

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.6
第40卷 第6期

目次

北京城区大气金属元素干湿沉降特征	张国忠, 潘月鹏, 田世丽, 王永宏, 熊秋林, 李广, 顾梦娜, 吕雪梅, 倪雪, 何月欣, 黄威, 刘博文, 王跃思 (2493)
北京城郊 PM _{2.5} 中金属元素的污染特征及潜在生态风险评价	徐静, 李杏茹, 张兰, 陈曦, 杨阳, 刘永桥, 赵清 (2501)
上海城区二次气溶胶的形成: 光化学氧化与液相反应对二次气溶胶形成的影响	高杰, 乔利平, 楼晟荣, 严茹莎, 周敏, 刘瑜存, 冯加良, 黄丹丹 (2510)
天津市 2017 年重污染过程二次无机化学污染特征分析	徐虹, 肖致美, 陈魁, 李立伟, 杨宁, 高璟赞, 李源, 孔君, 毕温凯, 邓小文 (2519)
典型非金属矿物制造工艺过程源成分谱特征	赵雪艳, 于高峰, 王信梧, 张向炎, 殷宝辉, 刘盈盈, 王歆华, 杨文, 赵若杰 (2526)
垃圾焚烧厂排放颗粒物组分粒径分布特征	余卓君, 吴建会, 张裕芬, 张进生, 冯银厂, 李蒲 (2533)
天津市春季样方法道路扬尘碳组分特征及来源分析	马妍, 姬亚芹, 国纪良, 赵静琦, 李越洋, 王士宝, 张蕾 (2540)
霾天气下城市气溶胶吸湿性的观测	杨素英, 田芷洁, 张铁凝, 于兴娜, 李艳伟, 安俊琳, 赵秀勇, 李岩, 王梓航, 吴尚 (2546)
宁东能源化工基地大气 PM _{2.5} 中硝基多环芳烃污染特征及呼吸暴露风险	刘攀亮, 剧媛丽, 毛潇萱, 黄韬, 高宏, 马建民 (2556)
2014 ~ 2016 年间郑州市控制 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	韩士杰, 王佳, 燕启社, 杨留明, 赵庆炎, 王申博, 李晨, 张轶舜, 张瑞芹 (2565)
1990 ~ 2017 年中国地区气溶胶光学厚度的时空分布及其主要影响类型	刘莹, 林爱文, 覃文敏, 何利杰, 李霄 (2572)
北京春季一次霾-沙天气污染特性与成因分析	王耀庭, 李青春, 郑祚芳, 窦有俊 (2582)
江苏省内河船舶大气污染物排放清单及特征	徐文文, 殷承启, 许雪记, 张玮 (2595)
亚热带稻区大气 NO ₂ 、HNO ₃ 及硝态氮污染特征及干湿沉降	欧阳秀琴, 王波, 沈健林, 朱潇, 王杰飞, 李勇, 吴金水 (2607)
长江源区降水氢氧稳定同位素特征及水汽来源	汪少勇, 王巧丽, 吴锦奎, 何晓波, 丁永建, 王利辉, 胡召富 (2615)
基于高山湖泊沉积记录的贵州北部大气重金属污染历史重建	梁梦瑶, 刘恩峰, 张恩楼, 纪明, 李小林 (2624)
青岛 4 个海水浴场微塑料的分布特征	罗雅丹, 林千惠, 贾芳丽, 徐功娣, 李锋民 (2631)
鄱阳湖湿地候鸟栖息地微塑料污染特征	刘淑丽, 简敏菲, 周隆胤, 李文华, 吴希恩, 饶丹 (2639)
三峡库区消落带土壤溶解性有机质溯源: 基于氮/碳比值的线性双端元源负荷分析	江韬, Joeri Kaal, 梁俭, 刘江, 张耀玲, 王定勇, 魏世强, 赵铮 (2647)
水生生物光合作用对雪玉洞岩溶水体中 CDOM 的影响	范佳鑫, 蒋勇军, 贺秋芳, 王家楠, 何瑞亮, 张彩云, 马丽娜, 汪啟容 (2657)
水化学和环境同位素对济南东源饮用水源地地下水演化过程的指示	张雅, 苏春利, 马燕华, 刘伟江 (2667)
崇左响水地区地下水水质分析及健康风险评价	周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 覃小群, 黄奇波, 张连凯 (2675)
云南荞麦地流域地下水水化学特征及物质来源分析	张勇, 郭纯青, 朱彦光, 于爽 (2686)
鄱阳湖流域多尺度 C、N 输送通量及其水质参数变化特征	陆瑶, 高扬, 贾珺杰, 宋贤威, 陈世博, 马明真, 郝卓 (2696)
合流制面源污染传输过程与污染源解析	房金秀, 谢文霞, 朱玉玺, 沈雷, 马玉坤, 李佳, 姜智绘, 李叙勇, 赵洪涛 (2705)
强化浅基质层干植草沟对道路径流的脱氮效果	段进凯, 李田, 张佳炜 (2715)
水源水库暴雨径流过程水体锰的迁移及其影响	邓立凡, 黄廷林, 李楠, 李凯, 吕晓龙, 毛雪静 (2722)
巢湖十五里河沉积物磷吸收潜力及对外源碳的响应	李如忠, 鲍琴, 张瑞钢, 陈慧 (2730)
金盆水库沉积物磷的来源及分布特征	毛雪静, 黄廷林, 李楠, 徐金兰, 苏露, 吕晓龙, 邓立凡 (2738)
水库水体热分层的水质及细菌群落分布特征	王禹冰, 王晓燕, 庞树江, 杨晓明, 刘洋 (2745)
不同水温分层水库沉积物间隙水营养盐垂向分布与细菌群落结构的关系	王慎, 张思思, 许尤, 官卓宇, 杨正健, 刘德富, 马骏 (2753)
表面流人工湿地长期运行后的底泥营养盐累积特征与释放规律	朱伊梦, 姜翠玲, 朱立琴, 杜观超, 高旭, 陈红卫, 李峰东, 张海阔, 张雪, 秦文凯, 李一平 (2764)
针铁矿改性生物炭对砷吸附性能	朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 商建英, 陈冲, 瞿婷 (2773)
改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制	史月月, 单锐, 袁浩然 (2783)
厌氧膜生物反应器处理含盐废水运行效能及膜污染特性	闫欢沙, 许振钰, 金春姬, 邵梦雨, 郭亮, 赵阳国 (2793)
污水处理厂出水有机磷污染特征及强化去除	王小东, 王子文, 陈明飞, 王燕, 王硕, 李激 (2800)
碱度对沸石序批式反应器亚硝化的影响	王瑞鑫, 陈婧, 汪晓军, 胡浩林, Karasuta Chayangkun (2807)
活性污泥物理结构对呼吸过程的影响	郭耀, 李志华, 杨成建, 王慧娟, 李亚明, 姜阳 (2813)
好氧颗粒污泥处理畜禽养殖沼液污染物的特性	廖杰, 叶嘉琦, 曾志超, 刘琳, 徐开钦, 刘超翔 (2821)
快速城市化区河流温室内空气排放的时空特征及驱动因素	刘婷婷, 王晓峰, 袁兴中, 龚小杰, 侯春丽 (2827)
生物炭对潜流人工湿地污染物去除及 NO ₃ -N 排放影响	邓朝仁, 梁银坤, 黄磊, 方丹丹, 陈玉成, 杜刚 (2840)
曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田 N ₂ O 排放的影响及其微生物机制	吴杰, 李志琳, 徐佳迎, 王珏, 蒋静艳 (2847)
不同施氮水平对紫花苜蓿草地土壤呼吸和土壤生化性质的影响	胡伟, 张亚红, 李鹏, 张鹏, 李满友, 尤璟涛, 田水泉 (2858)
典型城市化区域土壤重金属污染的空间特征与风险评价	何博, 赵慧, 王铁宇, 孟晶, 肖荣波, 刘胜然, 周云桥, 史斌 (2869)
西南高锡地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征	刘意章, 肖唐付, 熊燕, 宁增平, 双燕, 李航, 马良, 陈海燕 (2877)
基于 GIS 和受体模型的枸杞地土壤重金属空间分布特征及来源解析	白一茹, 张兴, 赵云鹏, 王幼奇, 钟艳霞 (2885)
喀斯特地区小尺度农业土壤砷的空间分布及污染评价	汪花, 刘秀明, 刘方, 唐启琳, 王世杰 (2895)
黄土高原不同植被带人工刺槐林土壤团聚体稳定性及其化学计量特征	瞿晴, 徐红伟, 吴旋, 孟敏, 王国梁, 薛蓑 (2904)
秸秆还田配施氮肥对喀斯特农田微生物群落及有机碳矿化的影响	徐学池, 苏以荣, 王桂红, 刘坤平, 胡亚军, 陈香碧, 郑小东, 何寻阳 (2912)
生物炭施用及老化对紫色土中抗生素吸附特征的影响	阴文敏, 关卓, 刘琛, 何杨, 杨飞, 唐翔宇 (2920)
稳定性同位素 DNA-SIP 示踪中性紫色土的氨氧化过程	刘天琳, 王智慧, 闫小娟, 赵永鹏, 贾仲君, 蒋先军 (2930)
纳米银和银离子对土壤中硝化微生物及其氨氧化速率的影响	伍玲丽, 张旭, 舒慧慧, 张丽, 司友斌 (2939)
农田沟道土壤中锰氨氧化 (Mn-ANAMMOX) 过程的探究	陈湜, 李正魁, 覃云斌, 丁帮环, 陈志浩 (2948)
污泥四要素含量对蚯蚓堆肥中氨氧化菌群的影响	吴颖, 黄魁, 夏慧, 陈景阳 (2954)
《环境科学》征订启事 (2929)	《环境科学》征稿简则 (2947)
信息 (2646, 2656, 2857)	

