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.12
第40卷 第12期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第12期
2019年12月15日

目 次(卷终)

研究报告

京津冀秋冬季 $PM_{2.5}$ 污染概况和预报结果评估 …… 朱媛媛,高愈霄,刘冰,王晓彦,朱莉莉,许荣,汪巍,丁俊男,李健军,段小丽(5191)
2016~2017年采暖期华北平原东部 $PM_{2.5}$ 组分特征及来源解析 …… 张逸琴,王杰,高健,徐仲均,车飞,马彤,杨艳,刘素,闫璐璐(5202)
霾不同发展阶段下污染气体和水溶性离子变化特征分析 …… 王振彬,刘安康,卢文,杨晓旻,王红磊,陈魁,夏丽(5213)
上海郊区家庭妇女 $PM_{2.5}$ 重金属组分暴露水平、来源与健康风险 …… 罗燃燃,戴海夏,张蕴晖,乔利平,马英歌,周敏,夏斌,朱清扬,赵迎亚,黄成(5224)
固定污染源可凝结颗粒物测量方法 …… 蒋靖坤,邓建国,王刚,张莹,李妍菁,段雷,郝吉明(5234)
家具企业挥发性有机物排放特征及其环境影响 …… 张嘉妮,曾春玲,刘锐源,姚懿娟,柯云婷,范丽雅,叶代启(5240)
抗生素企业 VOCs 排放清单及影响范围模拟 …… 竹涛,吕怡蓉,边文璟,牛文凤,袁前程,段二红,于洋,林军(5250)
新乡市机动车排放对道路灰尘中重金属与多环芳烃污染的影响 …… 李琦路,吴锦涛,张颖,孙玉静,乔泓钦,张子祎,裴梦园,张孟琼,任明浩(5258)
成都市道路积尘中全氟化合物的污染特征及暴露风险评估 …… 方淑红,朱和祥,叶芝祥,印红玲,孙静(5265)
祁连山北坡中段降水稳定同位素特征及水汽来源分析 …… 张百娟,李宗省,王昱,李永格,吕越敏,袁瑞丰,桂娟(5272)
长江南京段水源水中抗生素的赋存特征与风险评估 …… 封梦娟,张芹,宋宁慧,卜元卿,杨正标,刘艳华,郭瑞昕,陈建秋,张圣虎(5286)
夏秋季混凝剂对复合锰氧化膜去除地表水中氨氮和锰的影响 …… 程丽杰,黄廷林,程亚,张莎莎,阮昭意,卢磊(5294)
浙江省H市供水系统消毒副产物及其健康风险评价 …… 刘俊萍,于建全,李青松,马晓雁,杨玉龙,贾佳(5302)
三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征 …… 陈昭宇,李思悦(5309)
川西高原河流水体 CDOM 的光化学降解特性 …… 刘堰杨,孙辉,刘琛,王小沁(5318)
三峡库区典型紫色土小流域径流及氮磷流失特征 …… 曹瑞霞,刘京,邓开开,先宇,王伟,方芳,欧阳文娟,郭劲松(5330)
九龙江流域河流磷输出对土地利用模式及水文状况的响应 …… 黄亚玲,唐莉,黄金良,肖才荣(5340)
不同尺度土地利用方式对鄱阳湖湿地水质的影响 …… 方娜,刘玲玲,游清徽,田娜,吴燕平,阳文静(5348)
太湖草藻型湖区磷赋存特征及其环境意义 …… 耿雪,文帅龙,孙培荣,徐楚天,李大鹏,黄勇(5358)
太湖竺山湾沉积物碳氮磷分布特征与污染评价 …… 方家琪,祁闯,张新厚,韩睿明,黄和笑,王卓森,王国祥(5367)
降雨强度对洱海流域凤羽河氮磷排放的影响 …… 李晓虹,雷秋良,周脚根,张亦涛,李影,胡万里,武淑霞,翟丽梅,王洪媛,刘宏斌(5375)
外源 Ca^{2+} 和 K^{+} 作用下河口区碱蓬水质净化效果和耐盐碱提高机制 …… 吴丹,孙萍,陈广琳,陈友媛,彭昌盛(5384)
泽泻(*Alisma orientale*)对全氟化合物的吸收和传输特征-浓度的影响 …… 王团团,李贝贝,王赛,华佩,陈军,应光国(5394)
复合人工湿地中反硝化除磷作用的发生及其稳定性 …… 刘冰,郑煜铭,李清飞,赵承美,魏巍,张凯(5401)
锆、镧和镧锆改性沸石添加控制底泥磷释放的对比 …… 刘婷,赵钰颖,林建伟,詹艳慧,秦琴(5411)
生物炭结构性质对氨氮的吸附特性影响 …… 陈梅,王芳,张德俐,易维明(5421)
溶解氧对悬浮与附着生长系统短程硝化反应的影响机制 …… 王嗣禹,刘灵婕,王芬,季民(5430)
间歇恒定/梯度曝气对 SNAD 工艺启动的影响 …… 李冬,刘志诚,徐贵达,李帅,张杰(5438)
共基质模式下铁盐脱氮反应器的运行性能及微生物学特征 …… 王茹,刘梦瑜,刘冰茵,赵治国,袁林江(5446)
阶梯曝气对城市污水好氧颗粒污泥系统的影响 …… 李冬,魏子清,劳会妹,李帅,张杰(5456)
酵母菌降解胞外聚合物提升剩余活性污泥的脱水性能 …… 俞心怡,向金豪,刘英,龚天翼,张彬辉,吕文洲(5465)
基于 GEE 的1998~2018年京津冀土地利用变化对生态系统服务价值的影响 …… 娄佩卿,付波霖,林星辰,闭璐,马瑞雪,唐廷元(5473)
基于 MDS 与 TOPSIS 模型的滨海滩涂围垦区土壤质量评价 …… 解雪峰,濮励杰,朱明,吴涛,许艳(5484)
淹水增加对闽江河口淡水潮汐湿地孔隙水地球化学特征及 CO_2 和 CH_4 排放通量的影响 …… 李敬,黄佳芳,罗敏,刘育秀,谭季,朱爱菊,王声钰,仝川(5493)
养殖塘 CH_4 排放特征及其影响因素 …… 王娇,肖薇,张秀芳,张弥,张文庆,刘强,陈争,董保华,李旭辉(5503)
施肥对高粱地土壤呼吸及其温度敏感性的影响 …… 严俊霞,张媛,焦晓燕(5515)
高硒高镉区土地安全区划方法 …… 王锐,侯宛苓,李雨潼,余涛,陈娟(5524)
不同配比复合材料对农田镉污染土壤的修复效果 …… 陈树兰,许晨阳,耿增超,王强,祝乐,龚园,拓卫卫(5531)
水铝钙石对不同镉污染农田重金属的钝化效果及机制 …… 吴秋梅,刘刚,王慧峰,胡文友,黄标(5540)
狮子山矿区不同土地利用类型对土壤微生物群落多样性的影响 …… 黄健,朱旭炎,陆金,孙雨,赵兴青(5550)
林地转型耕地对东北丘陵区白浆土 *cbbL* 细菌群落丰度和结构的影响 …… 王蕊,吴宪,李刚,修伟明,王丽丽,张贵龙(5561)

粤港澳大湾区场地污染特征、治理修复与环境管理研究专辑

粤港澳大湾区污染场地土壤风险管控制度体系建设与思考 …… 常春英,董敏刚,邓一荣,肖荣波,刘丽丽(5570)
粤港澳大湾区土壤污染问题计量及可视化分析 …… 张宁,张盛,杨海超,张建通(5581)
城市生活垃圾填埋场的物质存量特征及其环境影响:以粤港澳大湾区为例 …… 马仕君,周传斌,杨光,赵志岚,刘懿颉(5593)
粤港澳大湾区丘陵地带某电镀场地重金属污染特征与迁移规律分析 …… 侯文隽,龚星,詹泽波,刘锋,黄子航,杨立宏,林晓琛(5604)
粤港澳大湾区典型化工场地苯系物污染特征及迁移规律 …… 邓一荣,陆海建,董敏刚,程洲,庄长伟,肖荣波,钟音,彭平安(5615)
针铁矿-富里酸复合材料对铅镉污染土壤的钝化修复性能 …… 刘千钧,李想,周阳媚,唐杰鹏,林亲铁,姚琨(5623)
广东大宝山矿区土壤植物体系重金属迁移过程及风险评价 …… 陈洁宜,刘广波,崔金立,肖唐付(5629)
Hydrus-1D 模型在推导基于保护地下水的土壤风险控制值中的应用 …… 林挺,罗飞,朱艳,杨坤,郗秀平(5640)
《环境科学》第40卷(2019年)总目录 …… (5649)
《环境科学》征订启事(5233) 《环境科学》征稿简则(5285) 信息(5357, 5420, 5429)

