅特勒)；冷冻干燥机(FD-1-50 型，)，空气恒温振荡器(IS-RDV3 型，美国精骐)，电热恒温干燥箱，超声混匀仪(KQ-500B 型，昆山舒美).

1.2 生物炭及载镧或铈元素生物炭的制备

实验选用水稻稻壳作为烧制生物炭的原料，取一定量的稻壳加入不锈钢密封罐中，压实封口后放入马弗炉中，缺氧条件下 40 ℃·min^{-1} 升温至 450℃，停留 4 h，冷却后取出生物炭，在研钵中磨碎并过 80 目筛，收集后标注 BC.

载稀土元素生物炭采用一步热解法，直接热解负载稀土元素的稻壳获得. 取 140 g 稻壳浸泡在 1 L 0.1 mol·L^{-1}的 $La(NO_3)_3$ 或 $Ce(NO_3)_3$ 溶液中，放置在超声混匀仪上进行超声混匀 2 h，使溶液快速浸入稻壳中. 超声后稻壳放入烘箱中(70℃)，直到烘干(24 h). 将烘干后的稻壳装入不锈钢密封罐，放入马弗炉中，缺氧条件下 450℃烧制 4 h. 冷却后将生物炭取出，在研钵中磨碎并过 80 目筛，分别将载镧和载铈生物炭标注为 La-BC、Ce-BC.

1.3 载镧或铈生物炭吸附As(Ⅴ)实验

吸附实验中所有 As(Ⅴ)溶液均使用去离子水配置，溶液离子强度均使用 $NaNO_3$ 调节为 0.01 mol·L^{-1}，使用 1 mol·L^{-1} NaOH 或 HNO_3 调节溶液 pH. 每组实验均设置 3 个平行样品. As(Ⅴ)溶液中生物炭的加入量为 1 g·L^{-1}.

在考察生物炭吸附 As(Ⅴ)能力实验中，配制 As(Ⅴ)溶液浓度为 60 mg·L^{-1}，调节溶液初始 pH 为 7. 分别称取 1.00 g 生物炭于 1 L 蓝盖瓶中，并加入 1 L As(Ⅴ)溶液，放在溶液混匀仪中，25℃恒温混合 24 h. 实验包括空白(不加生物炭，CK)，普通生物炭(BC)，载镧生物炭(La-BC)和载铈生物炭(Ce-BC). 吸附平衡后取约 10 mL 溶液经 0.45 μm 水相滤膜过滤，每个样品分别取 3 次样，剩余溶液使用真空抽滤器过滤. 收集过滤后生物炭样品，使用冷冻干燥机干燥，分别将干燥后的 BC、La-BC、Ce-BC 标注为 BC + As、La-BC + As、Ce-BC + As.

为了考察 pH 对生物炭吸附 As(Ⅴ)的影响，调节溶液初始 pH 为 5、6、7、8、9. As(Ⅴ)溶液初浓度为 60 mg·L^{-1}. 分别称取 0.04 g 生物炭于 50 mL 离心管中，并加入 40 mL As(Ⅴ)溶液，放在溶液混匀仪中，25℃恒温混合 24 h. 实验包括 BC、La-BC、Ce-BC.

考察溶液初始浓度对生物炭吸附 As(Ⅴ)的影响实验中，先配置 500 mg·L^{-1}的 As(Ⅴ)母液，再使用 0.01 mol·L^{-1} $NaNO_3$ 溶液依次稀释至 5、10、20、40、60、100 mg·L^{-1}，并调节溶液初始 pH 为 7. 分别称取 0.04 g 生物炭于 50 mL 离心管中，并加入 40 mL 对应浓度 As(Ⅴ)溶液，放在溶液混匀仪中，25℃恒温混合 24 h.

吸附平衡后的溶液经 0.45μm 水相滤膜过滤，使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)(Optima 700DV 型)测定样品中 As(Ⅴ)浓度.

1.4 载镧或铈元素生物炭的表征

使用扫描电子显微镜(SEM-EDS)(SU-8020，日立)观察 BC、La-BC、Ce-BC、BC + As、La-BC + As、Ce-BC + As. 对比吸附 As(Ⅴ)前后生物炭外观变化，使用 EDS 扫描生物炭表面，根据元素含量变化，分析镧或铈元素的负载情况和对 As(Ⅴ)的吸附情况. 生物炭样品灰分含量测定参照 ASTM D1762-84(2013)进行，pH 测定参照 GB/T 12496.7-1999 进行. 使用 X-射线荧光光谱仪(XRF)(AXIOS-MAX 型)分析 BC、La-BC、Ce-BC 表面元素构成及价态. 使用傅氏转换红外光谱分析仪(FTIR)(IS-50 型)分析 BC、La-BC、Ce-BC、La-BC + As 表面有机官能团，根据谱图出现吸收峰的位置变化分析表面有机官能团变化. 使用 X-射线光电子能谱分析仪(XPS)(ESCALAB 250Xi 型)分析 BC、La-BC、Ce-BC、La-BC + As 表面元素化学价态、官能团构成，

根据谱图拟合峰相对含量的变化分析生物炭表面官能团构成变化.

1.5　等温吸附曲线模型拟合

等温吸附曲线可以用来表征在不同平衡浓度下吸附剂对As(Ⅴ)的吸附量，并且通过与模型拟合可以得到吸附剂对As(Ⅴ)的理论最大吸附量. 本实验中的吸附过程用 Langmuir 方程[式(1)]、Freundlich 方程[式(2)]、Langmuir-Freundlich 方程[式(3)]、Temkin 方程[式(4)]、Toth 方程[式(5)]和 Dubinin-Radushkevich 方程[式(6)]进行线性拟合[17].

$$Q_e = \frac{Q_m k_L c_e}{1 + k_L c_e} \tag{1}$$

$$Q_e = k_F c_e^n \tag{2}$$

$$Q_e = \frac{Q_m k_{LF} c_e^n}{1 + k_{LF} c_e^n} \tag{3}$$

$$Q_e = \frac{RT \ln(Ac_e)}{b} \tag{4}$$

$$Q_e = \frac{Q_m c_e}{(k_T + c_e)^{1/t}} \tag{5}$$

$$Q_e = Q_m \exp\left(-k_{DR}\left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right)^2\right]\right) \tag{6}$$