针铁矿改性生物炭对砷吸附性能

朱司航^{1,2}, 赵晶晶¹, 尹英杰¹, 商建英^{1,2*}, 陈冲^{1,2}, 瞿婷^{1,2}

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 教育部植物-土壤相互作用重点实验室, 北京 100193; 2. 中国农业大学资源与环境学院, 农业部华北耕地保育重点实验室, 北京 100193)

摘要: 为了提高生物炭(BC)对砷的吸附能力, 本研究选取小麦秸秆作为原料, 采用共沉淀方法制备了针铁矿(Goethite)改性生物炭材料(Goethite@BC)。比较了BC、Goethite和Goethite@BC对As(Ⅲ)的吸附特性, 同时使用SEM-EDS、BET、FT-IR、XRD和XPS等技术对改性吸附剂的理化性质和吸附机制进行表征。结果表明, 扫描电子显微镜分析显示有纳米级针铁矿附着在生物炭表面, 可有效提高生物炭的比表面积和总孔容; 3种吸附剂对As(Ⅲ)的吸附符合伪二级动力学模型和Langmuir等温吸附模型, Goethite@BC对As(Ⅲ)的最大吸附量为65.20 mg·g⁻¹, 与BC相比吸附量提高了62.10倍。Goethite@BC吸附机制包括非特异性吸附(静电引力)和特异性吸附(配位、络合、离子交换等), 纳米针铁矿颗粒在Goethite@BC表面对污染物的吸附起到重要作用。Goethite@BC在污染物修复领域具有很好地应用前景。

关键词: 生物炭(BC); 针铁矿; 改性; 砷(As); 吸附

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)06-2773-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201809191

Application of Goethite Modified Biochar for Arsenic Removal from Aqueous Solution

ZHU Si-hang^{1,2}, ZHAO Jing-jing¹, YIN Ying-jie¹, SHANG Jian-ying^{1,2*}, CHEN Chong^{1,2}, QU Ting^{1,2}

(1. Key Laboratory of Plant-Soil Interactions, Ministry of Education, College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. Key Laboratory of Arable Land Conservation (North China), Ministry of Agriculture, College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: To improve the adsorption capacity of wheat biochar (BC) for arsenic (As), wheat stalks were selected as biomass to generate nano-sized goethite modified biochar (Goethite@BC) by co-precipitation. The adsorption capacities of BC, Goethite, and Goethite@BC for As(Ⅲ) were compared. The samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) along with energy dispersive spectrometry (EDS), Brunauer-Emmett-Teller (BET), Fourier transform infrared (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. The results showed that the nano-goethite coating was uniformly attached to the surface of the BC and improved the surface area and total pore volume of the biochar. The adsorption of As(Ⅲ) by the three adsorbents was proved to fit well with the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir model. Compared to BC, the Goethite@BC increased the adsorption rate of As(Ⅲ) by 62.10 times, and the maximum adsorption capacity of Goethite@BC was 65.20 mg·g⁻¹. The adsorption mechanism of Goethite@BC included non-specific adsorption (electrostatic attraction) and specific adsorption (coordination, complexation, ion exchange, etc.), and nano-goethite particles on the Goethite@BC surface played an important role in the adsorption of As. Goethite@BC has a good application prospects in the field of environmental remediation.

Key words: biochar (BC); goethite; modification; arsenic (As); adsorption

砷是世界上最常见的环境污染物之一, 被国际癌症研究机构(IARC)归为第一类致癌物^[1]。砷广泛分布在地壳中, 是几百种矿物的组成成分^[2]。自然环境中可通过风化作用使之活化, 导致土壤和水体污染^[3]。此外, 工业废弃物的排放、矿物的冶炼和饲料添加剂的使用也会导致砷污染^[4, 5]。砷在土壤和水中毒性取决于它的形态, 其中无机砷毒性强于有机砷, 亚砷酸盐[AsO₃³⁻和As(Ⅲ)]的毒性强于砷酸盐[AsO₄³⁻和As(V)]^[6]。目前, 土壤和水体除砷的方法主要包括: 原位化学钝化法、膜分离法、离子交换法、沉淀法、氧化-凝聚法和吸附法等^[7-9]。在这些技术中, 吸附法具有简易高效、操作简便、绿色环保等特点^[10]。在过去的几十年中, 已开发出多种高效吸附剂, 例如: 碳质材料、黏土

矿物材料和金属氧化物等^[11]。

生物炭(biochar, BC)是生物质在限氧条件下热解制备的碳质材料, 具有成本低廉、来源丰富等优点^[12]。由于其独特性质(官能团含量丰富、阳离子交换能力强、化学性质稳定等), 常被用于去除土壤和水体中重金属和有机污染物, 可降低污染物在土壤中的迁移率, 降低生物有效性^[13, 14]。但由于大多数生物炭表面带有负电荷, 因此对As(Ⅲ)、As(V)等阴离子吸附效率较低^[4]。

收稿日期: 2018-09-25; 修订日期: 2018-12-13

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801503); 国家级创新训练项目(201710019065, 201810019087)

作者简介: 朱司航(1990~), 男, 博士研究生, 主要方向为土壤和地下水污染修复, E-mail: sihangzhu@cau.edu.cn

* 通信作者, E-mail: jyshang@cau.edu.cn

目前,主要改性方法包括:生物炭活化、表面官能团改性和金属氧化物改性^[15~17]。其中将铁氧化物(针铁矿、磁铁矿、赤铁矿、水铁矿等)和生物炭制备复合材料研究对砷的吸附效果较好^[18]。Zhang 等^[16]的研究表明,用 FeCl_3 处理过的生物质经热解可直接制备负载 Fe_2O_3 颗粒的生物炭,复合材料对水中 As(V) 的最大吸附量为 $3.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。然而,这些生物炭复合材料制备方法相对复杂且成本高,其负载铁氧化物颗粒较大,对砷的吸附效果受到限制。因此,需要开发简单易行、成本较低的方法来制备负载铁氧化物的生物炭。

本实验以小麦生物炭为原料,采用共沉淀方法,在生物炭(BC)表面生成纳米针铁矿(Goethite),制备针铁矿负载生物炭材料(Goethite@BC)。开展 Goethite@BC 对 As(III) 的批量吸附实验,同时利用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)、全自动比表面积与孔隙度分析仪(BET)、振动样品磁强计(VSM)、傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR)、X 射线衍射仪(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)对样品结构进行表征分析,探究其对水溶液中 As(III) 的吸附特征和影响因素,并分析不同 pH 条件下 As(III) 和 As(V) 形态间转化的关系与 Goethite@BC 对 As(III) 的吸附机制。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂:氢氧化钾(KOH)、硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ 、盐酸(HCl)、硼氢化钾(KBH_4)、硫脲 $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$ 、抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司,亚砷酸钠(NaAsO_2)、硝酸(HNO_3)为优级纯,购自国药集团化学试剂有限公司;实验用水为去离子水和超纯水。

主要仪器:电子天平(AL104,梅特勒-托利多集团,瑞士);恒温烘箱(DHG-9030,上海一恒科学仪器有限公司);箱式电阻炉(2.5-10,上海光地仪器设备有限公司);振荡器(HY4A,国华电器有限公司);pH 计(FE20,梅特勒-托利多集团,瑞士)。

1.2 针铁矿改性生物炭的制备

小麦秸秆产自河南郑州,使用去离子水将小麦秸秆清洗、干燥并粉碎后过 10 目筛,在 600°C 限氧条件下热解 1 h,制备小麦秸秆生物炭。先将 BC 分散在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中使之活化,后在混合液中加入 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,产生红色沉淀后移至烘箱,在 70°C 条件下合成 60 h。合成材料转移至透析袋中透析至电导率 $< 30 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,低温干

燥,即得到针铁矿改性生物炭材料(Goethite@BC)。按上述步骤除去 BC 环节以制得针铁矿(Goethite)。

1.3 吸附材料结构表征

Goethite@BC 表面特征测定:样品形貌特征用扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS, Nova NanoSEM 430, FEI 公司,美国);比表面积与孔径分布采用全自动比表面积与孔隙度分析仪(ASAP2020,麦克仪器公司,美国);样品的磁化强度使用振动样品磁强计(VSM, LakeShore 7404, 美国);吸附材料鉴定分析采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR Nixolet iS50, 赛默飞世尔科技有限公司,美国)、X 射线衍射仪(D8, 布鲁克科技有限公司,德国)、纳米粒度和 Zeta 电位仪(Zetasizer Nano ZS 90, 马尔文仪器有限公司,英国)和 X 射线光电子能谱(XPS ESCALAB 250Xi, 赛默飞世尔科技有限公司,美国)进行分析。

1.4 吸附实验

1.4.1 吸附动力学实验

使用 NaAsO_2 配置质量浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ As(III) 储备液。分别称取 0.01 g 3 种吸附剂(BC、Goethite 和 Goethite@BC)置于 15 mL 离心管中,加入 10 mL $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As(III) 溶液,使用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 调节溶液 pH 为 4.0 ± 0.1 。在室温下以 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速分别振荡 0.5、2、4、6、8、12、24 和 48 h (每组实验重复 3 次),用 $0.22 \mu\text{m}$ 水系滤膜过滤后使用原子荧光光度计(AFS-920,北京吉天仪器有限公司)测定溶液中 As(III) 的浓度,计算公式如式(1):

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m_0} \quad (1)$$

式中, q_e 为振荡结束时吸附剂对 As(III) 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c_0 和 c_e 分别为吸附前后和吸附平衡时 As(III) 的质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液的体积 (mL); m_0 为吸附剂的投加量 (g)。

1.4.2 吸附等温实验

分别称取 0.01 g 3 种吸附剂置于 15 mL 离心管中,加入 10 mL 一系列 5、10、20、40、60、80 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As(III) 溶液,使用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 调节溶液 pH 为 4.0 ± 0.1 。在室温下以 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速振荡 24 h (每组实验重复 3 次),用 $0.22 \mu\text{m}$ 水系滤膜过滤后使用原子荧光光度计测定溶液中 As(III) 的浓度。

1.4.3 溶液初始 pH 值的影响

分别称取 0.01 g 3 种吸附剂(BC、Goethite 和 Goethite@BC)置于 15 mL 离心管中,加入 10 mL 质量浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As(III) 溶液,使用 0.1

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 调节溶液 pH 值为 2.0 ~ 9.0. 在室温下以 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡 24 h (每组实验重复 3 次), 用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 水系滤膜过滤后使用原子荧光光度计测定溶液中剩余总 As 浓度 [剩余 As (III) 与 As (V) 浓度之和].