环 境 科 学
Environmental Science
第40卷 第12期 2019年12月
Vol. 40, No. 12 Dec., 2019

生物炭结构性质对氨氮的吸附特性影响

陈梅[1,2],王芳[1,2],张德俐[1,2],易维明[1,2*]
(1. 山东理工大学农业工程与食品科学学院,淄博 255049; 2. 山东省清洁能源工程技术研究中心,淄博 255049)

摘要: 氨抑制现象在富含有机氮底物的沼气工程中普遍存在,采用生物炭吸附法可固定发酵液中氨氮. 为探究生物炭理化结构与氨氮吸附特性之间的相关关系,在不同热解温度(350、450 和 550℃)下制备以玉米秸秆、稻壳为原料的生物炭,通过元素分析、FTIR 和 BET 等分析生物炭结构及其理化性质,并结合批式吸附实验,研究不同理化性质生物炭对氨氮的吸附特性影响. 结果表明随着热解温度的升高,生物炭中碳及灰分含量增多;450℃制备的玉米秸秆生物炭(CS450)与 550℃制备的稻壳生物炭(RH550)对氨氮的吸附分别遵循准二级和准一级动力学模型. Freundlich 吸附模型能更好地描述 CS450 和 RH550 生物炭对氨氮的等温吸附过程;玉米秸秆炭吸附量与其表面官能团间具有显著相关性;而与稻壳炭的吸附量相关性最显著的为生物炭的比表面积,其次是表面官能团,最后是灰分. 其中,RH550 吸附性能最好,最大吸附量为 12.16 mg·g^{-1}.

关键词:生物炭;氨氮;吸附;吸附动力学;等温线吸附
中图分类号: X131 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)12-5421-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201905161

Effect of Biochar Structure on Adsorption Characteristics of Ammonia Nitrogen

CHEN Mei[1,2], WANG Fang[1,2], ZHANG De-li[1,2], YI Wei-ming[1,2*]
(1. School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China; 2. Shandong Research Center of Engineering and Technology for Clean Energy, Zibo 255049, China)

Abstract: Ammonia inhibition is a common phenomenon in biogas engineering which is rich in organic nitrogen substrate. Ammonia nitrogen in anaerobic digestate slurry can be fixed by biochar adsorption. Biochar is prepared from corn stalks and rice husks as raw materials at different temperatures (350℃, 450℃, and 550℃). The purpose is to explore the correlation between the physical and chemical structure of biochar and the adsorption characteristics of ammonia nitrogen. The structure and physicochemical properties of biochar were analyzed by elemental analysis, FTIR, BET, etc., and batch adsorption experiments were conducted to investigate the effect of biochar with different physicochemical properties on adsorption characteristics of ammonia nitrogen. The results indicated that the carbon and ash content in biochar increases with an increase in pyrolysis temperature; the NH_4^+-N adsorption of the corn stalk biochar prepared at 450℃ (CS450) and the rice husk biochar prepared at 550℃ (RH550) follows the quasi-secondary-and quasi-first-order kinetic models. The Freundlich adsorption model can better describe the isothermal adsorption process of ammonia nitrogen in CS450 and RH550 biochar. The adsorption capacity of corn straw carbon correlated strongly with its surface functional groups. The most significant correlation with the adsorption capacity of rice husk carbon is the specific surface area of biochar, followed by surface functional groups, and finally ash content. Among them, RH550 had the best adsorption performance, and the maximum adsorption capacity was 12.16 mg·g^{-1}.

Key words: biochar; ammonia nitrogen; adsorption; adsorption kinetics; isothermal adsorption

厌氧发酵产沼气技术是畜禽粪便无害化处理和资源化利用的一项重要技术手段,但由于畜禽粪便中含有高氮有机物,尤其鸡粪中含有较高比例蛋白质,易致使其在厌氧发酵中出现氨抑制. 高浓度的氨氮会抑制厌氧菌的生长,降低产甲烷菌的活性[1],进而引起产气率下降. 当氨氮浓度到达 1500 ~4000 mg·L^{-1}时[2],微生物种群供养失衡,厌氧消化过程受到显著抑制,产甲烷速率明显降低[3,4]. 目前国内外研究解除氨抑制的方法有调节温度[5]、调控 pH[6]、稀释原料、调节 C/N[7,8]、驯化微生物、化学沉淀法、吹脱法以及吸附法[9,10]. 其中吸附法是去除、固定发酵液中氨氮的最直接有效的方法之一,且具有工艺简单、吸附剂可再生等特点[11].

生物炭(biochar)是生物质在缺氧或限氧条件下,经高温热解而产生的富碳固态物质. 其具有较大的比表面积和丰富的极性官能团,且阳离子交换能力强[12,13]. 生物炭作为一种很好地吸附材料,在水体污染物如重金属[13~17]、有机物[18~21]的吸附和土壤修复等方面得到广泛应用. 目前已有研究将生物炭应用于厌氧发酵系统中,结果发现生物炭可吸附发酵抑制物,降低抑制物对厌氧发酵反应过程的影响,可以缓解轻微浓度的氨抑制[22,23]. 但在厌氧发酵系统中,发酵底物多样且环境复杂,生物炭在吸附氨氮的同时亦吸附其他有机物质如葡萄糖和乙酸等,导致生物炭对氨氮的吸附能力较低. 在厌氧发

收稿日期: 2019-05-21; **修订日期**: 2019-07-13
基金项目: 国家自然科学基金项目(51276103, 51536009);山东省自然科学基金项目(ZR2019BEE049);泰山学者工程专项;山东省优势学科项目
作者简介: 陈梅(1994~),女,硕士研究生,主要研究方向为生物能利用和生物质厌氧发酵基础,E-mail:17612456239@163.com
* 通信作者,E-mail:yiweiming@sdut.edu.cn

酵系统中,生物炭对氨氮的吸附机制并不明确,生物炭表面结构、官能团等理化结构对氨氮吸附特性的影响规律有待进一步研究.

本研究以玉米秸秆、稻壳为原料制备生物炭,利用氨氮溶液以及含有葡萄糖-乙酸的氨氮混合溶液模拟简易环境下的发酵系统进行吸附实验,分析生物炭的理化结构对氨氮的吸附特性影响,并从动力学与等温吸附角度探究生物炭对氨氮的吸附机制,以期为利用生物炭解决厌氧发酵体系中氨抑制问题及对氨氮的选择性吸附提供一定的理论基础.

1 材料与方法

1.1 生物炭的制备

本研究以农业废弃物玉米秸秆、稻壳作为原材料制备生物炭. 风干、粉碎后过 40 ~ 60 目筛备用. 在室温状态下将石英舟放入管式热解炉(SK-1200℃系列电炉)中,以 5 ℃·min^{-1}的升温速率分别加热至不同终温(350、450 和 550℃),终温保持 2 h,在氮气氛围下冷却至室温后取出,装袋备用. 350、450 和 550℃温度下制备的玉米秸秆、稻壳生物炭分别标记为 CS350、CS450、CS550 和 RH350、RH450、RH550.

1.2 测定方法

利用元素分析仪(Vario EL Cube)测定生物炭中 C、H、N 和 S 的含量,O 含量用差减法计算,采用固体生物质燃料工业分析方法(GB/T 28731-2012)测定灰分;采用扫描电子显微镜(SEM,Quanta 250)观察生物炭的形状及表面形态;比表面积和孔隙结构参数采用全自动比表面积及孔隙分析仪(WJGS-029)测定;利用傅里叶红外光谱仪(FTIR,Nicolet 5700)测定生物炭的红外光谱图,并结合 Boehm 滴定法测定表面官能团的含量. 溶液中氨氮浓度采用全自动凯氏定氮分析仪(K9860)测定.