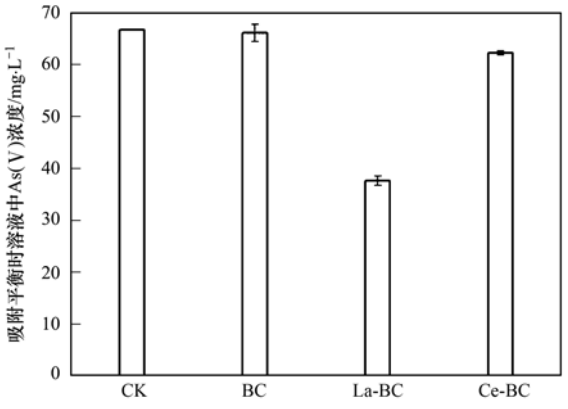
式中，c_e(mg·L^{-1})是吸附达到平衡时溶液中As(Ⅴ)浓度，Q_e(mg·g^{-1})是吸附达到平衡时吸附剂对As(Ⅴ)的平衡吸附量，Q_m(mg·g^{-1})是吸附剂对As(Ⅴ)理论最大吸附量，k_L 是 Langmuir 模型常数，k_F 是 Freundlich 模型常数，k_{LF} 是 Langmuir-Freundlich 模型常数，n 是线性常数，b、A 是 Temkin 模型常数，k_T 为 Toth 模型常数，t 为 Toth 模型中不均匀能量参数，k_{DR} 为 Dubinin-Radushkevich 模型常数[5].

2　结果与讨论

2.1　载镧或铈生物炭批量吸附实验

2.1.1　生物炭吸附As(Ⅴ)效果实验

在 pH=7 的条件下，加入 BC 后的As(Ⅴ)溶液浓度为 66.1 mg·L^{-1}，与未加入生物炭的As(Ⅴ)溶液浓度(66.7 mg·L^{-1})的溶液相比，差别不显著(图1)，这说明 BC 对于As(Ⅴ)没有吸附能力. 加入 La-BC 后的As(Ⅴ)溶液浓度(37.7 mg·L^{-1})明显降低，去除率达到43.5%，说明 La-BC 对As(Ⅴ)有较强的吸附去除能力. 加入 Ce-BC 后的As(Ⅴ)溶液浓度(62.2 mg·L^{-1})，变化较小，只去除了 6.7%，Ce-BC 对As(Ⅴ)吸附能力较弱.



BC:生物炭，La-BC:载镧生物炭，Ce-BC:载铈生物炭，下同

图1　BC、La-BC、Ce-BC 对As(Ⅴ)去除效果

Fig. 1　Effect of BC, La-BC, and Ce-BC on arsenic removal

2.1.2　溶液初始 pH 对As(Ⅴ)吸附的影响

在溶液初始浓度相同，生物炭投加量相同的情况下，pH 对 BC、La-BC、Ce-BC 吸附As(Ⅴ)的影响(图2)与生物炭吸附效果实验结果相同，在所研究的 pH 范围内(pH 为5～9)，BC 对As(Ⅴ)几乎没有吸附能力. La-BC 吸附As(Ⅴ)受溶液初始 pH 影响较大. 在酸性条件下(pH 为5、6)，表现出较高的吸附能力. 这与其他载镧材料吸附水体As(Ⅴ)的实验结果相同[9]. 随着 pH 升高，吸附能力明显降低，pH=5 时吸附量最高达到 39.1 mg·g^{-1}，pH=9 时吸附量最低，仅为 17.6 mg·g^{-1}. Ce-BC 对As(Ⅴ)吸附能力同样也受 pH 的影响，随 pH 升高而降低. 这一结果与载铈材料吸附溶液中As(Ⅲ)结果相同[12]. 在 pH=5 时，吸附量最大，为 8.1 mg·g^{-1}，pH=9 时没有吸附能力. pH 越高生物炭吸附能力越差这可能是因为载镧或铈吸附剂等电点在6～7附近[1, 9, 16, 18]，pH 大于7时吸附剂表面带负电，而As(Ⅴ)在 pH 为2～7时，在水中主要以 $H_2AsO_4^-$ 形式存在[7, 19]，也带负电，这使得二者之间产生电荷排斥，使吸附量降低. 吸附平衡后溶液 pH 变化趋势与溶液初始 pH 相同(图3)，不再分开讨论.

2.1.3　As(Ⅴ)等温吸附实验

在25℃下，La-BC 吸附As(Ⅴ)(图4)，生物炭加入量相同的情况下，在溶液初始浓度为5、10、20 mg·L^{-1}时，吸附量随着溶液浓度的增加，也随之快速增加；在溶液初始浓度超过 40 mg·L^{-1}后，吸附量增加得非常缓慢，稳定在 19.5 mg·g^{-1}左右，这可能是因为 La-BC 对As(Ⅴ)吸附接近饱和. 由此可知，在一定范围内溶液的初始浓度越高 La-BC 对As(Ⅴ)的吸附量越大；超过最大吸附量后溶液初

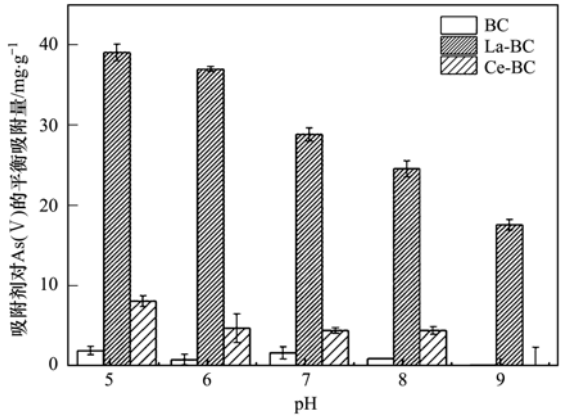


图 2 pH 对 BC、La-BC、Ce-BC 吸附As(Ⅴ)的影响

Fig. 2 Effect of pH on BC, La-BC, and Ce-BC adsorbed As(Ⅴ)

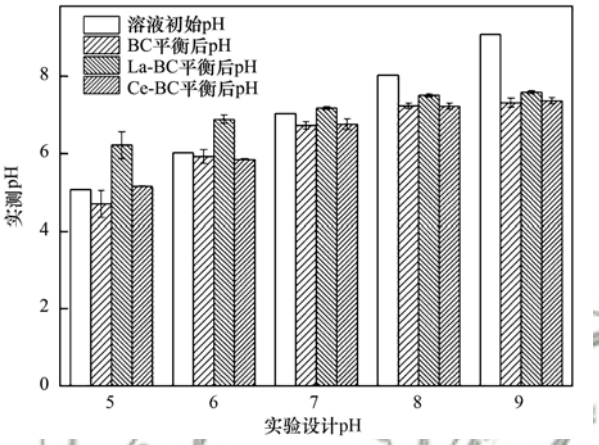


图 3 吸附平衡后溶液 pH 变化

Fig. 3 The pH of the solution after reaching adsorption equilibrium

始浓度不再产生影响[12]. Ce-BC 吸附As(Ⅴ)时，在初始浓度为 5、10、20 mg·L^{-1}时，吸附量也随着溶液初始浓度的增加，随之增加. 当溶液初始浓度为 40 mg·L^{-1}时达到最大吸附量 4.0 mg·g^{-1}，之后随着溶液初始浓度的增加吸附量趋于稳定.