As (III) 的测定: 使用超纯水将样品稀释后加入 2 mL $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 摇匀后放置 30 min 后上机测定; 总 As 的测定: 称取 1 g KOH 溶于超纯水中, 将 2 g KBH_4 溶解于 KOH 溶液中, 定容至 200 mL 作为还原剂. 将 5 g $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 溶解在超纯水中后定容至 100 mL, 配置成 5% 的 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 混合溶液. 向稀释的待测样品中加入 2 mL $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液和 2 mL 的 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 混合溶液, 摇匀, 静置 30 min 后上机测定; 样品中 As (V) 浓度 = 总 As 浓度 - As (III) 浓度.

1.4.4 吸附解吸实验

称取 0.10 g Goethite@BC 置于 150 mL 三角瓶中, 加入 100 mL 质量浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 As (III) 溶液, 使用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 调节溶液 pH 为 4.0 ± 0.1 , 在室温下以 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡 24 h 进行吸附实验. 使用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 对吸附后的 Goethite@BC 进行再生实验. 加入 0.10 g 吸附剂, 在室温下以 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡 12 h. 对完成再生的吸附剂水洗、烘干后进入下一个吸附-解吸实验, 共循环 4 次. 每次吸附、解吸实验结束后, 用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 水系滤膜过滤, 滤液使用原子荧光光度计

测定溶液中 As (III) 的浓度.

1.5 数据分析

使用 SPSS 20.0 进行数据分析, 使用 Sigmaplot 12.0 进行模型拟合.

2 结果与讨论

2.1 生物炭和其改性材料表征

通过 SEM 可以清晰直观地反映 BC 和其改性材料之间的形态变化. 从图 1(a) 可观察到 BC 表面为光滑致密, 有孔隙均匀分布; 如图 1(b) 所示, Goethite 为针状, 长度在 $1\sim3\text{ }\mu\text{m}$ 间, 宽度在 100 nm 左右, 并伴随聚集现象; 图 1(c) 显示 Goethite@BC 表面较为粗糙, 有不规则的针形颗粒 ($400\sim700\text{ nm}$) 分布在其表面; 图 1(d) 显示, 对 Goethite@BC 使用 EDS 分析后发现, 在其表面存在 Fe、C、O、Mg 和 K 等元素.

通过 BET 分析得出, BC 的比表面积 (SSA) 为 $44.97\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 总孔容 (TPV) 为 $0.04\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径 (AP) 为 3.85 nm. Goethite@BC 的 SSA 为 $276.24\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, TPV 为 $0.19\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, AP 为 2.78 nm. 与 BC 相比, Goethite@BC 的 SSA 增大了 6.14 倍和 TPV 增大了 4.75 倍, 而 AP 减小. 这是因为改性材料制备前期 BC 经过 KOH 活化有助于微孔的增加, 提高 SSA 和 TPV, 但这种微孔、大孔的组合会导致平均孔径的减小^[12]. Huang 等^[19] 和 Luo 等^[20] 的研究发现, 经过 KOH 活化的 BC, SSA 和

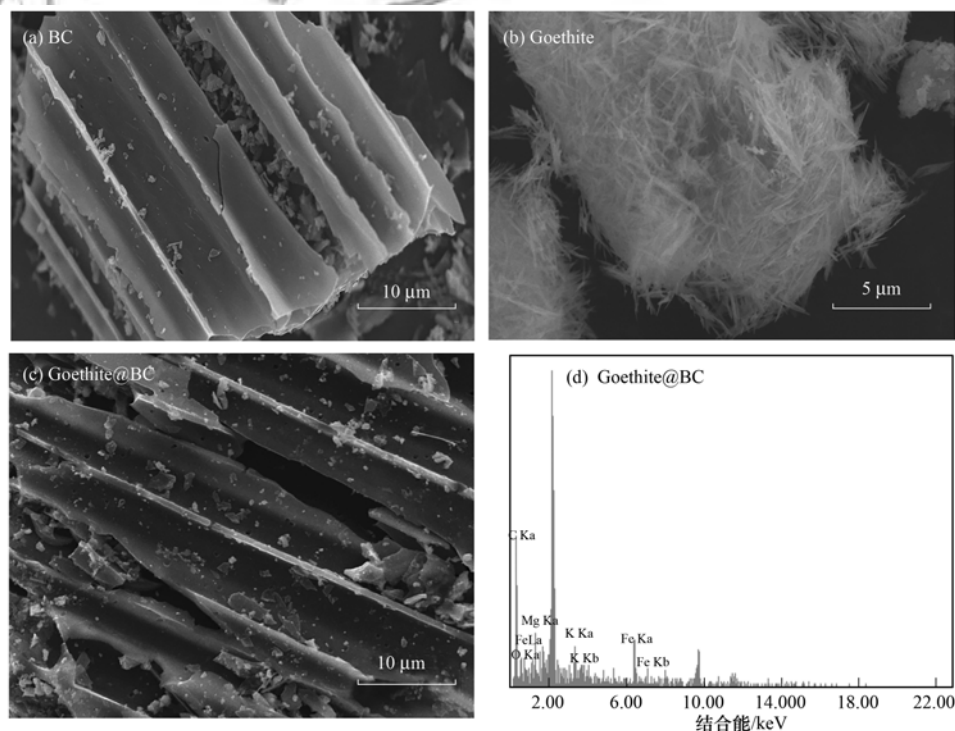


图 1 BC、Goethite 和 Goethite@BC 的 SEM-EDS 图像

Fig. 1 SEM-EDS images of BC, Goethite, and Goethite@BC

TPV 均有明显的增加, 这种改性不仅增加了 BC 表面吸附位点和与污染物接触能力, 还有利于新官能团的引入. Mohan 等^[21] 和 Hu 等^[22] 的研究发现, BC 直接浸渍铁盐[FeCl_2 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等]改性后会导致 SSA、TPV 和 AP 减小, 是因为在没有活化的 BC 上生成的铁矿颗粒可能造成 BC 的微孔堵塞.

利用 VSM 对 Goethite@BC 的磁学性能进行分析测试, 其磁滞回线如图 2 所示. 在室温条件下, 外加磁场强度在 $\pm 10\,000\text{ Oe}$ ($\pm 25 \times 10^5 \cdot \pi^{-1} \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$) 范围内, Goethite@BC 的饱和磁化强度为 $6.96\text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. 磁滞回线过原点且以原点成中心对称, 剩余磁感应强度(B_r)和矫顽力(H_s)为 0, 说明改性材料具有超顺磁性^[11, 23]. 利用外磁场可对 Goethite@BC 进行分离和回收, 以达到反复循环使用的效果, 大幅度降低污染物吸附提取过程能耗.

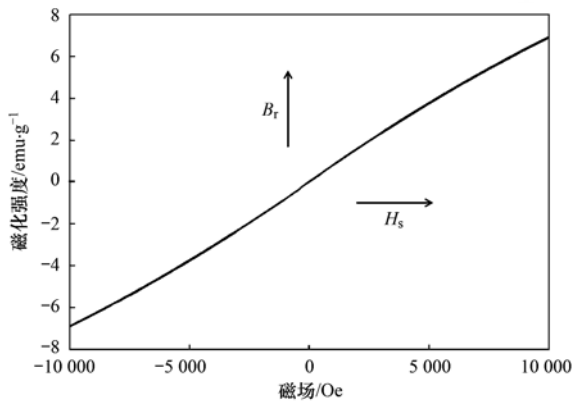


图 2 Goethite@BC 的磁滞回线

Fig. 2 Magnetization curves of Goethite@BC

图 3 是 BC 和 Goethite@BC 的 XRD 图谱, BC 的 2θ 衍射峰 28.32° 、 40.46° 、 50.13° 和 66.39° 分别对应 (200)、(220)、(222) 和 (420) 晶面, 与钾盐 (PDF No. 41-1476) 相符, 这可能与制备 BC 过程中产生的灰分有关^[24]. 相比于 BC, Goethite@BC 的 XRD 图谱出现新的衍射峰 2θ 为 17.77° 、 21.13° 、 33.21° 、 36.61° 和 53.21° , 与针铁矿 (PDF No. 29-0713) 相符, 分别对应晶面 (020)、(110)、(130)、(111) 和 (221), 表明通过共沉淀方式在 BC 表面生成了针铁矿.