1.3 吸附实验

1.3.1 氨氮吸附实验

向一系列 100mL 离心管中分别加入 0.2g 不同理化性质的生物炭与 50 mL 的氯化铵溶液[或含有葡萄糖-乙酸的氨氮混合溶液(PY)],混合后的溶液在 25℃、200 r·min^{-1}的条件下恒温振荡,在不同的吸附时间(0.5、1、2、4、6、8 和 12 h)取出样品,静置、过滤,测定上清液中NH_4^+-N(葡萄糖和乙酸)浓度,计算生物炭对氨氮的吸附量. 等温吸附实验采用批式吸附实验,向 50mL 不同浓度氨氮溶液(69、123、225、401、467、776、1 063、1 419 和 1 975 mg·L^{-1})中分别加入 0.2g 不同理化性质的生物炭,密封,在 25℃、200 r·min^{-1}的条件下恒温振荡 24 h.

所有实验均重复 3 次,取平均值. 生物炭的吸附量通过式(1)来计算:

$$q_e = (c_0 - c_e)\frac{V}{m} \tag{1}$$

式中,q_e 为吸附平衡时生物炭的吸附量,mg·g^{-1};c_0 为初始时刻氨氮的浓度,mg·L^{-1};c_e 为达到平衡时氨氮的浓度,mg·L^{-1};V 为吸附液体积,L;m 为生物炭投加量,g.

1.3.2 吸附动力学分析方法

吸附动力学是描述生物炭对氨氮的吸附速率,分别利用准一级动力学模型、准二级动力学模型和内颗粒扩散方程对实验数据进行拟合,分析生物炭吸附氨氮的时间与吸附量之间的关系,推断生物炭的吸附机制[24,25]:

准一级动力学模型:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \tag{2}$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

内颗粒扩散模型:

$$q_t = K_i t^{0.5} + C \tag{4}$$

式中,q_t 为 t 时刻生物炭对氨氮的吸附量,mg·g^{-1};q_e 为吸附平衡时生物炭对氨氮的吸附量,mg·g^{-1};K_1、K_2 和 K_i 分别表示准一级吸附、准二级吸附和颗粒内扩散速率常数;t 是吸附时间,min;C 是涉及到厚度和边界层的常数.

1.3.3 等温线吸附分析方法

根据生物炭对NH_4^+-N的吸附量计算结果,分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对数据进行拟合,分析生物炭对NH_4^+-N的等温吸附[26].

Langmuir 方程:

$$q_e = q_{max}\frac{K_L c_e}{1 + K_L c_e} \tag{5}$$

Freundlich 方程:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \tag{6}$$

式中,q_e 为吸附平衡时生物炭对氨氮的吸附量,mg·g^{-1};q_{max} 为最大吸附量,mg·g^{-1};c_e 为吸附后溶液的平衡浓度,mg·L^{-1};K_L、K_F 和 n 为吸附平衡常数.

2 结果与讨论

2.1 生物炭理化性质分析

2.1.1 产率及元素分析

玉米秸秆生物炭(CS)和稻壳生物炭(RH)的产率及元素分析见表 1. 由于生物质不同组分的分解温度不同,如水分、纤维素、半纤维素、木质素和无

机矿物等[27]，故随着热解温度的升高，生物质组分依次被分解，生物炭量逐渐减少，碳含量增多，产率降低. CS550 和 RH550 生物炭的含碳量分别达到 85.62% 和 91.59%. 灰分即无机矿物含量却明显增加，有研究表明，生物炭中的无机矿物对氨氮吸附有重要作用[9]，生物炭中的无机矿物组分越多吸附性能越好[28].

原子比 H/C、O/C 和(N+O)/C 是表征生物炭芳香性、亲水性和极性大小的重要指标，三者越高，分别表示芳香性越低、亲水性越大和极性越大，与生物炭的稳定性和潜在吸附能力有关[29]. 从表 1 中可以看出，O/C 随着热解温度的升高而降低，是由于极性表面官能团的降解[17]. CS 和 RH 的亲水性逐渐下降，芳香性逐渐增强.

表 1　生物炭基本理化性质1)

Table 1　Basic physical and chemical properties of biochar

生物炭	产率/%	元素分析					灰分/%	原子比		
		C/%	N/%	H/%	S/%	O/%		H/C	O/C	(N+O)/C
CS0	—	47.28	0.96	6.03	0.16	45.57	9.78	0.127	0.964	0.984
RH0	—	47.00	0.32	6.23	0.14	46.31	16.10	0.133	0.985	0.992
CS350	44.63	73.82	1.56	4.40	0.55	19.67	21.97	0.060	0.266	0.288
CS450	37.38	78.20	1.66	3.38	0.84	15.92	24.83	0.043	0.204	0.225
CS550	34.46	85.62	1.52	2.52	0.31	10.03	27.83	0.029	0.117	0.135
RH350	47.79	73.48	0.70	4.62	0.00	21.21	33.90	0.063	0.289	0.298
RH450	41.55	81.65	0.61	3.43	0.03	14.27	38.15	0.042	0.175	0.182
RH550	38.65	91.59	0.60	2.72	0.07	5.03	41.27	0.030	0.055	0.061

1) CS0 代表玉米秸秆原材料；RH0 表示稻壳原材料

2.1.2　表面形态分析

生物炭表面特性如表 2 和图 1 所示. 随着热解温度的升高，2 种原料制备的生物炭比表面积、总孔隙体积均持续增大. 这是因为热解过程中一些微孔扩展为中孔，一些中孔转为大孔，使得比表面积随温度升高而增大[30]. 图 1 中各生物炭表面均分布着颗粒物及碎屑状物质，这些颗粒物可能是生物炭中灰分元素形成的盐晶体[31]，也可能是生物炭热解过程中，生物质原料受热后，大量挥发分从内部释放，使内部孔道冲开，孔道分布变得无序，使生物炭表面粗糙[26]. 随着热解温度的升高，CS 表面的颗粒物边缘被烧蚀[图 1(a)~1(c)]，由方形块状颗粒物变为不规则形状最后烧灼为碎屑物，使得生物炭表面粗糙程度不一；同样，稻壳生物炭凸起的外表面由较为平整的形态逐渐破裂最后坍塌[图 1(d)~1(f)]，且表面碎屑物增多.

表 2　生物炭的孔隙结构

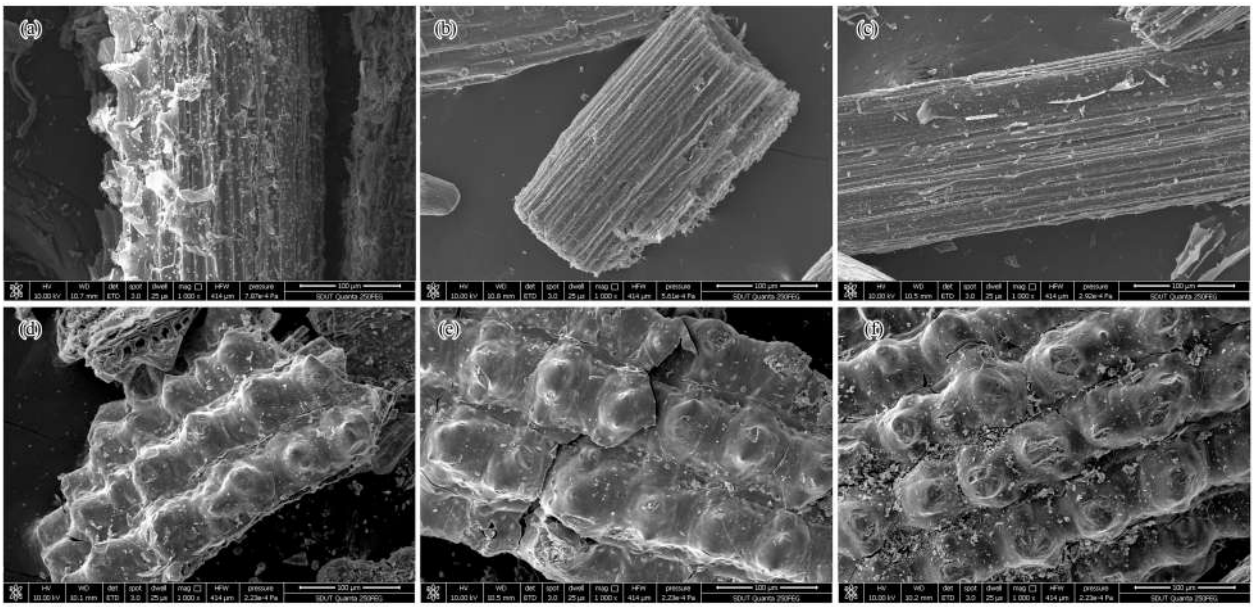
Table 2　Pore structure of biochar

生物炭	CS350	CS450	CS550	RH350	RH450	RH550
比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	4.903	9.447	9.705	3.288	3.665	6.156
平均孔径/nm	4.473	5.022	6.856	12.621	12.9164	8.839
总孔体积/$cm^3 \cdot g^{-1}$	0.005	0.012	0.017	0.010	0.012	0.014