根据拟合的数据可以看出(表 1)，La-BC 与 4 种模型都有很好的拟合效果. 与 Langmuir-Freundlich 方程拟合的结果最好(R^2 = 0.987)，说明 La-BC 吸附As(Ⅴ)的吸附过程同时包括单分子层和多分子层吸附. Langmuir 方程拟合的相关系数(R^2 = 0.966)高于 Freundlich 方程拟合的相关系数(R^2 = 0.929)，这说明 La-BC 对As(Ⅴ)的吸附过程以单分子层吸附为主[5]. 根据 Langmuir 方程拟合结果，La-BC 对 As(Ⅴ)的理论最大吸附量为 20.1 mg·g^{-1}. Temkin 方程的相关系数(R^2 = 0.952)低于 Toth 方程(R^2 = 0.967)拟合的相关系数也印证了 La-BC 吸附As(Ⅴ)的过程是以单分子层吸附为主的这一结论. 与 Dubinin-Radushkevich 拟合相关系数(R^2 = 0.922)低于与 Langmuir 方程拟合的相关系数(R^2 = 0.966)，说明吸附过程中存在有微孔作用，但并不是主要吸附过程.

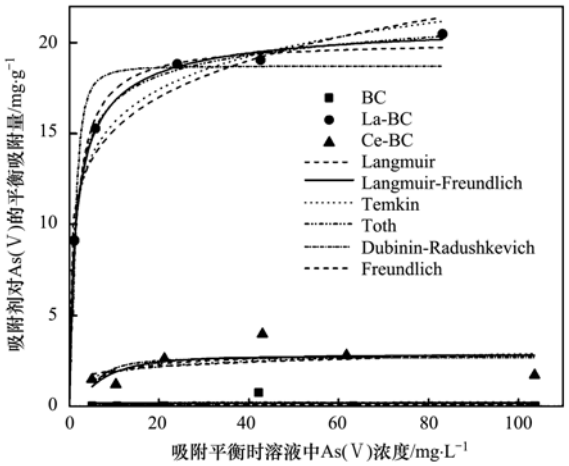


图 4 BC、La-BC、Ce-BC 对As(Ⅴ)的等温吸附曲线

Fig. 4 Adsorption isotherms of As(Ⅴ) adsorption by BC, La-BC, and Ce-BC

而 Ce-BC 吸附As(Ⅴ)的数据与模型拟合相关系数均小于 0.9，结合初始 pH 对其吸附能力影响的数据，可以说 Ce-BC 对As(Ⅴ)吸附能力较差，不是理想的吸附材料.

表 1 吸附等温曲线拟合参数[1)]

Table 1 Isotherm parameters for As(Ⅴ) adsorption

项目	Langmuir 方程			Freundlich 方程			Langmuir-Freundlich 方程			
	Q_m	k_L	R^2	n	k_F	R^2	Q_m	k_{LF}	n	R^2
La-BC	20.1	0.643	0.966	0.162	10.5	0.929	21.3	0.665	0.744	0.987
Ce-BC	3.45	0.142	0.585	0.220	1.21	0.467	3.34	0.103	1.17	0.591
项目	Temkin			Dubinin-Radushkevich			Toth			
	b	A	R^2	Q_m	k_{DR}	R^2	Q_m	k_T	t	R^2
La-BC	941	37.6	0.952	18.7	5.50×10^{-3}	0.922	16.2	1.01	1.06	0.967
Ce-BC	4258	3.08	0.514	2.88	0.047	0.424	—	—	—	—

1)“—”表示实验中没有相关数据，下同

2.2 吸附剂的表征实验

由扫描电镜图可见 3 种生物炭表面结构差异明显(图 5). 生物炭 BC 整体呈蜂窝状，多孔，大孔壁上有小孔，这可能与烧制生物炭的稻壳形态有关；断

面整齐，表面光滑，附着少量颗粒，结合 EDS 能谱图结果，这些小颗粒的主要元素为 C，可能是被磨碎的小颗粒的生物炭. 而负载稀土元素的生物炭 La-BC、Ce-BC 整体也呈蜂窝状多孔，大孔壁上有小孔. 不同的是后两者表面明显粗糙且附着大量颗粒. 与 BC 相比，明显后两者的孔壁变薄，大孔壁上小孔也不明显. 负载镧或铈元素后的生物炭表面不光滑、孔壁变薄可能是由负载时使用的 $La(NO_3)_3$、$Ce(NO_3)_3$ 中 NO_3^- 引起的. NO_3^- 具有一定的氧化性，El-Hendawy 等[20]通过使用 HNO_3 改变活性炭表面结构，从而增加活性炭的吸附 Pb 能力，HNO_3 对生物炭表面产生腐蚀，使得生物炭表面不光滑，孔壁变薄. 结合 EDS 能谱图结果，La-BC 和 Ce-BC 表面颗粒主要构成元素分别为 La 和 Ce，表面大量的颗粒主要为负载的镧或铈元素化合物颗粒. 并且由此可知，镧和铈元素成功地负载到生物炭表面上.