使用 FT-IR 对 BC 和 Goethite@BC 表面官能团进行分析, 如图 4 所示. 在 $3\,308\text{ cm}^{-1}$ 处宽峰是由 BC 和 Goethite@BC 中羟基 ($-\text{OH}$) 形成的, 且 Goethite@BC 中峰透过率较低, 这表明改性后形成了大量的 $-\text{OH}$ 官能团^[25]. $1\,531\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰主要是由于酯内物质中酯基 ($\text{C}=\text{O}$) 的振动引起^[22]. BC 中 $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰主要与碳羟基 ($\text{C}-\text{OH}$) 的伸缩振动有关, Goethite@BC 中此峰跃

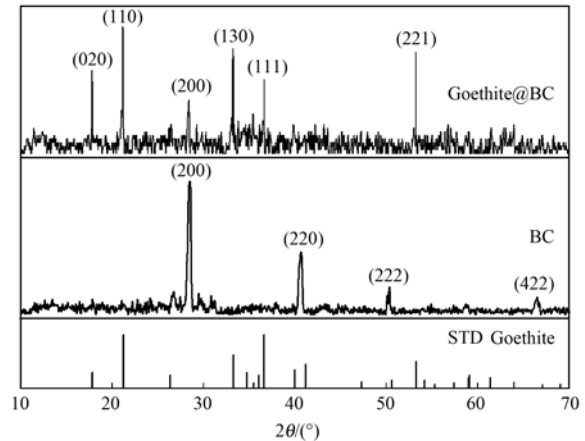


图 3 BC 和 Goethite@BC 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of BC and Goethite@BC

迁为 $1\,323\text{ cm}^{-1}$ ^[4]. BC 在 $1\,006\text{ cm}^{-1}$ 出现特有宽峰, 是由碳氧键 ($\text{C}-\text{O}$) 伸缩振动引起的^[26]. Goethite@BC 在 540 cm^{-1} 处出现与铁氧键 ($\text{Fe}-\text{O}$) 弯曲振动有关的特征峰, 这是低结晶水铁矿典型特征峰^[27].

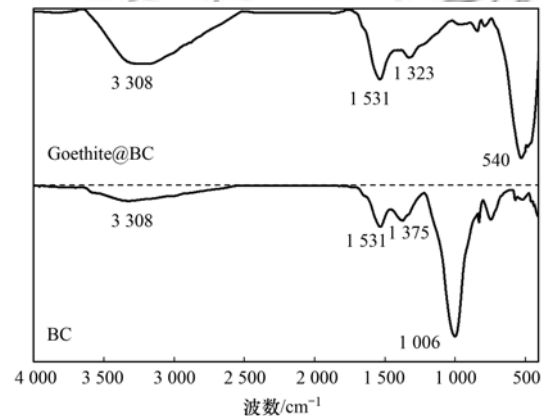


图 4 BC 和 Goethite@BC 的 FT-IR 图谱

Fig. 4 FT-IR spectrum of BC and Goethite@BC

2.2 吸附动力学实验

BC、Goethite 和 Goethite@BC 对 As(III) 的吸附是个复杂的固液间反应过程, 采用伪一级动力学 [式(2)]、伪二级动力学 [式(3)] 和颗粒内扩散模型 [式(4)] 对吸附数据进行拟合.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中, t 为吸附反应时间 (h); q_e 为达到平衡时的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_t 为 t 时刻的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 、 k_2 和 k_p 分别为伪一级吸附速率常数 (h^{-1})、伪二级吸附速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h}^{-1})$] 和颗粒内扩散常数 [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h}^{0.5})^{-1}$]; C 是常数, 为颗粒内扩散方程的截距, 其与膜扩散边界层的厚度有关, C 值越大, 边界层厚度越大^[28].

图 5(a) 显示与伪一级动力学模型相比, 伪二级动力学模型能更好地描述 3 种吸附材料对 As(Ⅲ) 的吸附过程($R^2 > 0.845$). 表 1 显示, 吸附剂对 As(Ⅲ) 的吸附速率依次为: Goethite > Goethite

@ BC > BC, BC 表面负载针铁矿可有效提高其对 As(Ⅲ) 的吸附速率. 平衡吸附量依次为: Goethite@ BC > Goethite > BC, 相比于 BC, Goethite@ BC 对 As(Ⅲ) 的平衡吸附量分别提高了 11.05 倍.

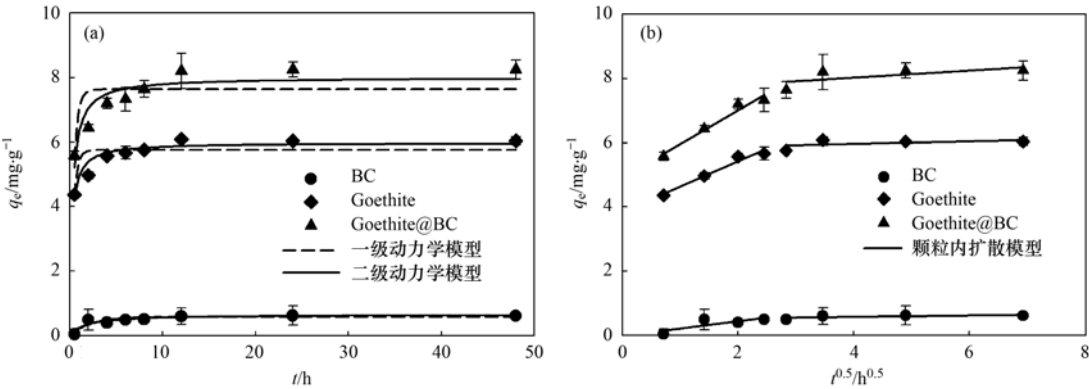


图 5 BC、Goethite 和 Goethite@BC 对 As(Ⅲ) 的吸附动力学曲线和 q_e 与 $t^{0.5}$ 曲线

Fig. 5 Adsorption kinetics curves and q_e versus $t^{0.5}$ curves of As(Ⅲ) by BC, Goethite, and Goethite@ BC

图 5(b) 显示使用颗粒内扩散模型对动力学数据进行拟合. 3 种吸附剂对 As(Ⅲ) 的吸附呈现多段性: 快速吸附阶段(0 ~ 6 h), 吸附量达到饱和吸附量的 85% 以上; 吸附平衡阶段(6 h 之后). 快速吸附阶段

斜率较大, 吸附速率较快, 吸附平衡阶段斜率较小, 属于颗粒内扩散阶段. 拟合直线的反向延长线不通过原点, 说明颗粒内扩散不是唯一的速率控制步骤, 可能是由表面吸附和颗粒内扩散共同控制.

表 1 伪一级和伪二级动力学模型拟合参数

吸附剂	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型		
	k_1/h^{-1}	$q_e/mg \cdot g^{-1}$	R^2	$k_2/g \cdot (mg \cdot h^{-1})$	$q_e/mg \cdot g^{-1}$	R^2
BC	0.517	0.58	0.891	0.414	0.72	0.907
Goethite	2.781	5.76	0.649	0.810	5.96	0.886
Goethite@ BC	2.524	7.63	0.582	0.496	7.96	0.845

2.3 吸附平衡实验

BC、Goethite 和 Goethite@ BC 对 As(Ⅲ) 的吸附量与平衡浓度之间关系如图 6 所示. 对 As(Ⅲ) 的吸附能力为: Goethite@ BC > Goethite > BC. 吸附平衡浓度在 0 ~ 40 $mg \cdot L^{-1}$ 时, Goethite 和 Goethite@ BC 对 As(Ⅲ) 的吸附量随其平衡浓度增加而迅速增加, 之后逐渐达到吸附平衡.

吸附平衡采用 Langmuir [式(5)] 和 Freundlich [式(6)] 等温吸附模型对图 6 实验数据进行拟合分析(表 2):

$$q_e = \frac{k_L Q c_e}{1 + k_L c_e} \tag{5}$$

$$q_e = k_F c_e^n \tag{6}$$

式中, q_e 为吸附达到平衡时的吸附量($mg \cdot g^{-1}$); Q 为吸附材料对 As(Ⅲ) 的最大吸附量($mg \cdot g^{-1}$); c_e 为平衡时溶液中 As(Ⅲ) 的浓度($mg \cdot L^{-1}$); k_L 为 Langmuir 吸附平衡常数($L \cdot mg^{-1}$); k_F 和 n 为 Freundlich 吸附平衡常数.

两种模型中, 3 种吸附剂对 As(Ⅲ) 吸附更符合

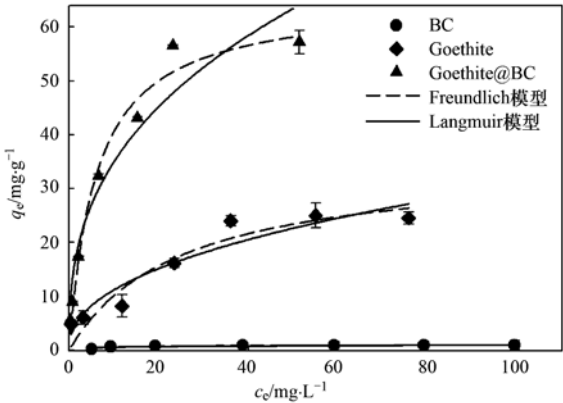


图 6 BC、Goethite 和 Goethite@BC 对 As(Ⅲ) 的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of As(Ⅲ) on BC, Goethite, and Goethite@ BC

Langmuir 等温吸附模型. Goethite@ BC 对 As(Ⅲ) 的最大吸附量为 $65.20 \text{ } mg \cdot g^{-1}$, 是 BC 的 62.10 倍. Freundlich 等温吸附模型中 k_F 值越大, 吸附能力越大^[29], 表 2 中显示 Goethite@ BC 的 k_F 大于 BC, n 小于 BC, 进一步说明 Goethite@ BC 对 As(Ⅲ) 的吸附固定能力强于 BC.