2.1.3　傅里叶红外光谱

图 2 为 CS 和 RH 的 FTIR 图谱，从中可知，两种材料制备的生物炭的特征吸收峰的位置基本相同，说明生物炭表面基团种类大致相同. 随着热解温度的升高，生物炭表面官能团也发生了相应地变化. 6 种生物炭表面的含氧官能团主要以羟基为主(3 600~3 200 cm^{-1})[32]，并随着制备温度的升高而减弱；2 950~2 834 cm^{-1}和1 460~1 375 cm^{-1}处的吸收峰主要是脂肪族对称和不对称的 C—H 的伸缩振动引起的[29,32]，RH 在2 923 cm^{-1}和1 440 cm^{-1}以及 CS 在1 424 cm^{-1}处的峰值逐渐减弱甚至消失，表面基团逐渐缺失，表明随着炭化温度的升高，脂肪族化合物得到充分降解[33]，芳香性增强；值得注意的是，CS550 在2 922 cm^{-1}处出现亚甲基反对称伸缩振动吸收峰，2 853 cm^{-1}处出现亚甲基对称伸缩振动吸收峰，1 743 cm^{-1}处出现酯类羰基的吸收峰. 1 600 cm^{-1}附近的吸收峰为芳香环上的 C═C[32,34]，玉米秸秆生物炭的吸收峰强度先增强后减小，RH 则随热解温度的升高而减弱；1 110 cm^{-1}处的吸收峰是醇羟基(—OH)引起的[27,35]，两种原料制备的生物炭均随热解温度的升高而减弱；881~788 cm^{-1}处由芳香碳上 C—H 的平面振动引起的吸收峰逐渐增强[27].

随着热解温度的升高，生物质中半纤维素、纤维素和木质素中的烷基和含氧官能团逐渐消失；相反，芳香化合物的C═C和 C—H 随着温度的升高而



(a) CS350;(b) CS450;(c) CS550;(d) RH350;(e) RH450;(f) RH550

图 1 不同温度制备的生物炭的 SEM 图

Fig. 1 SEM of biochar at different temperatures

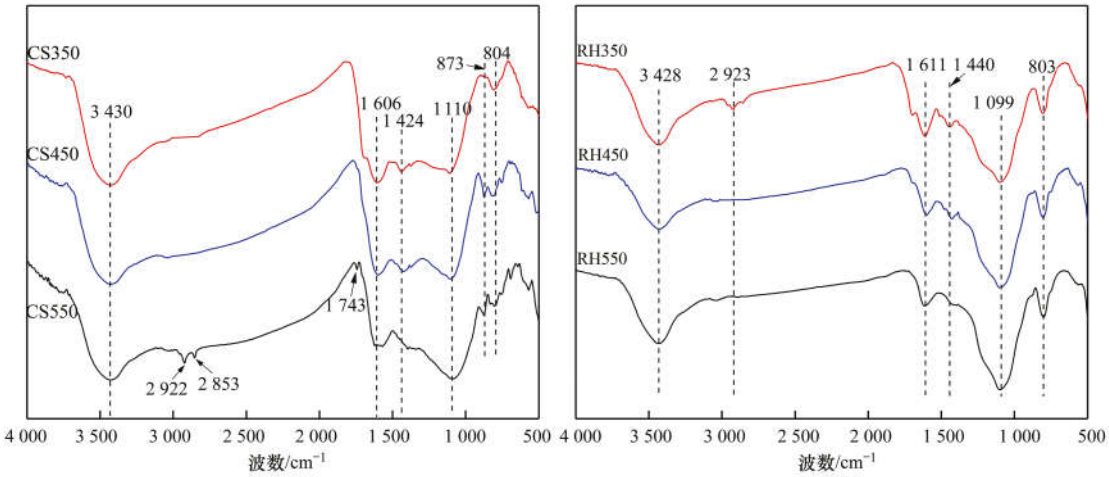


图 2 不同温度制备的生物炭的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR of biochar at different temperatures

增强. 与生物炭元素分析中 O/C 原子比的变化规律相一致,均随着温度的升高而下降,意味着生物炭在制备过程中极性官能团不断减少.

2.1.4 生物炭表面官能团分析

通过 Boehm 滴定法对生物炭表面官能团进行定量分析[27,36],结果见表 3. 不同原料制备的生物炭表面含氧官能团变化不同,随热解温度的升高,CS 的羧基、内酯基数量先升高后减少,总酸性含氧官能团数量逐渐下降;而 RH 的各含氧官能团数量均随热解温度的升高而减少,可能是由于随着热解温度的升高,生物炭表面较弱的酸性官能团降解导致.

表 3 生物炭表面含氧官能团

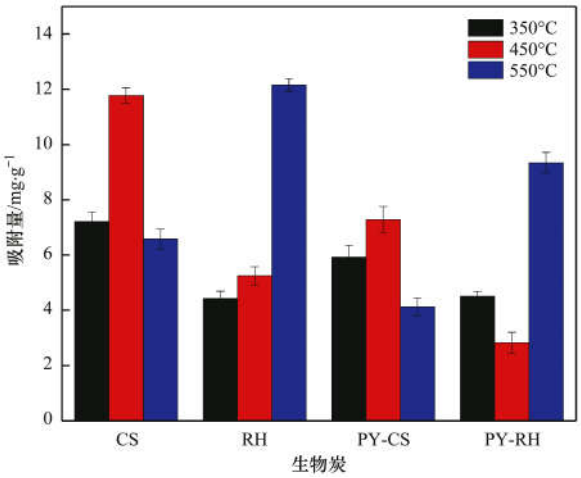
Table 3 Surface of biochar contains oxygen-containing functional groups

生物炭	羧基/mmol·g^{-1}	内酯基/mmol·g^{-1}	总酸/mmol·g^{-1}	羧基/总酸
CS350	2.215	1.085	3.910	0.566
CS450	2.338	0.647	3.452	0.678
CS550	1.970	1.038	3.075	0.641
RH350	1.245	0.594	2.404	0.518
RH450	1.223	0.527	1.930	0.634
RH550	1.140	0.370	1.638	0.696

2.2　生物炭对氨氮的吸附实验

2.2.1　生物炭吸附效果的优选

生物炭对不同溶液中氨氮的吸附情况如图 3 所示. 对比 6 种生物炭对 NH_4Cl 溶液和混合溶液中氨氮最大吸附量,发现 CS450 和 RH550 吸附效果最好,在纯溶液中吸附量分别为 11.78 $mg \cdot g^{-1}$ 和 12.16 $mg \cdot g^{-1}$,在含有葡萄糖-乙酸的氨氮混合溶液中吸附量分别为 7.29 $mg \cdot g^{-1}$ 和 9.34 $mg \cdot g^{-1}$. 将生物炭的吸附量与比表面积、表面官能团、灰分进行相关性分析(表 4),发现 CS 吸附量与表面官能团羧基、内酯基有显著相关性,CS 吸附量与内酯基呈强负相关性,即吸附量随内酯基含量的增多而减少. RH 吸附量均与三者有显著性相关关系,从相关系数来看,影响最大的是生物炭的比表面积,其次是表面官能团,最后是灰分. 在 NH_4Cl 溶液中 RH 对氨氮的吸附量逐渐增大,而 CS 没有表现出相同的趋势,是由于 CS 吸附量与内酯基有显著相关性且 CS550 表面存在酯类基团(见 2.1.3 节),使其质子化程度增大,所产生的部分正电荷排斥了水溶液中 NH_4^+ 离子的极性吸引[37].