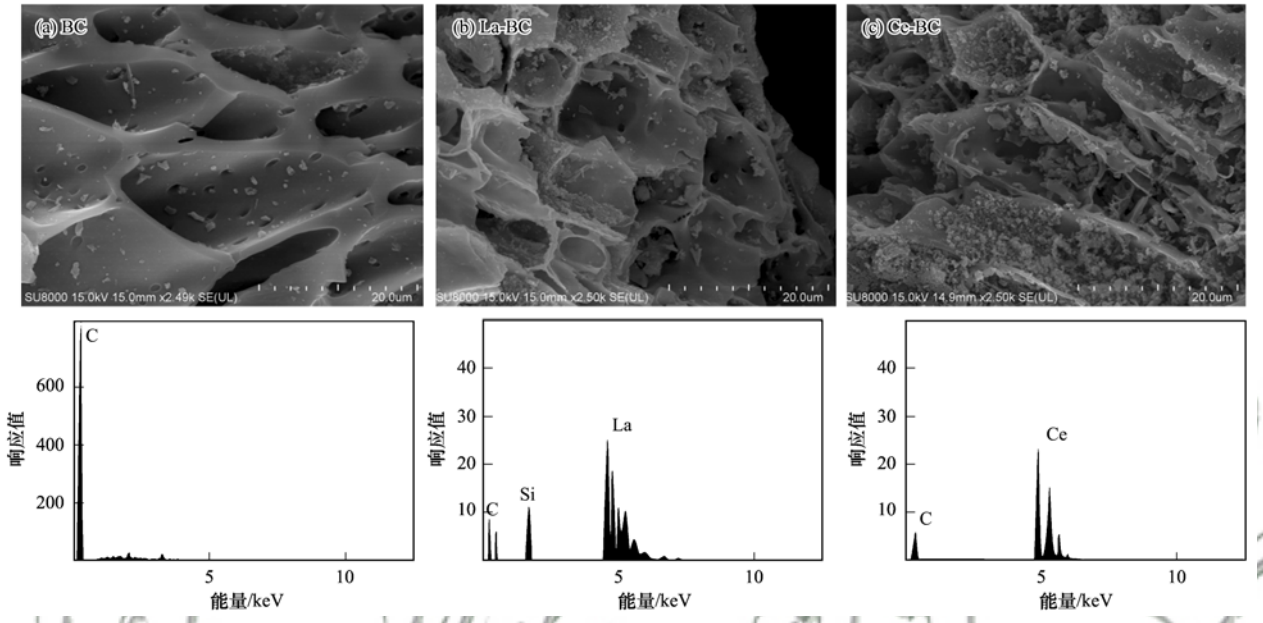


图 5　BC、La-BC、Ce-BC 扫描电镜照片和能谱图

Fig. 5　Scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer (SEM-EDS) of BC, La-BC, and Ce-BC

由表 2 中可以看到负载镧和铈元素后 La-BC、Ce-BC 灰分由原来的 40.57%（BC）分别增加到 50.92%（La-BC）、51.96%（Ce-BC），这是由于负载了镧或铈元素后，元素形成结构稳定的金属氧化物，不易被热解从而使得灰分增加[6, 10]. 与之前报道[6, 15, 21]不同的是，本实验中使用稻壳烧制生物炭，未改性的生物炭本身灰分含量较高（>40%），而文献中使用木材锯屑烧制的生物炭的低灰分含量很低（BC 灰分 <10%）. 这可能是由于稻壳本身的硅含量可以达到 30% ~40%[22]，SiO_2 在高温下不易热解，导致稻壳炭本身灰分含量较高，结合 EDS（图 5）也可以看到改性生物炭表面有 Si 元素存在. 并且文献[23]报道经 H_2O_2 处理后生物炭表面 SiO_2 含量会增加，本实验中使用的 NO_3^- 也可以起到类似 H_2O_2 的氧化效果.

结合 XRF 的结果（表 2），在 La-BC 中 La 元素是以 La_2O_3 存在的，而在 Ce-BC 中 Ce 元素是以 CeO_4 存在的. 由此可知，负载的镧或铈元素在生物炭上的价态分别是 La^{3+} 和 Ce^{4+}. Ce-BC 中 Ce 元素由负载时使用的 +3 价 $Ce(NO_3)_3$ 变为 +4 价，可能是因为在 $Ce(NO_3)_3$ 溶于水的过程中有一部分 Ce^{3+} 变成了 $Ce(OH)_3$，据报道[12, 24]，$Ce(OH)_3$ 暴露于空气中后易氧化为 $Ce(OH)_4$，本实验中浸泡过溶液的载铈稻壳又在烘箱中充分烘干，为 Ce^{3+} 被氧化提供了良好的条件. 这一变价过程，可能是使 Ce-BC 对As(Ⅴ)没有吸附能力的原因之一.

负载镧或铈后，生物炭的 pH 也发生变化，由原来的 9.33（BC）分别降低为 8.74（La-BC）、8.21（Ce-BC），这可能也是由于负载时使用 $La(NO_3)_3$、$Ce(NO_3)_3$ 引起的，NO_3^- 可增加生物炭表面的酸性含氧官能团[20, 25, 26]，这使得改性后的生物炭 pH 变低.

2.3　La-BC 吸附As(Ⅴ)吸附机制

根据批量吸附实验结果可知，La-BC 吸附 As(Ⅴ)的吸附机制是以单分子的化学吸附为主. 而 Ce-BC 也在前面的实验中证明了对As(Ⅴ)并没有吸附能力.

表 2 BC、La-BC、Ce-BC 的物理化学性质

Table 2 Physicochemical properties of BC, La-BC, and Ce-BC

项目	灰分含量/%	C/%	N/%	XRF			pH
				SiO_2/%	La_2O_3/%	CeO_4/%	
BC	40.57	50.47	0.27	62.93	0.11	—	9.33
La-BC	50.92	32.14	0.85	51.37	44.88	—	8.74
Ce-BC	51.96	32.96	0.82	49.66	—	46.34	8.21

根据红外光谱图(图 6)可以看到, 3 种生物炭表面都有分子间氢键[9, 12, 27] (3 379、3 385、3 398 cm^{-1})、芳香烃结构[7, 9, 27] (1 578、1 493、1 599、1 429 cm^{-1})、醇羟基[6, 23] (1 092 cm^{-1}). 与 BC (1 599 cm^{-1}) 相比, La-BC (1 493 cm^{-1})、Ce-BC (1 578 cm^{-1})芳香烃结构吸收峰位置发生了变化, 这说明生物炭表面产生了不同的芳香烃结构[23]. 负载镧或铈元素后生物炭表面增加了新的硝基官能团吸收峰[20] (1 375 cm^{-1}、1 385 cm^{-1}). 根据报道再结合 XRF 结果样品含有 SiO_2[23,28,29], 在 796.5、798.4、802.3 cm^{-1} 位置的吸收峰为 O—Si 结构. La-BC 在 833.1 cm^{-1}新增一个吸收峰, 这一位置为 O—La 结构[7,9]. 同样负载铈元素的 Ce-BC 表面没有对应产生与 C 相连的 O—Ce 结构, 并且 Ce-BC 表面芳香烃结构吸收峰位置与 La-BC 不同, 这说明铈元素在 Ce-BC 上负载的位置与镧元素在 La-BC 的位置不同, 这可能是造成 Ce-BC 对As(Ⅴ)吸附能力不好的另一原因.