表 2 生物炭和其改性材料对As(Ⅲ)的吸附等温线模型参数

Table 2 Adsorption equilibrium models for As(Ⅲ) adsorption on three materials

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$k_1/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$Q/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_F/(\text{mg}^{n+1}\cdot\text{L}^n)\cdot\text{g}^{-1}$	n	R^2
BC	0.113	1.05	0.834	0.30	3.828	0.910
Goethite	0.053	32.53	0.929	4.72	2.475	0.929
Goethite@BC	0.165	65.2	0.983	14.94	2.705	0.937

2.4 吸附解吸实验

以 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 作为解吸剂,使已被吸附的As(Ⅲ)从 Goethite@BC 表面解吸出来.图 7 显示,Goethite@BC 对As(Ⅲ)的吸附率随循环次数增加而降低,从 94.47%降低到 70.05%,而解吸率也表现出相同的规律,从 79.61%下降到 61.23%.表明 Goethite@BC 中的活性位点在解吸过程中不能完全逆转^[30,31].虽然 Goethite@BC 的吸附能力随循环次数增加而减弱,但经过 4 次循环后其对 As(Ⅲ)的去除率也较高,因此 Goethite@BC 具有较高的重复利用性.

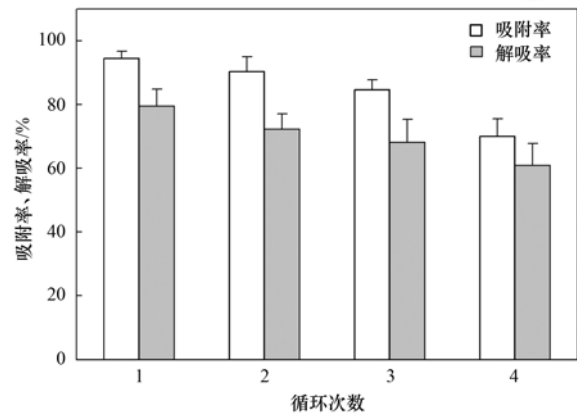


图 7 循环次数对 Goethite@BC 吸附As(Ⅲ)的影响($\text{pH}=5.0\pm0.1$)

Fig. 7 Regeneration cycles of Goethite@BC for As(Ⅲ) removal ($\text{pH}=5.0\pm0.1$)

2.5 不同 pH 值时砷的形态变化

图 8 表示在不同 pH 条件下 Goethite@BC 对 As(Ⅲ)去除率的变化.使用纳米粒度仪在 $\text{pH} 2.0\sim9.0$ 下测定 Goethite@BC 的等电点 $\text{pH}_{\text{PZC}}=5.2$ ^[32].结果如图 8(a)所示,当 $\text{pH}<\text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,去除率随 pH 升高而缓慢降低,由 92.15%下降到 86.65%;当 $\text{pH}>\text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,去除率随 pH 升高而快速降低,由 88.30%下降到 76.27%.图 8(b)显示,在不同 pH 条件下,Goethite@BC 吸附后溶液中 As(Ⅲ)和As(V)发生了相互转化^[33].As 是一种氧化还原能力较强的元素,在氧化条件下 As(V)占优势,而在充分还原条件下 As(Ⅲ)占优势.氧化还原反应通过影响 As 的形态,从而影响吸附剂对 As 的吸附能力^[34].针铁矿自身具有一定的还原性,可在溶液中将 AsO_3^{3-} 氧化为 AsO_4^{3-} ^[33].这种反应不

仅将毒性较大的As(Ⅲ)转化为毒性较小的As(V),并且会产生 FeAsO_4 沉淀,降低溶液中总 As 的浓度^[35].As(Ⅲ)转化为As(V)的转化率随 pH 的升高而降低,当 $\text{pH}<\text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,降低幅度较大,由 49.98%降低到 33.44%,当 $\text{pH}>\text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,转化率变化较为平稳,其中 $\text{pH}=7$ 时转化率达到最低,为 30.65%.有研究表明,Fe(Ⅲ)氧化物在 pH 低于 4~5 时,可氧化 As(Ⅲ),但当 pH 高于 8 时,氧化 As(Ⅲ)能力减弱或不再具有氧化能力^[34].

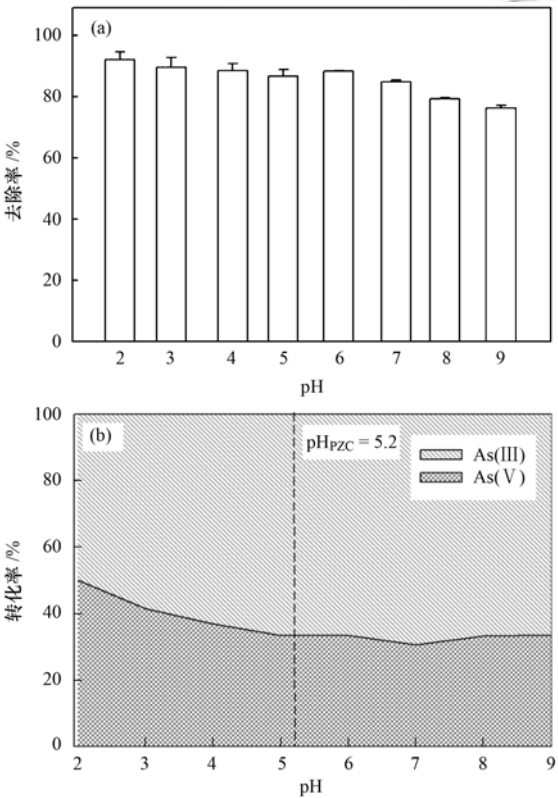


图 8 在不同溶液 pH 值条件下 Goethite@BC 对As(Ⅲ)的去除率和As(Ⅲ)和As(V)的转化率的影响

Fig. 8 Effect of Goethite@BC on the As(Ⅲ) removal rate and the conversion between As(Ⅲ) and As(V) under different solution pH conditions

2.6 吸附机制分析

Goethite@BC 对As(Ⅲ)吸附前后的 FT-IR 图谱如图 9 所示.吸附后在 981 cm^{-1} 处出现特征峰,有研究者表明,吸附砷酸盐后在 $650\sim950\text{ cm}^{-1}$ 间出现特征吸收带,这是由于 As—O 的伸缩振动所致^[22].与吸附前相比,吸附后主峰透过率都发生了不同程度的升高和偏移,这表明 As(Ⅲ)可以通过

离子交换作用吸附在 Goethite@BC 表面, 其中—OH、C=O、C—OH 和 Fe—O 的变化表明吸附质在生物炭和针铁矿表面发生羟基络合反应并与生物炭表面芳香族化合物发生亲电取代反应^[36]。

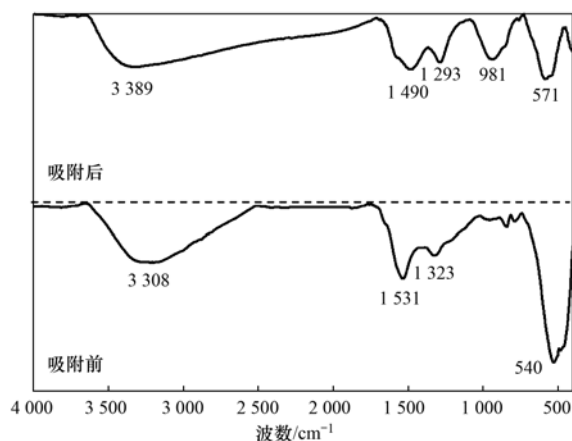


图9 Goethite@BC 对As(Ⅲ)吸附前后的 FT-IR 图谱

Fig. 9 FT-IR spectra of Goethite@BC before and after adsorption of As(Ⅲ)

为了进一步探究 Goethite@BC 对As(Ⅲ)的吸附机制, 本研究使用 XPS 对 Goethite@BC 吸附As(Ⅲ)前后C1s、O1s、Fe2p 和 As3d 进行分析(图10)。图10(a)显示吸附前后 Goethite@BC 的C1s高

分辨谱进行分峰拟合, 将谱线分成3组峰, 在结合能284.8 eV 处出现的峰为C—C/C—H 的特征峰, 结合能286.1 和288.7 eV 处出现的峰分别为C—O 和O—C=O 的特征峰^[37]。吸附As(Ⅲ)后这些官能团发生了变化, C—C/C—H 的相对含量由72.41%降低至67.63%, C=O 的相对含量由14.42%增加至16.47%, O—C=O 的相对含量由13.17%增加至15.90%。这表明吸附后 Goethite@BC 表面形成了C=O 和O—C=O, 而C—C/C—H 的数量减少了。