CS、RH 分别表示 NH_4Cl 溶液中玉米秸秆炭、稻壳炭;PY-CS、PY-RH 分别代表含有葡萄糖-乙酸的氨氮混合溶液中玉米秸秆炭、稻壳炭

图 3　生物炭对不同溶液中氨氮的吸附效果

Fig. 3　Adsorption effect of biochar on ammonia nitrogen in different solutions

表 4　吸附量与生物炭性质的相关分析[1)]

Table 4　Correlation analysis between adsorption capacity and biochar properties

项目	比表面积	孔容	孔径	灰分	羧基	内酯基
CS 吸附量	0.341	−0.028	−0.385	−0.156	0.789*	−0.950**
RH 吸附量	0.995**	0.906**	−0.982**	0.863**	−0.987**	−0.971**

1) * * 表示相关性在 0.01 水平显著; * 表示相关性在 0.05 水平显著

图 4 为生物炭对混合溶液中乙酸、葡萄糖的吸附情况. 不同原料制备的生物炭具有不同的理化性质使得其在混合溶液中表现出了不同的变化,RH 对氨氮的吸附量先下降后升高,而 CS 变化趋势则正相反;6 种生物炭在混合溶液中对氨氮的吸附量均小于对纯溶液的氨氮吸附量,表明混合溶液中葡萄糖、乙酸与氨氮竞争吸附位点. 在混合溶液中,生物炭对葡萄糖、乙酸的吸附量随生物炭制备温度的升高而增大. 乙酸的存在使溶液 pH 值降低,使生物炭表面官能团(C═O 和 COO—)质子化程度变高,排斥了 NH_4^+ 离子的极性吸引,CS 的酸性含氧官能团普遍高于 RH,使乙酸在 CS 中竞争力较强. NH_4^+ 离子直径为 2.86 nm, H^+ 直径为 2.40 nm[38,39],葡萄糖分子直径约 0.7 nm,而生物炭平均孔径均 > 4.473 nm,故 H^+ 和葡萄糖分子均能进入孔道占据吸附位点,是 NH_4^+ 的交换竞争者. 由于 RH 总孔体积小于 CS,RH 对乙酸和葡萄糖的吸附低于 CS.

由此可见,进行生物炭选择性吸附氨氮的研究存在必要性,以保证生物炭应用于厌氧发酵系统中可快速解除氨氮抑制. 以此选择 CS450 和 RH550 生物炭原料探究其吸附动力学及等温吸附特性.

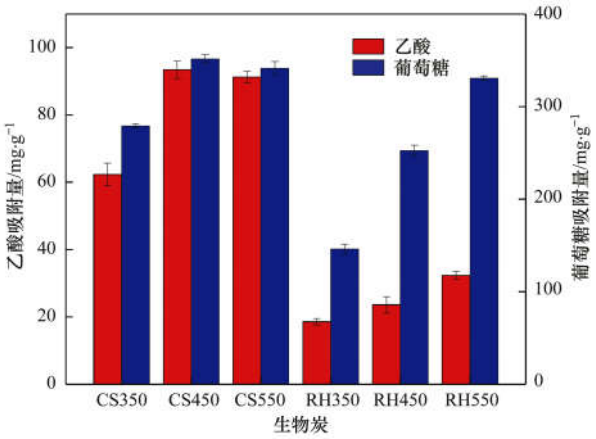


图 4　生物炭对混合溶液中乙酸、葡萄糖的吸附效果

Fig. 4　Adsorption effect of biochar on acetic acid and glucose in mixed solution

2.2.2　吸附动力学实验

吸附动力学主要是用来描述生物炭对氨氮的吸附速率,对理解吸附机制有至关重要的作用. 吸附速率快可以保证较高的去除率[39]. 分别使用准一

级动力学模型、准二级动力学模型和内颗粒扩散方程对生物炭吸附氨氮的动力学结果进行拟合,结果见表5, 3 种模型拟合曲线绘制见图 5. 从中可以看出,生物炭在初始阶段对氨氮的吸附非常快,然后随着时间的延长缓慢增加,在 12 h 时达到吸附平衡,随着时间的延长吸附量也无明显的变化.

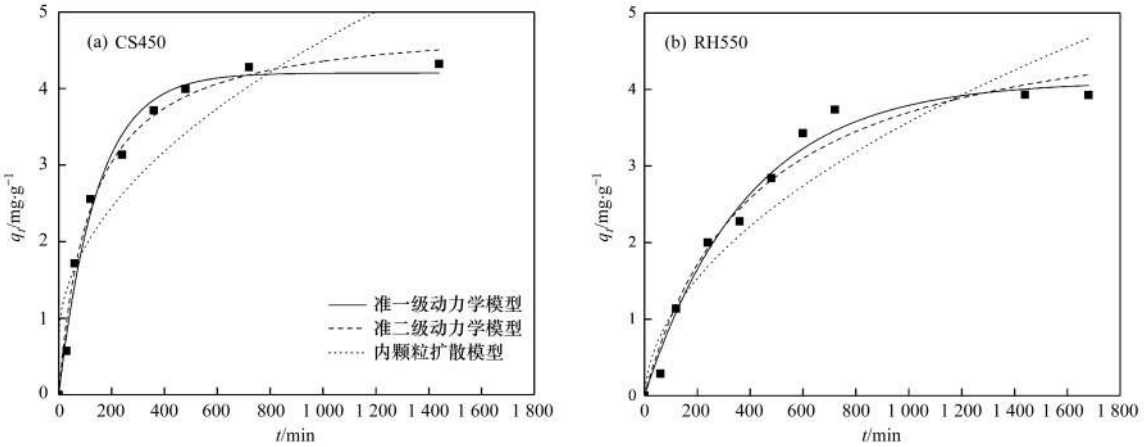


图 5 氨氮吸附动力学拟合

Fig. 5 Kinetic of NH_4^+-N adsorption by biochar

由表 5 可以看出,CS450 准二级动力学拟合的相关系数明显高于其他两个模型,并且 q_e 理论值更为接近实测值,因此准二级动力学模型能够更好地描述 CS450 对氨氮的动力学吸附过程,由此推断该吸附过程为在生物炭表面进行的化学吸附[40]. 故 CS 对氨氮的吸附不完全依赖于生物炭比表面积的大小,而取决于表面含氧官能团,可能与 NH_4^+ 之间通过共价键存在某种化学作用. 准一级动力学模型模拟 RH550 对氨氮的吸附过程的相关系数较高,且理论值与实测值更接近,表明准一级动力学模型能更好地描述 RH550 对氨氮的吸附过程. 通过内扩散模型(图 6)可以看出,氨氮吸附过程可分为 3 个阶段,即外部扩散(step1)、孔穴内部扩散(step2)和吸附反应阶段(step3),最终达到吸附平衡. 由图 6 可知外扩散阶段进行得最快. 两种生物炭的内扩散模拟曲线均未经过原点说明此吸附过程中内扩散不是唯一控制速率的因素[41].

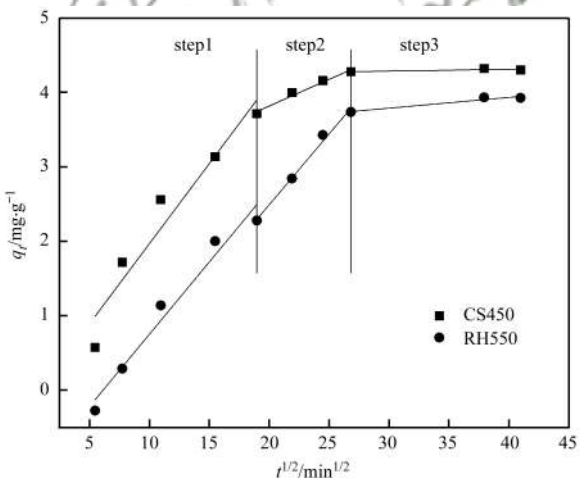


图 6 颗粒内扩散模型

Fig. 6 Intra-particle diffusion model

表 5 动力学模型拟合参数

Table 5 Kinetic parameters for NH_4^+-N adsorption on biochar

生物炭	准一级动力学模型			准二级动力学模型			内扩散模型	
	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	K_i	R^2
CS450	0.007	4.201	0.986	0.002	4.886	0.988	0.125	0.824
RH550	0.003	4.105	0.976	0.000	5.202	0.964	0.117	0.889

2.2.3 等温线吸附实验

等温吸附方程常用来描述离子在生物炭上的吸附作用,生物炭对氨氮的等温吸附曲线如图 7 所示,拟合参数如表6所示. 结果表明, Freundlich 模型

表 6 等温吸附曲线拟合参数

Table 6 Fitting parameters of isothermal adsorption curve of NH_4^+-N by biochar

生物炭	Langmuir 吸附模型			Freundlich 吸附模型		
	q_{max}/mg·g^{-1}	K_L/L·mg^{-1}	R^2	K_F/mg$^{1-\frac{1}{n}}$·L$^{\frac{1}{n}}$·g^{-1}	$1/n$	R^2
CS450	5.387	0.007	0.922	0.710	0.271	0.991
RH550	7.295	0.001	0.939	0.110	0.520	0.971