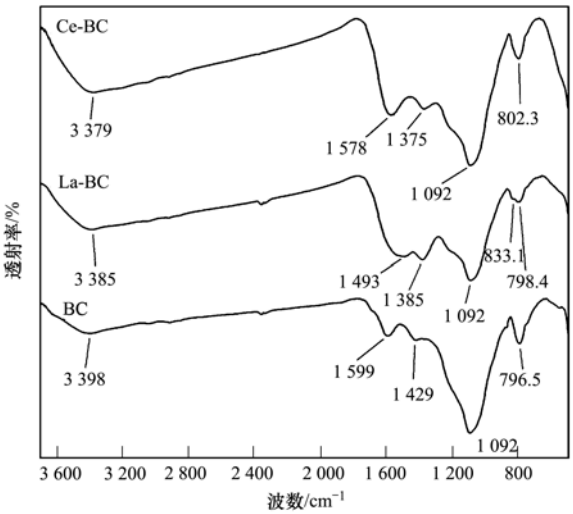


图 6 BC、La-BC、Ce-BC 的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 6 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectrum for BC, La-BC, and Ce-BC

将 BC、Ce-BC 以及吸附 As(Ⅴ)前后的 La-BCC1*s* 光电子能谱图[图 7(a)]对比分析可以看到, 负载镧或铈元素后 La-BC、Ce-BC 表面均产生了

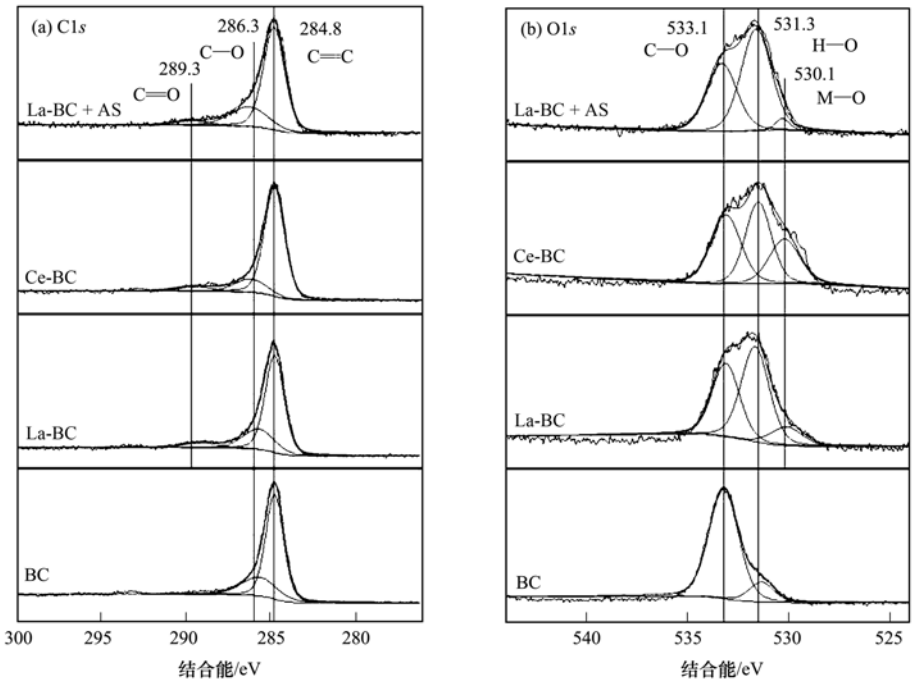


图 7 BC、La-BC、Ce-BC、La-BC + As XPS 的 C1*s* 和 O1*s* 光电子能谱图

Fig. 7 C1*s* and O1*s* X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectrum of BC, La-BC, Ce-BC, and La-BC + As

C═O(289.3 eV)官能团[8, 11, 12]. 负载镧或铈元素后 O1*s* 光电子能谱图[图 7(b)], La-BC、Ce-BC 表面新增加了金属氧化物的特征峰(530.1 eV)[8], 这表明 La、Ce 是以金属氧化物的形式负载在生物炭上[12], 与 XRF 的结果相一致.

La-BC 和 Ce-BC 两种生物炭表面官能团含量(表 3)大致相同, 而两者对As(Ⅴ)吸附能力却有很大差别, 结合前面实验结果, 这可能是由于与 La-BC 相比, Ce-BC 中铈元素为 +4 价, 在负载的过程中, 表面并没有产生 O—Ce 结构, 生物炭表面可以参与吸附As(Ⅴ)的官能团没有被激活, 因此不能对As(Ⅴ)进行吸附. 对比 La-BC 吸附前后的含 C 官能团相对含量变化, 可以看到在 C═C 含量相对一致的情况下, C═O由吸附前的5.9%减少到吸附后的 3.5%, C—O 由吸附前的 19.3% 增加到吸附后的 28.1%. 由此猜想, C═O官能团参与了 La-BC 对As(Ⅴ)的吸附过程, 并一部分转化为了 C—O[8]. 同理对比含 O 官能团相对含量变化, 也可以看到金属氧化物相对含量由 10.6% 减少到 3.1%, 而 H—O 有 49.6% 增加至57.8%, 由此金属氧化物即 La—O 也参与吸附As(Ⅴ), 并转化为 La—OH, 与As(Ⅴ)形成络合物[9,12,16]吸附As(Ⅴ).

表 3　BC、La-BC、Ce-BC、La-BC + As 各官能团相对含量

Table 3　Relative percentages of O1*s* and C1*s* for BC, La-BC, Ce-BC, and La-BC + As

项目	吸收峰	能量/eV	相对含量/%			
			BC	La-BC	Ce-BC	La-BC + As
C1*s*	C═C	284.6 ~ 284.8	84.9	74.8	78.9	68.4
	C—O	286.2 ~ 286.3	15.1	19.3	15.0	28.1
	C═O	289.3 ~ 289.6	—	5.9	6.1	3.5
O1*s*	M—O	530.1 ~ 530.3	—	10.6	14.5	3.1
	H—O	531.3 ~ 531.6	13.2	49.6	44.7	57.8
	C—O, C═O	533.0 ~ 533.2	86.8	39.8	40.8	39.1

3　结论

(1)本研究中制备的 La-BC 对As(Ⅴ)有较好的吸附能力, 在 pH 为 7 时理论最大吸附量为 20.1 $mg \cdot g^{-1}$, 吸附过程与 Langmuir-Freundlich 方程拟合的结果最好, 同时受到单分子层吸附和多分子层吸附的影响, 以单分子层化学吸附为主; BC 和 Ce-BC 对As(Ⅴ)吸附能力较差.