图10(b)为吸附前后 Goethite@BC 的O1s高分辨谱。由于含氧化合物组成繁多复杂, 通常依据样品的组成特点和化学键的成分再进行分峰拟合^[38]。O1s的峰较宽, 表明 Goethite@BC 表面存在不同化学价态的O, 例如: 有机氧(羧基、羰基、醇基和醚基中的氧)和无机氧(氧化铁中的氧)^[37]。结合能532.9 eV 处出现的峰为C=O 键, 在结合能531.4 和530.4 eV 处出现的峰为Fe—O—C 和 Fe—O—H, 这些峰的出现可归因于铁和无机氧结合形成的铁氧化物(FeO、Fe₂O₃ 或 FeOOH)^[39]。与吸附前相比, 在吸附后531.4 和530.4 eV 处键能发生了弱化, 分别由48.93%和23.94%下降到46.19%和

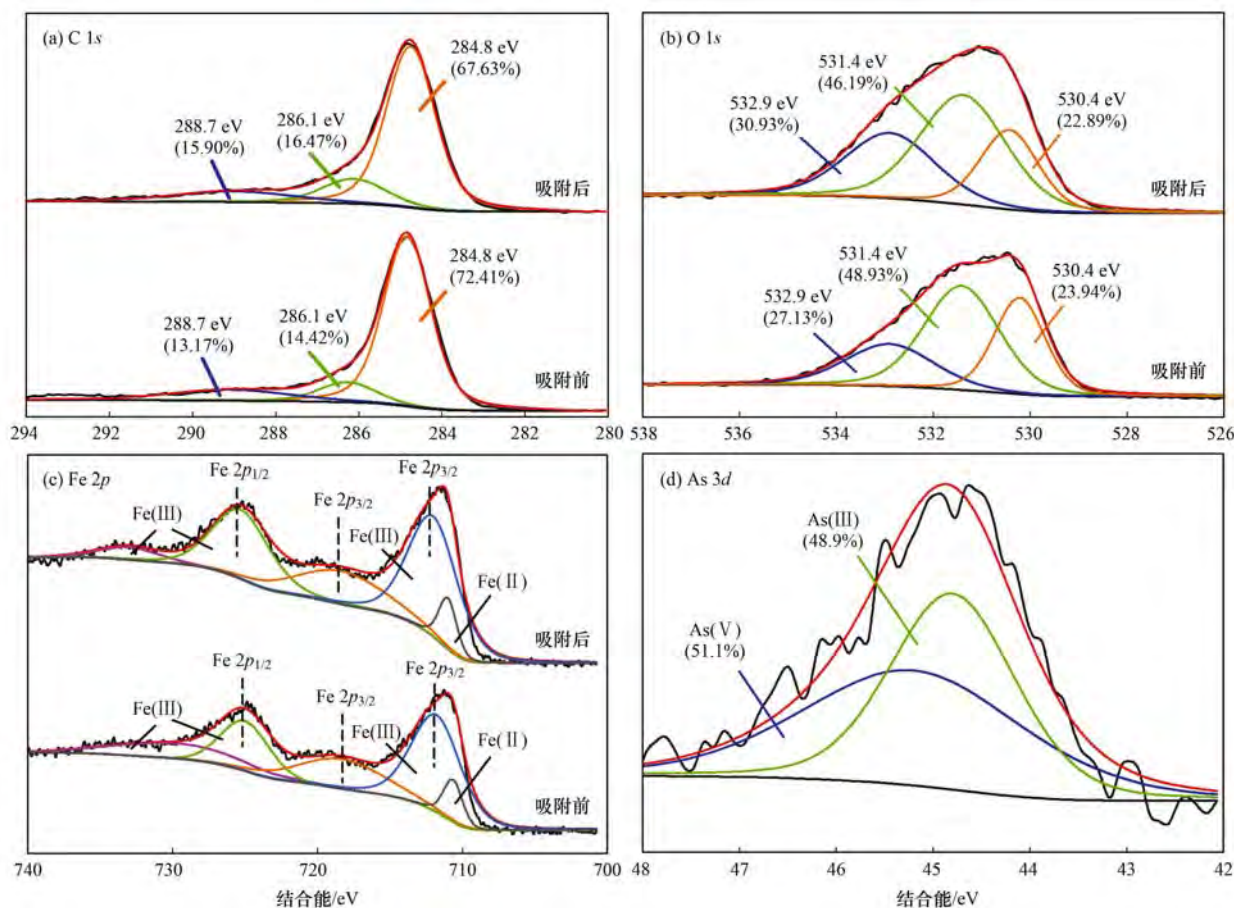


图10 C1s、O1s、Fe2p 和 As3d 的 XPS 图谱分析

Fig. 10 XPS analysis of C1s, O1s, Fe2p, and As3d

22.89%, 这可能是因为 Goethite@BC 表面针铁矿吸附As(Ⅲ)所引起的^[22].

图 10(c) 显示吸附 As(Ⅲ) 前后 Goethite@BC 的Fe2p分峰拟合结果. Goethite@BC 表面 Fe 形态主要为Fe(Ⅲ)和Fe(Ⅱ), 且Fe(Ⅲ)多于Fe(Ⅱ), Goethite@BC 吸附As(Ⅲ)后Fe2p_{3/2}光电子峰向低结合能方向移动, 这表明在吸附过程中Fe(Ⅲ)发生了夺电子反应. Fe(Ⅲ)可从吸附过程夺电子, 从As(Ⅲ)夺电子反应, 使As(Ⅲ)向As(V)进行了转化, 这与图 8(b)所得结论一致.

图 10(d) 显示, 在 Goethite@BC 存在下, As(Ⅲ)的形态发生了变化. As3d结合能为 44.8 和 45.2 eV, 分别代表As(Ⅲ)和As(V)的特征峰^[39], 二者占比分别为 48.9% 和 51.1%, 其他研究也得到了相似的结论^[40].

Goethite@BC 对As(Ⅲ)吸附是一个复杂的过程, 这与 As 形态、浓度、吸附剂表面性质、溶液

pH 值和竞争离子浓度有关^[41]. Goethite@BC 吸附As(Ⅲ)和As(V)机制包括:非特异性吸附和特异性吸附. 非特异性吸附:主要是吸附剂的静电引力引起的, 吸附剂和吸附质间距离较远^[34]. 特异性吸附:吸附剂会与吸附质形成配位络合物, 这部分反应和吸附剂表面含氧官能团减少有关^[41, 42], 这与 FT-IR 和 XPS 图谱观察到的结果一致.

2.7 针铁矿改性生物炭与其他材料对 As 的吸附性能比较

为了评价 Goethite@BC 对 As 的吸附性能, 将本材料与其他研究者制备材料进行比较. 表 3 显示, 使用铁氧化物对碳质材料进行改性, 制备原料包括松树^[3, 21]、甜根子草^[41]、稻壳^[43]、小麦^[44]和氧化石墨烯^[36]等. 与其他材料相比, Goethite@BC 对砷具有良好的吸附性能, 但小于石墨烯类改性材料. 石墨烯类改性材料成本较高, 而生物炭具有较低的成本.

表 3 铁氧化物改性碳质材料对 As 吸附性能比较

Table 3 Summary of the adsorption capacity of As in iron oxide modified carbonaceous materials

吸附剂	吸附质	吸附质浓度 /mg·L ⁻¹	pH 值	吸附量 /mg·g ⁻¹	文献
针铁矿改性生物炭	As(Ⅲ)	5~100	4.0	As(Ⅲ):65.20	本研究
松树生物炭/松树皮生物炭	As(Ⅲ)	0.01~0.1	5.0	2.62/13.1	[21]
磁铁矿改性生物炭	As(V)	1~50	7.0	0.4929	[3]
磁性铁-甜根子草生物炭	As(Ⅲ)和As(V)	0.4~0.8	7.0	As(Ⅲ):2.0; As(V):3.1	[41]
钙-铁改性稻壳生物炭	As(V)	0.8	大约 7.0	1.0	[43]
Fe ₃ O ₄ 改性小麦秸秆生物炭	As(Ⅲ)和As(V)	1~28	原始 pH	As(Ⅲ):8.062; As(V):3.898	[44]
CuFe ₂ O ₄ -氧化石墨烯泡沫复合材料	As(Ⅲ)和As(V)	5~500	7.0	As(Ⅲ):51.64; As(V):124.69	[39]
钙基磁性生物炭复合材料	As(Ⅲ)	0.5~20	6.00±0.04	6.34	[36]

3 结论

(1)本研究以小麦秸秆为原料, 采用共沉淀方法在小麦秸秆生物炭表面生成纳米针铁矿, 制备针铁矿改性生物炭(Goethite@BC)材料, 对As(Ⅲ)具有很好地吸附效果.

(2)通过 SEM-EDS、BET、FT-IR、XRD 和 XPS 分析表明, 纳米针铁矿成功负载到生物炭上, 并且对As(Ⅲ)的吸附起到重要作用.

(3)伪二级动力学和 Langmuir 等温吸附方程能够很好地描述 Goethite@BC 对As(Ⅲ)的吸附过程, 最大吸附量可达为 65.20 mg·g⁻¹, 在低 pH 值下, 改性材料对As(Ⅲ)吸附效果较好.

(4)Goethite@BC 对As(Ⅲ)的吸附机制主要包括:非特异性吸附(静电引力), 特异性吸附(配位、络合、离子交换等), 改性材料表面的纳米针铁矿颗粒对 As 的吸附起到重要作用, 吸附过程以化学吸附为主. 本研究开发的 Goethite@BC 作为低成本吸附材料, 对 As 的吸附效果良好, 具有较大的环

境修复应用潜力.