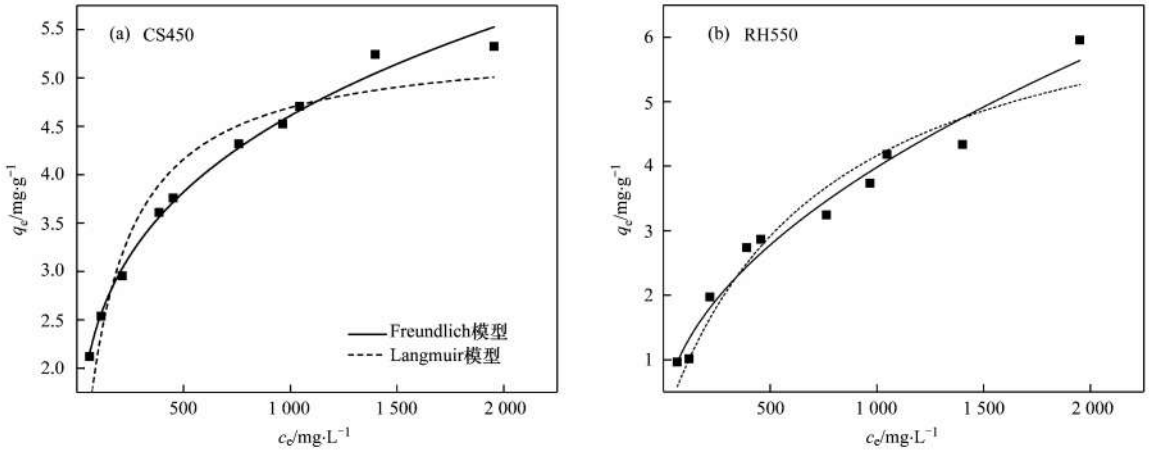


图 7　不同生物炭对氨氮的等温吸附曲线

Fig. 7　Isothermal adsorption curves of NH_4^+-N by different biochar

对 CS450 和 RH550 的数据拟合程度较高,相关系数分别为 0.991 和 0.971. Freundlich 模型能更好地描述 CS450 和 RH550 对氨氮的吸附过程,此吸附过程是多层吸附. 本研究表明,当 Freundlich 的 $R^2 > 0.95$,该吸附过程在一定程度上存在物理吸附,且当 $0.1 < 1/n < 1$ 时,表明吸附易于进行. 这说明生物炭的比表面积和表面酸性含氧官能团对其吸附氨氮的能力具有重要作用.

3　结论

(1)随着热解温度的升高,生物炭中碳及灰分含量增多,比表面积、总孔体积逐渐增大亲水性逐渐下降,芳香性逐渐增强. 生物炭吸附氨氮受其比表面积和酸性表面官能团的影响,CS 的表面官能团对吸附量具有显著性影响;而对 RH 吸附量影响最大的是生物炭的比表面积,其次是表面官能团,最后是灰分.

(2)生物炭对氨氮的吸附能力表现为 RH550 > CS450 > CS350 > CS550 > RH450 > RH350. RH550 对氨氮的最大吸附量为 12.16 mg·g^{-1},CS450 对氨氮的最大吸附量为 11.78 mg·g^{-1}. 在混合溶液中葡萄糖、乙酸与氨氮存在竞争关系.

(3)Freundlich 吸附模型能更好地描述 CS450 和 RH550 对氨氮的吸附过程;CS450 对氨氮的吸附过程主要以化学吸附为主,遵循准二级动力学方程;而 RH550 对氨氮的吸附过程遵循准一级动力学方程;内扩散不是 CS450 和 RH550 吸附过程的唯一控制速率的因素.

参考文献:

[1] Li K, Liu R H, Yu Q, *et al*. Removal of nitrogen from chicken manure anaerobic digestion for enhanced biomethanization[J]. Fuel, 2018, **232**: 395-404.

[2] 张玉秀, 孟晓山, 王亚炜, 等. 畜禽废弃物厌氧消化过程的氨氮抑制及其应对措施研究进展[J]. 环境工程学报, 2018, **12**(4): 985-998.
Zhang Y X, Meng X S, Wang Y W, *et al*. Research progress of ammonia inhibition and counter measures during anaerobic digestion of livestock wastes [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, **12**(4): 985-998.

[3] Tian H L, Karachalios P, Angelidaki I, *et al*. A proposed mechanism for the ammonia-LCFA synergetic co-inhibition effect on anaerobic digestion process [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **349**: 574-580.

[4] 唐波, 李蕾, 何琴, 等. 总氨氮在餐厨垃圾厌氧消化系统中的积累及其抑制作用[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(1): 210-216.
Tang B, Li L, He Q, *et al*. Accumulation and inhibition of ammonia on anaerobic digestion of food waste[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(1): 210-216.

[5] 王占磊, 陈丽, 刘兰英, 等. 厌氧消化过程中氨氮的抑制浓度和消除方法[J]. 环境卫生工程, 2018, **26**(3): 33-35.
Wang Z L, Chen L, Liu L Y, *et al*. Inhibition concentration and elimination method of ammonia nitrogen in anaerobic digestion process[J]. Environmental Sanitation Engineering, 2018, **26**(3): 33-35.

[6] Astals S, Peces M, Batstone D J, *et al*. Characterising and modelling free ammonia and ammonium inhibition in anaerobic systems[J]. Water Research, 2018, **143**: 127-135.

[7] 陈泓, 王雯, 严湖, 等. 氨氮对有机废弃物厌氧消化的影响及调控策略[J]. 环境科学与技术, 2016, **39**(9): 88-95.
Chen H, Wang W, Yan H, *et al*. Ammonia inhibition on anaerobic digestion and control strategy: a review [J]. Environmental Science and Technology, 2016, **39**(9): 88-95.

[8] 杜连柱, 杨继东, 张克强, 等. 厌氧消化过程氨抑制研究进展[J]. 可再生能源, 2012, **30**(4): 70-74.
Du L Z, Yang J D, Zhang K Q, *et al*. A review on research of ammonia inhibition in anaerobic digestion[J]. Renewable Energy Resources, 2012, **30**(4): 70-74.

[9] Fan R M, Chen C L, Lin J Y, *et al*. Adsorption characteristics of ammonium ion onto hydrous biochars in dilute aqueous solutions[J]. Bioresource Technology, 2018, **272**: 465-472.

[10] 马艳茹, 丁京涛, 赵立欣, 等. 沼液中氮的回收利用技术研究进展[J]. 环境污染与防治, 2018, **40**(3): 339-344.
Ma Y R, Ding J T, Zhao L X, *et al*. Advances in recycling and reuse of nitrogen from biogas slurry[J]. Environmental Pollution and Control, 2018, **40**(3): 339-344.

[11] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸

附特性[J]. 环境科学, 2015, **36**(5): 1678-1685.
Ma F F, Zhao B W, Diao J R, *et al*. Ammonium adsorption characteristics in aqueous solution by dairy manure biochar[J]. Environmental Science, 2015, **36**(5): 1678-1685.

[12] Kambo H S, Dutta A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, **45**: 359-378.

[13] 韩鲁佳, 李彦霏, 刘贤, 等. 生物炭吸附水体中重金属机理与工艺研究进展[J]. 农业机械学报, 2017, **48**(11): 1-11.
Han L J, Li Y F, Liu X, *et al*. Review of biochar as adsorbent for aqueous heavy metal removal[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, **48**(11): 1-11.

[14] 王红, 夏雯, 卢平, 等. 生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性[J]. 环境科学, 2017, **38**(9): 3944-3952.
Wang H, Xia W, Lu P, *et al*. Adsorption characteristics of biochar on heavy metals (Pb and Zn) in soil[J]. Environmental Science, 2017, **38**(9): 3944-3952.

[15] 王彤彤, 马江波, 曲东, 等. 两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制[J]. 环境科学, 2017, **38**(5): 2161-2171.
Wang T T, Ma J B, Qu D, *et al*. Characteristics and mechanism of copper adsorption from aqueous solutions on biochar produced from sawdust and apple branch [J]. Environmental Science, 2017, **38**(5): 2161-2171.