(2)La-BC 吸附As(Ⅴ)的化学机制:在负载 La 元素的过程中由于使用 $La(NO_3)_3$ 的氧化作用使生物炭表面产生了C═O官能团, 并使得 La^{3+} 被成功负载到生物炭上形成 La—O 官能团. 生物炭本身有一部分官能团由于 La^{3+} 的作用形成新的芳香烃结构, 激活了吸附位点, 使得 La-BC 上 La 化合物与As(Ⅴ)形成络合物吸附在生物炭表面.

(3)Ce-BC 表面存在C═O官能团和 Ce—O 官能团, 但对As(Ⅴ)没有吸附能力是由于在负载过程中 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+}, 在负载的过程中无法激活吸附位点, 进而无法吸附As(Ⅴ).

参考文献:

[1] 张伟, 陈静, 张高生. 铁镧复合氧化物纳米吸附剂的制备、表征及As(Ⅲ)吸附性能研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(11): 4198-4204.
Zhang W, Chen J, Zhang G S. Preparation and evaluation of Fe-La composite oxide nanoadsorbent for As(Ⅲ) removal from aqueous solutions[J]. Environmental Science, 2014, **35**(11): 4198-4204.

[2] 冯彦房, 薛利红, 杨柯, 等. 载镧生物质炭吸附水体中As(Ⅴ)的过程与机制[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(11): 2190-2197.
Feng Y F, Xue L H, Yang B, *et al*. Adsorption of As(Ⅴ) from aqueous solution by lanthanum oxide-loaded biochar: process and mechanisms[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(11): 2190-2197.

[3] 于志红, 黄一帆, 廉菲, 等. 生物炭-锰氧化物复合材料吸附砷(Ⅲ)的性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(1): 155-161.
Yu Z H, Huang Y F, Lian F, *et al*. Adsorption of arsenic(Ⅲ) on biochar-manganese oxide composites[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(1): 155-161.

[4] 吕宏虹, 宫艳艳, 唐景春, 等. 生物炭及其复合材料的制备与应用研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(8): 1429-1440.
Lü H H, Gong Y Y, Tang J C, *et al*. Advances in preparation and applications of biochar and its composites[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(8): 1429-1440.

[5] 李国亭, 冯艳敏, 柴晓琪, 等. 镧改性活性炭纤维高效吸附去除对苯醌[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(4): 1638-1644.
Li G T, Feng Y M, Chai X Q, *et al*. Efficient adsorptive removal of *p*-benzoquinone by lanthanum modified activated carbon fibre[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(4): 1638-1644.

[6] Wang Z H, Shen D K, Shen F, *et al*. Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar[J]. Chemosphere, 2016, **150**: 1-7.

[7] Jais F M, Ibrahim S, Yoon Y, *et al*. Enhanced arsenate removal by lanthanum and nano-magnetite composite incorporated palm

shell waste-based activated carbon [J]. Separation and Purification Technology, 2016, **169**: 93-102.

[8] Yang J P, Zhao Y C, Ma S M, *et al*. Mercury removal by magnetic biochar derived from simultaneous activation and magnetization of sawdust [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(21): 12040-12047.

[9] Zhang W, Fu J, Zhang G S, *et al*. Enhanced arsenate removal by novel Fe-La composite (hydr) oxides synthesized via coprecipitation[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **251**: 69-79.

[10] Wang J, Liao Z W, Ifthikar J, *et al*. One-step preparation and application of magnetic sludge-derived biochar on acid orange 7 removal via both adsorption and persulfate based oxidation[J]. RSC Advances, 2017, **7**(30): 18696-18706.

[11] Zhang G S, Qu J H, Liu H J, *et al*. Removal mechanism of As(Ⅲ) by a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent: oxidation and sorption[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(13): 4613-4619.

[12] Zhang L F, Zhu T Y, Liu X, *et al*. Simultaneous oxidation and adsorption of As(Ⅲ) from water by cerium modified chitosan ultrafine nanobiosorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **308**: 1-10.

[13] Biswas B K, Inoue K, Ghimire K N, *et al*. Effective removal of arsenic with lanthanum (Ⅲ)-and cerium (Ⅲ)-loaded orange waste gels[J]. Separation Science and Technology, 2008, **43**(8): 2144-2165.

[14] Habuda-Stanić M, Nujić M. Arsenic removal by nanoparticles: a review [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(11): 8094-8123.

[15] Wang Z L, Guo H Y, Shen F, *et al*. Biochar produced from oak sawdust by lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}) [J]. Chemosphere, 2015, **119**: 646-653.

[16] Yu Y, Wang C H, Guo X, *et al*. Modification of carbon derived from *Sargassum* sp. by lanthanum for enhanced adsorption of fluoride[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, **441**: 113-120.

[17] Gerente C, Lee V K C, Le Cloirec P, *et al*. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2007, **37**(1): 47-127.

[18] Sharma R, Singh N, Gupta A, *et al*. Electrospun chitosan-polyvinyl alcohol composite nanofibers loaded with cerium for efficient removal of arsenic from contaminated water[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, **2**(39): 16669-16677.

[19] 朱义年, 张学洪, 解庆林, 等. 砷酸盐的溶解度及其稳定性随 pH 值的变化[J]. 环境化学, 2003, **22**(5): 478-484.
Zhu Y N, Zhang X H, Xie Q L, *et al*. Dependence of arsenate solubility and stability on pH value [J]. Environmental Chemistry, 2003, **22**(5): 478-484.

[20] El-Hendawy A N A. Influence of HNO_3 oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon[J]. Carbon, 2003, **41**(4): 713-722.

[21] Wang S S, Gao B, Zimmerm A R, *et al*. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite [J]. Bioresource Technology, 2015, **175**: 391-395.

[22] 方放, 周建斌, 杨继亮. 稻壳炭提取 SiO_2 及制备活性炭联产工艺[J]. 农业工程学报, 2012, **28**(23): 184-191.
Fang F, Zhou J B, Yang J L. Poly-generation of activated carbon and silica from rice husk charcoal [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, **28**(23): 184-191.

[23] Guo J H, Chen B L. Insights on the molecular mechanism for the recalcitrance of biochars: interactive effects of carbon and silicon Components[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(16): 9103-9112.

[24] Li R H, Li Q, Gao S A, *et al*. Exceptional arsenic adsorption performance of hydrous cerium oxide nanoparticles: Part A. Adsorption capacity and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **185-186**: 127-135.