参考文献:

[1] 林璐, 胥嘉瑞, 吴昊, 等. 不同粒径铁铝泥对砷(Ⅲ)的吸附效果[J]. 环境科学, 2013, 34(7): 2758-2765.
Lin L, Xu J R, Wu H, et al. Effectiveness of Arsenite adsorption by ferric and alum water treatment residuals with different grain sizes[J]. Environmental Science, 2013, 34(7): 2758-2765.
[2] 马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 等. 水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态[J]. 环境科学, 2018, 39(1): 179-186.
Ma Y L, Ma J, Chen Y L, et al. Arsenic adsorption and its species on ferrihydrite and ferrihydrite colloid[J]. Environmental Science, 2018, 39(1): 179-186.
[3] Wang S S, Gao B, Zimmerman A R, et al. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite[J]. Bioresource Technology, 2015, 175: 391-395.
[4] Liu S B, Huang B Y, Chai L, et al. Enhancement of As(V) adsorption from aqueous solution by a magnetic chitosan/biochar composite[J]. RSC Advances, 2017, 7(18): 10891-10900.
[5] Fisher D J, Yonkos L T, Staver K W. Environmental concerns of roxarsone in broiler poultry feed and litter in Maryland, USA[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49(4): 1999-2012.
[6] Shakoor M B, Nawaz R, Hussain F, et al. Human health

- implications, risk assessment and remediation of As-contaminated water; a critical review[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **601-602**: 756-769.
- [7] 史力争, 陈惠康, 吴川, 等. 赤泥及其复合钝化剂对土壤铅、镉和砷的稳定效应[J]. *中国科学院大学学报*, 2018, **35**(5): 617-626.
- Shi L Z, Chen H K, Wu C, *et al.* Effects of red mud and the combinations on lead, cadmium, and arsenic availability in contaminated soil[J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 2018, **35**(5): 617-626.
- [8] Li D, Guo X Y, Tian Q H, *et al.* Synthesis and application of Friedel's salt in arsenic removal from caustic solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **323**: 304-311.
- [9] You S J, Lu J D, Tang C Y, *et al.* Rejection of heavy metals in acidic wastewater by a novel thin-film inorganic forward osmosis membrane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **320**: 532-538.
- [10] 曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 等. 铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除[J]. *环境科学*, 2018, **39**(1): 170-178.
- Zeng H P, Lv S S, Yang H, *et al.* Arsenic(V) removal by granular adsorbents made from backwashing residuals from biofilters for iron and manganese removal[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(1): 170-178.
- [11] Rattanachueskul N, Saning A, Kaowphong S, *et al.* Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse *via* hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process[J]. *Bioresource Technology*, 2017, **226**: 164-172.
- [12] Vu T M, Trinh V T, Doan D P, *et al.* Removing ammonium from water using modified corn-cob-biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **579**: 612-619.
- [13] Zhang W H, Mao S Y, Chen H, *et al.* Pb(II) and Cr(VI) sorption by biochars pyrolyzed from the municipal wastewater sludge under different heating conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2013, **147**: 545-552.
- [14] 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.
- [15] Usman A R, Ahmad M, El-Mahrouky M, *et al.* Chemically modified biochar produced from conocarpus waste increases NO₃ removal from aqueous solutions[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2016, **38**(2): 511-521.
- [16] 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.
- [17] Chen M D, Wumaie T, Li W L, *et al.* Electrochemical performance of cotton stalk based activated carbon electrodes modified by MnO₂ for supercapacitor[J]. *Materials Technology*, 2015, **30**: A2-A7.
- [18] Wang S S, Gao B, Li Y C, *et al.* Manganese oxide-modified biochars: preparation, characterization, and sorption of arsenate and lead[J]. *Bioresource Technology*, 2015, **181**: 13-17.
- [19] Huang H, Tang J C, Gao K, *et al.* Characterization of KOH modified biochars from different pyrolysis temperatures and enhanced adsorption of antibiotics[J]. *RSC Advances*, 2017, **7**(24): 14640-14648.
- [20] Luo J W, Li X, Ge C J, *et al.* Sorption of norfloxacin, sulfamerazine and oxytetracycline by KOH-modified biochar under single and ternary systems[J]. *Bioresource Technology*, 2018, **263**: 385-392.
- [21] Mohan D, Pittman Jr C U, Bricka M, *et al.* Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **310**(1): 57-73.
- [22] Hu X, Ding Z H, Zimmerman A R, *et al.* Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis[J]. *Water Research*, 2015, **68**: 206-216.
- [23] Li H, Mahyoub S A A, Liao W J, *et al.* Effect of pyrolysis temperature on characteristics and aromatic contaminants adsorption behavior of magnetic biochar derived from pyrolysis oil distillation residue[J]. *Bioresource Technology*, 2017, **223**: 20-26.
- [24] 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.
- [25] Deng J Q, Liu Y G, Liu S B, *et al.* Competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **506**: 355-364.
- [26] Ge Y Y, Cui X M, Liao C L, *et al.* Facile fabrication of green geopolymer/alginate hybrid spheres for efficient removal of Cu(II) in water: batch and column studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **311**: 126-134.
- [27] Yang X, Xu G R, Yu H R, *et al.* Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal[J]. *Bioresource Technology*, 2016, **211**: 566-573.
- [28] 张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 等. 不同类型 LDHs 负载改性麦饭石对 Cr(VI) 吸附性能[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 300-309.
- Zhang X L, Deng L C, Fang C J, *et al.* Adsorption of Cr(VI) from water by maifanite modified with different LDHs coatings[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 300-309.
- [29] Yoon K, Cho D W, Tsang D C W, *et al.* Fabrication of engineered biochar from paper mill sludge and its application into removal of arsenic and cadmium in acidic water[J]. *Bioresource Technology*, 2017, **246**: 69-75.
- [30] 易蔓, 李婷婷, 李海红, 等. Ca/Mg 负载改性沼渣生物炭对水中磷的吸附特性[J]. *环境科学*, 2019, **40**(3): 1318-1327.
- Yi M, Li T T, Li H H, *et al.* Characteristic of phosphorus adsorption in aqueous solution by Ca/Mg-loaded biogas residue biochar[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(3): 1318-1327.
- [31] Yang Q, Wang X L, Luo W, *et al.* Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2017, **247**: 537-544.
- [32] Yang W, Wang Y, Shang J Y, *et al.* Antagonistic effect of humic acid and naphthalene on biochar colloid transport in saturated porous media[J]. *Chemosphere*, 2017, **189**: 556-564.
- [33] Johnston R B, Singer P C. Redox reactions in the Fe-As-O₂ system[J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(4): 517-525.
- [34] Cheng H F, Hu Y N, Luo J, *et al.* Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **165**(1-3): 13-26.
- [35] Manning B A, Hunt M L, Amrhein C, *et al.* Arsenic(III) and Arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, **36**(24): 5455-5461.
- [36] Wu J Z, Huang D, Liu X M, *et al.* Remediation of As(III) and Cd(II) co-contamination and its mechanism in aqueous systems by a novel calcium-based magnetic biochar[J]. *Journal of*

- Hazardous Materials, 2018, **348**: 10-19.
- [37] Pucek R, Tuček J, Kolařík J, *et al.* Ferrate (VI)-induced arsenite and arsenate removal by in situ structural incorporation into magnetic iron(III) oxide nanoparticles[J]. Environmental Science and Technology, 2013, **47**(7): 3283-3292.
- [38] Lan B Y, Wang Y X, Wang X, *et al.* Aqueous arsenic (As) and antimony (Sb) removal by potassium ferrate[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **292**: 389-397.
- [39] Wu L K, Wu H, Zhang H B, *et al.* Graphene oxide/CuFe₂O₄ foam as an efficient absorbent for arsenic removal from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **334**: 1808-1819.
- [40] Wen T, Wang J, Yu S J, *et al.* Magnetic porous carbonaceous material produced from tea waste for efficient removal of As(V), Cr(VI), humic acid, and dyes[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2017, **5**(5): 4371-4380.
- [41] Baig S A, Zhu J, Muhammad N, *et al.* Effect of synthesis methods on magnetic Kans grass biochar for enhanced As(III, V) adsorption from aqueous solutions [J]. Biomass and Bioenergy, 2014, **71**: 299-310.
- [42] Reddy D H K, Lee S M. Magnetic biochar composite: facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal [J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, **454**: 96-103.
- [43] Agrafioti E, Kalderis D, Diamadopoulos E. Ca and Fe modified biochars as adsorbents of arsenic and chromium in aqueous solutions [J]. Journal of Environmental Management, 2014, **146**: 444-450.
- [44] Ye T, Wu M, Lin X B, *et al.* Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **193**: 10-16.