[16] 黄爽, 董彩琴, 黄介生, 等. 温度及过筛方式对猪粪和稻秆炭理化特性和镉吸附的影响[J]. 农业工程学报, 2018, **34**(8): 235-243.
Huang S, Dong C Q, Huang J S, *et al*. Effects of temperature and sieving treatments on physicochemical characteristics and cadmium adsorption capacity for biochars derived from pig manure and rice straw [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, **34**(8): 235-243.

[17] Zhou L, Liu Y G, Liu S B, *et al*. Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures[J]. Bioresource Technology, 2016, **218**: 351-359.

[18] 韩林. 生物炭和改性生物炭对有机污染物的吸附-转化性能及作用机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
Han L. Adsorption-transformation performance and mechanism of organic pollutants on biochar and modified biochar [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.

[19] Wang G, Li Q, Gao X, *et al*. Synergetic promotion of syntrophic methane production from anaerobic digestion of complex organic wastes by biochar: Performance and associated mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2018, **250**: 812-820.

[20] 湛世界, 孟海波, 程红胜, 等. 生物质活性炭理化特性对挥发性有机物吸附性能影响的研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2018, **20**(3): 132-138.
Zhan S J, Meng H B, Cheng H S, *et al*. Research progress on the effect of physical and chemical properties of biomass activated carbon on the adsorption properties of VOCs [J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2018, **20**(3): 132-138.

[21] 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*. Characteristics of phosphorus adsorption in aqueous solution by Ca/Mg-loaded biogas residue biochar[J]. Environmental Science, 2019, **40**(3): 1318-1327.

[22] 梁勇. 生物炭介导的鸡粪不同温度厌氧发酵解抑增效特性及过程建模[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016.

[23] 陈真. 温度对生物炭介导的鸡粪厌氧消化产气特性的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2015.

[24] 宋婷婷, 赖欣, 王知文, 等. 不同原料生物炭对铵态氮的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(3): 576-584.
Song T T, Lai X, Wang Z W, *et al*. Adsorption of ammonium nitrogen by biochars produced from different biomasses [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(3): 576-584.

[25] Jiang Y H, Li A Y, Deng H, *et al*. Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks[J]. Bioresource Technology, 2019, **276**: 183-189.

[26] 索桂芳, 吕豪豪, 汪玉瑛, 等. 不同生物炭对氮的吸附性能[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(6): 1193-1202.
Suo G F, Lv H H, Wang Y Y, *et al*. Study on the adsorption properties of nitrogen by different biochars[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(6): 1193-1202.

[27] 韦思业. 不同生物质原料和制备温度对生物炭物理化学特征的影响[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2017.

[28] 杜霞, 赵明静, 马子川, 等. 不同生物质为原料的热解生物炭对 Pb^{2+} 的吸附作用[J]. 燕山大学学报, 2016, **40**(6): 552-560.
Du X, Zhao M J, Ma Z C, *et al*. Adsorption properties for Pb^{2+} removal onto biochars from different sources of biomass feedstock [J]. Journal of Yanshan University, 2016, **40**(6): 552-560.

[29] Guo H Y, Ma L J, Shen F, *et al*. Effects of La-involvement on biomass pyrolysis behaviors and properties of produced biochar [J]. Journal of Rare Earths, 2017, **35**(6): 593-601.

[30] Shaaban A, Se S M, Mitan N M M, *et al*. Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups [J]. Procedia Engineering, 2013, **68**: 365-371.

[31] Novak J M, Lima I, Xing B S, *et al*. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand[J]. Annals of Environmental Science, 2009, **3**: 195-206.

[32] Wu W X, Yang M, Feng Q B, *et al*. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment[J]. Biomass and Bioenergy, 2012, **47**: 268-276.

[33] 林珈羽, 张越, 刘沅, 等. 不同原料和炭化温度下制备的生物炭结构及性质[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(6): 3200-3206.
Lin J Y, Zhang Y, Liu Y, *et al*. Structure and properties of biochar under different materials and carbonization temperatures [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(6): 3200-3206.

[34] 王旭峰, 郑立安, 刘毛, 等. 改性玉米芯生物炭对废水中铜和氨氮的吸附[J]. 工业水处理, 2017, **37**(1): 37-41.
Wang X F, Zheng L A, Liu M, *et al*. Adsorption characters of Cu^{2+} and NH_4^+-N in wastewater by modified corncob biochar [J]. Industrial Water Treatment, 2017, **37**(1): 37-41.

[35] Zhang D L, Wang F, Yi W M, *et al*. Comparison study on pyrolysis characteristics and kinetics of corn stover and its digestate by TG-FTIR[J]. BioResources, 2017, **12**(4): 8240-8254.

[36] 孙涛, 朱新萍, 李典鹏, 等. 不同原料生物炭理化性质的对比分析[J]. 农业资源与环境学报, 2017, **34**(6): 543-549.
Sun T, Zhu X P, Li D P, *et al*. Comparison of biochars characteristics from different raw materials [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2017, **34**(6): 543-549.

[37] Kizito S, Wu S B, Kipkemoi Kirui W, *et al*. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry[J]. Science of the Total Environment, 2015, **505**: 102-112.

[38] 王大孟, 沈志敏, 杨幼心. 用选择性离子交换法处理氨氮废水[J]. 化工环保, 1988, **8**(3): 133-137

[39] Lee W, Yoon S, Choe J K, *et al*. Anionic surfactant modification of activated carbon for enhancing adsorption of ammonium ion from aqueous solution[J]. Science of the Total Environment, 2018, **639**: 1432-1439.

[40] 蒋艳红, 李安玉, 严发, 等. 载镁香蕉秆基生物炭对氮磷的吸附性能研究[J]. 农业资源与环境学报, 2018, **35**(6): 559-567.
Jang Y H, Li A Y, Yan F, *et al*. Research on adsorption properties of Mg-loaded banana stalk biochar on nitrogen and phosphorus [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2018, **35**(6): 559-567.

[41] Shi M, Wang Z F, Zheng Z. Effect of Na^+ impregnated activated carbon on the adsorption of NH_4^+-N from aqueous solution[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, **25**(8): 1501-1510.

《环境科学》连续 8 次荣获 “中国最具国际影响力学术期刊”称号

2019 年 10 月 28 日,中国学术期刊(光盘版)电子杂志社(CNKI)等机构发布“2019 中国最具国际影响力学术期刊”评选结果.《环境科学》荣获“2019 中国最具国际影响力学术期刊”称号,是唯一入选的环境科学与资源科学类中文期刊,也是自首次评选以来连续 8 次获此殊荣. 评选以期刊国际影响力指数进行排序,遴选出排名前 5%(Top5%)的期刊获评“中国最具国际影响力学术期刊”.