[25] 孟冠华, 李爱民, 张全兴. 活性炭的表面含氧官能团及其对吸附影响的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2007, **23**(1): 88-94.
Meng G H, Li A M, Zhang Q X. Studies on the oxygen-containing groups of activated carbon and their effects on the adsorption character[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2007, **23**(1): 88-94.

[26] 蒋渊, 李坤权, 杨美蓉, 等. 硝酸改性对不同介孔结构生物质炭铅吸附的影响[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(9): 4887-4894.
Jiang Y, Li K Q, Yang M R, *et al*. Effects of Pb^{2+} adsorption on biomass-based carbons with different mesoporous structures modified with nitric acid[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(9): 4887-4894.

[27] Xu Y L, Chen B L. Organic carbon and inorganic silicon speciation in rice-bran-derived biochars affect its capacity to adsorb cadmium in solution[J]. Journal of Soils and Sediments, 2014, **15**(1): 60-70.

[28] Ou E C, Zhou J J, Mao S C, *et al*. Highly efficient removal of phosphate by lanthanum-doped mesoporous SiO_2 [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, **308**(1-3): 47-53.

[29] Liu P, Liu W J, Jiang H, *et al*. Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution[J]. Bioresource Technology, 2012, **121**: 235-240.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 5

May 15, 2018

CONTENTS

Estimation of Fine Particle ($PM_{2.5}$) Emission Inventory from Cooking: Case Study for Shanghai ····· WANG Hong-li, JING Sheng-ao, LOU Sheng-rong, *et al.* (1971)

Chemical Characterization, Spatial Distribution, and Source Identification of Organic Matter in $PM_{2.5}$ in summertime Shanghai, China ····· GAO Ya-qin, WANG Hong-li, JING Sheng-ao, *et al.* (1978)

Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Salts in $PM_{2.5}$ in the Southern Suburbs of Beijing ····· GAO Han-yu, WEI Jing, WANG Yue-si (1987)

Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust $PM_{2.5}$ During Spring in Tianjin Using the Quadrat Sampling Method ····· ZHAO Jing-qi, JI Ya-qin, ZHANG Lei, *et al.* (1994)

HONO Pollution Characteristics and Nighttime Sources During Autumn in Guangzhou, China ····· TIAN Zhi-lin, YANG Wen-da, YU Xiao-fang, *et al.* (2000)

Sulfur Sources and Oxidation Pathways in Summer Aerosols from Nanjing Northern Suburbs Using S and O Isotopes ····· HAN Xun, REN Jie, CHEN Shan-li, *et al.* (2010)

Methods for Determining and Applications of High-Resolution Vehicle Emission Inventory at County Scale ····· FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (2015)

Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emitted from Typical Industrial Biomass Boilers ····· LIN Yu-jun, BAI Li, WANG Huan-xiang, *et al.* (2023)

Research of Parameter Uncertainty for the HSPF Model Under Different Temporal Scales ····· PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, MA Wen-jing (2030)

Contribution of Nitrogen Sources in Water Sources by Combining Nitrogen and Oxygen Isotopes and SIAR ····· JIN Zan-fang, ZHANG Wen-liao, ZHENG Qi, *et al.* (2039)

Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Baiyangdian Lake ····· GAO Qiu-sheng, ZHAO Yong-hui, JIAO Li-xin, *et al.* (2048)

Fluorescent Characteristics and Environmental Significance of Particulate Organic Matter in Lake Taihu, China ····· LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, *et al.* (2056)

Distribution and Settlement of Microplastics in the Surface Sediment of Yangtze Estuary ····· ZHU Xiao-tong, YI Jun, QIANG Li-yuan, *et al.* (2067)

Water Chemistry and Characteristics of Dissolved Organic Carbon During the Wet Season in Wulixia Reservoir, SW China ····· LU Xiao-xuan, LI Qiang, JIN Zhen-jiang, *et al.* (2075)

Bioavailability of Dissolved Organic Carbon in Rivers for Typical Vegetation Types in the Permafrost Regions on the Qinghai-Tibet Plateau ····· MA Xiao-liang, LIU Gui-min, WU Xiao-dong, *et al.* (2086)

Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) and Relationship with Dissolved Heavy Metals in a Peri-urban and an Urban River ····· LIANG Meng-qi, SHAO Mei-ling, CAO Chang-li, *et al.* (2095)

Migration and Transformation of Dissolved Organic Matter in Karst Water Systems and an Analysis of Their Influencing Factors ····· ZHANG Lian-kai, LIU Peng-yu, QIN Xiao-qun, *et al.* (2104)

Source and Distribution of Dissolved Metal Ions in the Backwater Area of Pengxi River in Three Gorges Reservoir ····· ZHAO Xiao-song, YU Jian-jun, FU Li, *et al.* (2117)

Differences in Diffusive Fluxes of Nutrients from Sediment Between the Natural River Areas and Reservoirs in the Lancang River Basin ····· WANG Xue, CHENG Bao, YANG Zheng-jian, *et al.* (2126)

Nutrient Distribution Characteristics of the Sediment-water System in the Xiangxi River During the Impoundment of TGR ····· SU Qing-qing, LIU De-fu, JI Dao-bin, *et al.* (2135)

Effects of Submerged Macrophytes on Different Phosphorus Fractions in Overlying Water and Interstitial Water ····· YANG Wen-bin, GAO Shun-feng, WAN Rui, *et al.* (2145)

Distribution Characteristics and Fluxes of Nitrogen and Phosphorus at the Sediment-water Interface of Yuqiao Reservoir ····· WEN Shuai-long, GONG Wan-qing, WU Tao, *et al.* (2154)

Distribution of Phosphorus Fractions in Surface Sediments of Minjiang Mainstreams ····· YANG Geng, QIN Yan-wen, HAN Chao-nan, *et al.* (2165)

Nitrate Uptake Kinetics and Correlation Analysis in an Agricultural Drainage Ditch ····· LI Ru-zhong, YIN Qi-he, GAO Su-di, *et al.* (2174)

Influencing Factors for Phosphorus Removal by Modified Bio-ceramic Substrates Coated with ZnAl-LDHs Synthesized by Different Modification Conditions ····· XIANG Yang, ZHANG Xiang-ling, LEI Yu, *et al.* (2184)

Removal of Odorants in Drinking Water Using VUV/Persulfate ····· SUN Xin, SHI Lu-xiao, ZHANG Yi, *et al.* (2195)

Degradation of OG with Peroxymonosulfate Activated by a $MnFe_2O_4$-graphene Hybrid ····· XIA Wen-jun, LIU Feng, HAO Shang-bin, *et al.* (2202)