CONTENTS

Concurrent Measurement of Wet and Bulk Deposition of Trace Metals in Urban Beijing	ZHANG Guo-zhong, PAN Yue-peng, TIAN Shi-li, <i>et al.</i> (2493)
Concentration and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Urban and Suburban Areas of Beijing	XU Jing, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i> (2501)
Secondary Aerosol Formation in Urban Shanghai: Insights into the Roles of Photochemical Oxidation and Aqueous-Phase Reaction	GAO Jie, QIAO Li-ping, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (2510)
Secondary Inorganic Pollution Characteristics During Heavy Pollution Episodes of 2017 in Tianjin	XU Hong, XIAO Zhi-mei, CHEN Kui, <i>et al.</i> (2519)
Characterization of PM ₁₀ and PM _{2.5} Source Profiles for Emissions from Nonmetal Mineral Products Manufacturing Processes	ZHAO Xue-yan, YU Gao-feng, WANG Xin-wu, <i>et al.</i> (2526)
Characteristics of Component Particle Size Distributions of Particulate Matter Emitted from a Waste Incineration Plant	YU Zhuo-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (2533)
Characteristics and Source Apportionment of Carbon Components in Road Dust PM _{2.5} and PM ₁₀ During Spring in Tianjin Derived by Using the Quadrat Sampling Method	MA Yan, JI Ya-qin, GUO Ji-liang, <i>et al.</i> (2540)
Urban Aerosol Hygroscopicity During Haze Weather	YANG Su-ying, TIAN Zhi-jie, ZHANG Tie-ning, <i>et al.</i> (2546)
Atmospheric Pollution Characteristics and Inhalation Exposure Risk of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} at the Ningdong Energy and Chemical Industry Base, Northwest China	LIU Pan-liang, JU Yuan-li, MAO Xiao-xuan, <i>et al.</i> (2556)
Health Benefit Evaluation for PM ₁₀ and PM _{2.5} Pollution Control in Zhengzhou, China, 2014-2016	HAN Shi-jie, WANG Jia, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (2565)
Spatial-temporal Distribution of Aerosol Optical Depth and Its Main Influence Types in China During 1990-2017	LIU Ying, LIN Ai-wen, QIN Wen-min, <i>et al.</i> (2572)
Research on the Pollution Characteristics and Causality of Haze-sand Air Pollution in Beijing in Spring	WANG Yao-ting, LI Qing-chun, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (2582)
Vessel Emission Inventories and Emission Characteristics for Inland Rivers in Jiangsu Province	XU Wen-wen, YIN Cheng-qi, XU Xue-ji, <i>et al.</i> (2595)
Atmospheric Nitrogen Dioxide, Nitric Acid, Nitrate Nitrogen Concentrations, and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China	OUYANG Xiu-qin, WANG Bo, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2607)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Moisture Sources in the Headwaters of the Yangtze River	WANG Shao-yong, WANG Qiao-li, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2615)
Historical Trends of Atmospheric Trace Metal Pollution in Northern Guizhou Province as Reconstructed from Alpine Lake Sediments	LIANG Meng-yao, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in Qingdao Coastal Beaches	LUO Ya-dan, LIN Qian-hui, JIA Fang-li, <i>et al.</i> (2631)
Pollution Characteristics of Microplastics in Migratory Bird Habitats Located Within Poyang Lake Wetlands	LIU Shu-li, JIAN Min-fei, ZHOU Long-yin, <i>et al.</i> (2639)
Use of the Nitrogen/Carbon Ratio (N/C) and Two End-Member Sources Mixing Model to Identify the Origins of Dissolved Organic Matter from Soils in the Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir	JIANG Tao, JOERI Kaal, LIANG Jian, <i>et al.</i> (2647)
Effects of Photosynthesis of Submerged Aquatic Plants on CDOM in a Karst Water System: A Case Study from Xueyu Cave, Chongqing, China	FAN Jia-xin, JIANG Yong-jun, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (2657)
Indicators of Groundwater Evolution Processes Based on Hydrochemistry and Environmental Isotopes: A Case Study of the Dongyuan Drinking Water Source Area in Ji'nan City	ZHANG Ya, SU Chun-li, MA Yan-hua, <i>et al.</i> (2667)
Water Quality Analysis and Health Risk Assessment for Groundwater at Xiangshui, Chongzuo	ZHOU Jin-mei, JIANG Zhong-cheng, XU Guang-li, <i>et al.</i> (2675)
Chemical Characteristics of Groundwater and Material Sources Analysis in Buckwheat Field, Yunnan Province	ZHANG Yong, GUO Chun-qing, ZHU Yan-guang, <i>et al.</i> (2686)
C and N Transport Flux and Associated Changes of Water Quality Parameters from a Multiscale Subtropical Watershed in the Poyang Lake Area	LU Yao, GAO Yang, JIA Jun-jie, <i>et al.</i> (2696)
Pollutant Transport Analysis and Source Apportionment of the Entire Non-point Source Pollution Process in Combined Sewer Systems	FANG Jin-xiu, XIE Wen-xia, ZHU Yu-xi, <i>et al.</i> (2705)
Nitrogen Removal Efficiencies from Road Runoff by Dry Grass Swales with a Shallow Substrate Layer	DUAN Jin-kai, LI Tian, ZHANG Jia-wei (2715)
Migration Characteristics of Manganese During Rainfall Events and Its Impacts on Water Quality in a Drinking Water Source Reservoir	DENG Li-fan, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2722)
Potential for Phosphorus Uptake by Bed Sediments and Its Response to Carbon Additions in the Shiwuli River, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, BAO Qin, ZHANG Rui-gang, <i>et al.</i> (2730)
Sources and Distribution of Phosphorus in Sediments of the Jinpen Reservoir	MAO Xue-jing, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2738)
Water Quality Characteristics and Distribution of Bacterial Communities During Thermal Stratification in the Miyun Reservoir	WANG Yu-bing, WANG Xiao-yan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (2745)
Relationship Between the Vertical Distribution of Nutrients and Bacterial Community Structures in Sediment Interstitial Waters of Stratified Reservoirs with Different Water Temperatures	WANG Shen, ZHANG Si-si, XU You, <i>et al.</i> (2753)
Accumulation Characteristics and Release Regularity of Nutrients in Sediments of a Surface-flow Constructed Wetland After Long-term Operation	ZHU Yi-meng, JIANG Cui-ling, ZHU Li-qin, <i>et al.</i> (2764)
Application of Goethite Modified Biochar for Arsenic Removal from Aqueous Solution	ZHU Si-hang, ZHAO Jing-jing, YIN Ying-jie, <i>et al.</i> (2773)
Effects and Mechanisms of Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions by Modified Rice Shell Biochar	SHI Yue-yue, SHAN Riu, YUAN Hao-ran (2783)
Performance and Membrane Fouling Properties in an Anaerobic Membrane Bioreactor for Salty Wastewater	YAN Huan-xi, XU Zhen-yu, JIN Chun-ji, <i>et al.</i> (2793)
Pollution Characteristics and Enhanced Removal of Organic Phosphorus in Effluent from a Wastewater Treatment Plant	WANG Xiao-dong, WANG Zi-wen, CHEN Ming-fei, <i>et al.</i> (2800)
Effects of Alkalinity on Partial Nitrification in a Zeolite Sequencing Batch Reactor	WANG Rui-xin, CHEN Jing, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (2807)
Effects of the Physical Structure of Activated Sludge on Respiration Processes	GUO Yao, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, <i>et al.</i> (2813)
Performance of an Aerobic Granular Reactor Treating Biogas Slurry from Pig Farm	LIAO Jie, YE Jia-qi, ZENG Zhi-chao, <i>et al.</i> (2821)
Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of Greenhouse Gas Emissions from Rivers in a Rapidly Urbanizing Area	LIU Ting-ting, WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, <i>et al.</i> (2827)
Influences of Biochar on Pollutant Removal Efficiencies and Nitrous Oxide Emissions in a Subsurface Flow Constructed Wetland	DENG Chao-ren, LIANG Yin-kun, HUANG Lei, <i>et al.</i> (2840)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on N ₂ O Emissions and the Associated Microbiological Mechanism in a Rice Field	WU Jie, LI Zhi-lin, XU Jia-ying, <i>et al.</i> (2847)
Effects of Different Levels of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration Rates and Soil Biochemical Properties in an Alfalfa Grassland	HU Wei, ZHANG Ya-hong, LI Peng, <i>et al.</i> (2858)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils from a Typical Urbanized Area	HE Bo, ZHAO Hui, WANG Tie-yu, <i>et al.</i> (2869)
Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils and Crops from an Area with a High Geochemical Background of Cadmium, Southwestern China	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, XIONG Yan, <i>et al.</i> (2877)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Chinese Wolfberry Land Based on GIS and the Receptor Model	BAI Yi-ru, ZHANG Xing, ZHAO Yun-peng, <i>et al.</i> (2885)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of As at a Small Scale in Agricultural Soils of the Karst Region	WANG Hua, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (2895)
Soil Aggregate Stability and Its Stoichiometric Characteristics in <i>Robinia pseudoacacia</i> Forest within Different Vegetation Zones on the Loess Plateau, China	QU Qing, XU Hong-wei, WU Xuan, <i>et al.</i> (2904)
Straw Returning Plus Nitrogen Fertilizer Affects the Soil Microbial Community and Organic Carbon Mineralization in Karst Farmland	XU Xue-chi, SU Yi-rong, WANG Gui-hong, <i>et al.</i> (2912)
Effects of Biochar Application and Ageing on the Adsorption of Antibiotics in Purple Soil	YIN Wen-min, GUAN Zhuo, LIU Chen, <i>et al.</i> (2920)
Ammonia Oxidation in a Neutral Purple Soil Measured by the ¹³ C-DNA-SIP Method	LIU Tian-lin, WANG Zhi-hui, YAN Xiao-juan, <i>et al.</i> (2930)
Effects of Silver Nanoparticles and Silver Ions on Soil Nitrification Microorganisms and Ammonoxidation	WU Ling-li, ZHANG Xu, SHU Kun-hui, <i>et al.</i> (2939)
Insight into the Process of Mn-ANAMMOX in Soils of Agricultural Drainage Ditches	CHEN Shi, LI Zheng-kui, QIN Yun-bin, <i>et al.</i> (2948)
Effects of Different Concentrations of Tetracycline in Sludge on Ammonia Oxidizers During Vermicomposting	WU Ying, HUANG Kui, XIA Hui, <i>et al.</i> (2954)