HUANJING KEXUE Vol. 40 No. 12
Environmental Science (monthly) Dec. 15, 2019

CONTENTS

Concentration Characteristics and Assessment of Model-Predicted Results of $PM_{2.5}$ in the Beijing-Tianjin-Hebei Region in Autumn and Winter ..... ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, LIU Bing, *et al.* (5191)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of $PM_{2.5}$ During the Heating Period of 2016-2017 in the Eastern Part of the North China Plain ..... ZHANG Yi-qin, WANG Jie, GAO Jian, *et al.* (5202)
Change in Characteristics of Pollution Gas and Water-soluble Ions at Different Development Stages of Haze ..... WANG Zhen-bin, LIU An-kang, LU Wen, *et al.* (5213)
Exposure Levels, Sources, and Health Risks of Heavy Metal Components of $PM_{2.5}$ in Housewives in Rural Shanghai ..... LUO Ran-ran, DAI Hai-xia, ZHANG Yun-hui, *et al.* (5224)
Measuring the Condensable Particle Matter from a Stationary Source ..... JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, WANG Gang, *et al.* (5234)
Volatile Organic Compound Emission Characteristics of Furniture Manufacturing Enterprises and the Influence on the Atmospheric Environment ..... ZHANG Jia-ni, ZENG Chun-ling, LIU Rui-yuan, *et al.* (5240)
VOCs Emission Inventory and Impact Range Simulation of Antibiotic Enterprises ..... ZHU Tao, LÜ Yi-rong, BIAN Wen-jing, *et al.* (5250)
Effects of Vehicle Emissions on Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution in Road Dust in Xinxiang ..... LI Qi-lu, WU Jin-tao, ZHANG Ying, *et al.* (5258)
Pollution Characteristics and Exposure Risk Assessment of Perfluoroalkyl Substances in Road Dust, Chengdu ..... FANG Shu-hong, ZHU He-xiang, YE Zhi-xiang, *et al.* (5265)
Characteristics of Stable Isotopes and Analysis of Water Vapor Sources of Precipitation at the Northern Slope of the Qilian Mountains ..... ZHANG Bai-juan, LI Zong-xing, WANG Yu, *et al.* (5272)
Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Source Water of the Nanjing Reach of the Yangtze River ..... FENG Meng-juan, ZHANG Qin, SONG Ning-hui, *et al.* (5286)
Effects of Different Coagulants on Co-manganese Oxides Filter Media for Removing Ammonium and Manganese from Surface Water in Summer and Autumn ..... CHENG Li-jie, HUNAG Ting-lin, CHENG Ya, *et al.* (5294)
Disinfection By-products and the Relevant Health Risk in the Water Supply System in H City of Zhejiang Province ..... LIU Jun-ping, YU Jian-quan, LI Qing-song, *et al.* (5302)
Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter in Rivers of the Three Gorges Reservoir Area Under the Background of Urbanization ..... CHEN Zhao-yu, LI Si-yue (5309)
Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Natural Rivers of Western Sichuan Plateau ..... LIU Yan-yang, SUN Hui, LIU Chen, *et al.* (5318)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Losses and Runoff in a Typical Purple Soil Watershed in the Three Gorges Reservoir Area ..... CAO Rui-xia, LIU Jing, DENG Kai-kai, *et al.* (5330)
Responses of Riverine Phosphorus Exports to Land Use and Hydrological Regime in the Jiulong River Watershed ..... HUANG Ya-ling, TANG Li, HUANG Jin-liang, *et al.* (5340)
Effects of Land Use Types at Different Spatial Scales on Water Quality in Poyang Lake Wetland ..... FANG Na, LIU Ling-ling, YOU Qing-hui, *et al.* (5348)
Environmental Significance of Phosphorus Fractions of Phytoplankton-and Macrophyte-Dominated Zones in Taihu Lake ..... GENG Xue, WEN Shuai-long, SUN Pei-rong, *et al.* (5358)
Spatial Distribution and Pollution Evaluation of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Sediments of Zhushan Bay at Taihu Lake ..... FANG Jia-qi, QI Chuang, ZHANG Xin-hou, *et al.* (5367)
Effect of Rainfall Intensity on the Content of Nitrogen and Phosphorus Components in Plateau Areas: A Case Study of the Fengyu River Watershed ..... LI Xiao-hong, LEI Qiu-liang, ZHOU Jiao-gen, *et al.* (5375)
Water Purification Effect and Saline-alkali Tolerance Improvement Mechanism of *Suaeda salsa* in the Estuary Area ..... WU Dan, SUN Ping, CHEN Guang-lin, *et al.* (5384)
Concentration-dependent Accumulation and Translocation of PFASs by Wetland Plant *Alisma orientale* ..... WANG Tuan-tuan, LI Bei-bei, WANG Sai, *et al.* (5394)
Occurrence of Denitrifying Dephosphatation in a Hybrid Constructed Wetland System and Its Stability ..... LIU Bing, ZHENG Yu-ming, LI Qing-fei, *et al.* (5401)
Comparison of the Control of Sedimentary Phosphorus Release Using Zirconium-, Lanthanum-, and Lanthanum/Zirconium-Modified Zeolites as Sediment Amendments ..... LIU Ting, ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, *et al.* (5411)
Effect of Biochar Structure on Adsorption Characteristics of Ammonia Nitrogen ..... CHEN Mei, WANG Fang, ZHANG De-li, *et al.* (5421)
Effect of Dissolved Oxygen on Partial Nitrification of Suspended and Attached Growth Systems ..... WANG Si-yu, LIU Ling-jie, WANG Fen, *et al.* (5430)
Effects of Different Intermittent Aeration Strategies on the Start-up of SNAD Process ..... LI Dong, LIU Zhi-cheng, XU Gui-da, *et al.* (5438)
Operational Performance and Microbiological Characteristics of an Iron-Salt Denitrification Reactor in Co-substrate Mode ..... WANG Ru, LIU Meng-yu, LIU Bing-yin, *et al.* (5446)
Effect of Step Aeration on a Municipal Sewage Aerobic Granular Sludge System ..... LI Dong, WEI Zi-qing, LAO Hui-mei, *et al.* (5456)
Improvement of the Dewaterability of Excess Activated Sludge with Mixed Yeasts by Degrading Extracellular Polymeric Substances ..... YU Xin-yi, XIANG Jin-hao, LIU Ying, *et al.* (5465)
Influence of Land Use Change on Ecosystem Service Value Based on GEE in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from 1998 to 2018 ..... LOU Pei-qing, FU Bo-lin, LIN Xing-chen, *et al.* (5473)
Assessment of Soil Quality in Coastal Tidal Flat Reclamation Areas Based on MDS-TOPSIS Model ..... XIE Xue-feng, PU Li-jie, ZHU Ming, *et al.* (5484)
Effect of Increasing Tidewater Inundation on Porewater Geochemistries and CO_2 and CH_4 Effluxes in the Tidal Freshwater Marshes of the Minjiang River Estuary, Southeast China ..... LI Jing, HUANG Jia-fang, LUO Min, *et al.* (5493)
Methane Emission Characteristics and Its Influencing Factors over Aquaculture Ponds ..... WANG Jiao, XIAO Wei, ZHANG Xiu-fang, *et al.* (5503)
Effect of Fertilization on Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in a Sorghum Field ..... YAN Jun-xia, ZHANG Yuan, JIAO Xiao-yan (5515)
Land Safety Zoning Method in High-Selenium and High-Cadmium Areas ..... WANG Rui, HOU Wan-ling, LI Yu-tong, *et al.* (5524)
Remediation Effects of Different Composite Materials on Cadmium-Contaminated Farmland Soil ..... CHEN Shu-lan, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, *et al.* (5531)
Hydrocalumite Passivation Effect and Mechanism on Heavy Metals in Different Cd-Contaminated Farmland Soils ..... WU Qiu-mei, LIU Gang, WANG Hui-feng, *et al.* (5540)
Effects of Different Land Use Types on Microbial Community Diversity in the Shizishan Mining Area ..... HUANG Jian, ZHU Xu-yan, LU Jin, *et al.* (5550)
Effects of Conversion of Forest to Arable Land on the Abundance and Structure of the *cbbL*-Harboring Bacterial Community in Albic Soil of the Hilly Region of Northeast China ..... WANG Rui, WU Xian, LI Gang, *et al.* (5561)
Thoughts on and Construction of a Risk Management and Control System for Contaminated Sites in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area ..... CHANG Chun-ying, DONG Min-gang, DENG Yi-rong, *et al.* (5570)
Visualized Quantitative Research of Soil Pollution in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area ..... ZHANG Ning, ZHANG Sheng, YANG Hai-chao, *et al.* (5581)
Characteristics and Environmental Impacts of Materials Stored in Municipal Solid Waste Landfills: A Case Study of the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area ..... MA Shi-jun, ZHOU Chuan-bin, YANG Guang, *et al.* (5593)
Heavy Metal Contamination and Migration in Correspondence of an Electroplating Site on the Hilly Lands of the Guangdong-Hong Kong-Macau Greater Bay Area, China ..... HOU Wen-juan, GONG Xing, ZHAN Ze-bo, *et al.* (5604)
Pollution Characteristics and Migration of BTEX at a Chemical Contaminated Site in the Guangdong-Hong Kong-Macau Greater Bay Area ..... DENG Yi-rong, LU Hai-jian, DONG Min-gang, *et al.* (5615)
Immobilization Impact of Goethite-Fulvic Acid Composites on Pb-Cd Contaminated Soil ..... LIU Qian-jun, LI Xiang, ZHOU Yang-mei, *et al.* (5623)
Mobilization of Heavy Metals in a Soil-Plant System and Risk Assessment in the Dabaoshan Mine Area, Guangdong Province, China ..... CHEN Jie-yi, LIU Guang-bo, CUI Jin-li, *et al.* (5629)
Calculation of the Soil Risk Control Value through a Hydrus-1D Model for Groundwater Protection ..... LIN Ting, LUO Fei, ZHU Yan, *et al.* (5640)
INDEX HUANJING KEXUE CONTENTS 2019, Vol. 40 ..... (5659)