Mechanism of As(Ⅴ) Removal from Water by Lanthanum and Cerium Modified Biochars ····· LI Jin, ZU Yan-qun, LI Gang, *et al.* (2211)

Adsorption of Dissolved Organic Matter with Different Relative Molecular Masses on Inorganic Minerals and Its Influence on Carbamazepine Adsorption Behavior ····· LIANG Yu, HE Jiang-tao, ZHANG Si (2219)

Pollution Characteristics of Organophosphorus Flame Retardants in a Wastewater Treatment Plant ····· SUN Jia-wei, DING Wei-nan, ZHANG Zhan-en, *et al.* (2230)

Enhanced Coagulation as a Pretreatment for Low Temperature Wastewater ····· LIU Hai-long, REN Yu-xia, ZHANG Zhong-min (2239)

Operating Characteristics and Fouling Characteristics of a RO Membrane System for Desalination of Dyeing Wastewater ····· TAN Yu-jun, ZHANG Ze-tian, WU Qian-yuan, *et al.* (2249)

Optimization of the Nitrogen Removal Performance on the CANON Process in a Biofilm Reactor: From FBBR to MBBR ····· FU Kun-ming, LI Hui, ZHOU Hou-tian, *et al.* (2256)

Microbial Community Dynamics During Two Sludge Granulation Processes ····· GAO Jing-feng, ZHANG Li-fang, ZHANG Shu-jun, *et al.* (2265)

Sludge Conditioning Performance of Polyaluminum, Polyferric, and Titanium Xerogel Coagulants ····· WANG Xiao-meng, WANG Xin, YANG Ming-hui, *et al.* (2274)

Effects of Heat and Heat-alkaline Treatments on Disintegration and Dissolved Organic Matter in Sludge ····· DAI Qin, ZHANG Wen-zhe, YU Pan-fen, *et al.* (2283)

Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Formation of Partial Nitrification Granules ····· LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, *et al.* (2289)

Spatial and Temporal Variation of Mercury in Municipal Sewage Sludge in China ····· WANG Ning, LIU Qing-wei, ZHI Yin, *et al.* (2296)

Characteristics of N_2O Release and Influencing Factors in Grass-type and Algae-type Zones of Taihu Lake During Summer ····· ZHENG Xiao-lan, WEN Shuai-long, LI Xin, *et al.* (2306)

Analysis of Greenhouse Gas Emission Characteristics and Their Influencing Factors in the Algae Zone of Lake Taihu ····· JIA Lei, PU Yi-ni, YANG Shi-jun, *et al.* (2316)

Dynamics of CO_2 and N_2O in Seasonal Frozen Soil Profiles for a Typical Steppe in Inner Mongolia ····· LI Jin-bo, YAO Nan, LI Xiu, *et al.* (2330)

Characteristics of CO_2 Flux in a Mature Apple (*Malus demestica*) Orchard Ecosystem on the Loess Plateau ····· YANG Jian-feng, YANG Xiao-ni, WANG Jun-hua, *et al.* (2339)

Effects of Biochar Application Rates on Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil ····· QI Le, GAO Ming, GUO Xiao-min, *et al.* (2351)

Short-Term Effects of Different Fertilization Treatments on Greenhouse Gas Emissions from Northeast Black Soil ····· LI Ping, LANG Man, LI Miao, *et al.* (2360)

Eukaryotic Micro-plankton Community Diversity and Characteristics of Regional Distribution in the Yellow Sea by ITS High-throughput Sequencing ····· ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, *et al.* (2368)

Influence of Different Patterns of Discharge on Microbial Diffusion in Municipal Treated Wastewater ····· LANG Xiu-lu, SONG Zhi-wen, XU Ai-ling, *et al.* (2380)

Impact of Tourism on Bacterial Communities of Karst Underground River: A Case Study from Two Caves in Fengdu, Chongqing ····· LÜ Xian-fu, HE Qiu-fang, WANG Feng-kang, *et al.* (2389)

Diversity of the Microbial Community in Rice Paddy Soil with Biogas Slurry Irrigation Analyzed by Illumina Sequencing Technology ····· ZHU Jin-shan, ZHANG Hui, MA Lian-jie, *et al.* (2400)

Effect of Biochar Amendment on Physicochemical Properties and Fungal Community Structures of Cinnamon Soil ····· YAN Hai-tao, YIN Quan-yu, DING Song-shuang, *et al.* (2412)

Carbon Metabolism Characteristics of the Karst Soil Microbial Community for Pb-Zn Mine Tailings ····· FANG Jun-jia, LI Qiang, LIU Chang, *et al.* (2420)

Denitrification Characteristics and Community Structure of Aerobic Denitrifiers from Lake and Reservoir Sediments ····· KANG Peng-liang, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, *et al.* (2431)

Investigation of the Coupling Mechanism Between Naphthalene Degradation and Denitrification of a Naphthalene Degraded Bacterial Consortium Under Denitrification ····· ZHANG Ze-yu, WANG Ming-xia, CHENG Yong-yi, *et al.* (2438)

Spatial Distribution Study and Pollution Assessment of Pb in Soils in the Xijiang River Drainage of Guangxi ····· ZHANG Yun-xia, SONG Bo, CHEN Tong-bin, *et al.* (2446)

Effects of Agricultural Activities on Soil Mercury Changes in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir ····· CHEN Qiu-yu, SUN Song, YIN De-liang, *et al.* (2456)

Screening and Identification of Arsenic-resistant Endophytic Bacteria from Different Rice Tissues (*Oryza sativa* L.) in Different Growth Stages ····· WANG Bo-xun, WANG Xue-dong, DUAN Gui-lan (2464)

Characteristics of Mercury Transformation in Soil and Accumulation in Rice Plants in an Acidic Purple Paddy Soil Area ····· LI Yu-qin, SUN Tao, DENG Han, *et al.* (2472)

Life Cycle Environmental Impact Assessment on Different Modes of Greenhouse Vegetable Production in the North China Plain ····· XU Qiang, HU Ke-lin, LI Ji, *et al.* (2480)

Health Effects of $PM_{2.5}$ Based on Bacterial Toxicity Test and Transcriptional Analysis in Lungs of Mice ····· SONG Peng-cheng, LU Shu-yu, WEI Yong-jie, *et al.* (2489)

Socio-economic Factors Influencing the Spatial Distribution of $PM_{2.5}$ Concentrations in China: An Exploratory Analysis ····· DUAN Jie-xiong, ZHAI Wei-xin, CHENG Cheng-qi, *et al.* (2498)