

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第7期

Vol.35 No.7

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

区域污染对本底地区气溶胶光学特性及辐射强迫影响的地基和卫星遥感观测研究 张小玲,夏祥鳌,车慧正,汤洁,唐宜西,孟伟,董璠 (2439)

北京上甸子区域大气本底站甲基氯仿在线观测研究 姚波,周凌晔,刘钊,张根,夏玲君 (2449)

浙江临安大气本底站 CO 浓度及变化特征 方双喜,周凌晔,栾天,马千里,王红阳 (2454)

南京北郊夏季大气颗粒物中有机碳和元素碳的污染特征 段卿,安俊琳,王红磊,缪青 (2460)

西安冬季非灰霾天与灰霾天 PM_{2.5} 中水溶性有机氮污染特征比较 程玉婷,王格慧,孙涛,成春雷,孟静静,任艳芹,李建军 (2468)

沙尘天气对兰州市 PM₁₀ 中主要水溶性离子的影响 王芳,陈强,张文煜,郭勇涛,赵连彪 (2477)

上海大气降水中细菌气溶胶的多样性研究 梁宗敏,杜睿,杜鹏瑞,王亚玲,李梓铭 (2483)

重庆主城区降水中重金属的分布特征及其沉降量 彭玉龙,王永敏,覃蔡清,王定勇 (2490)

宁波人为源 VOC 清单及重点工业行业贡献分析 李璇,王雪松,刘中,吴梁,翁燕波,胡杰 (2497)

包装印刷行业挥发性有机物控制技术评估与筛选 王海林,王俊慧,祝春蕾,聂磊,郝郑平 (2503)

氨水混合吸收剂脱除 CO₂ 实验研究 夏芝香,项群扬,周旭萍,方梦祥 (2508)

焦炉烟气中二噁英类物质排放水平研究 孙鹏程,李晓璐,成钢,陆勇,吴昌敏,罗锦洪 (2515)

2012 年夏季长江口颗粒有机碳、氮分布特征及其来源 邢建伟,钱薇微,绳秀珍 (2520)

千岛湖水体悬浮颗粒物吸收特性及其典型季节差异 王明珠,张运林,施坤,高贲,刘刚,蒋浩 (2528)

千岛湖溶解氧的动态分布特征及其影响因素分析 殷燕,吴志旭,刘明亮,何剑波,虞左明 (2539)

太湖夏季水体中尿素的来源探析 韩晓霞,朱广伟,许海,Steven W. Wilhelm,秦伯强,李兆富 (2547)

鄱阳湖阻隔湖泊浮游植物群落结构演化特征:以军山湖为例 刘霞,钱奎梅,谭国良,邢久生,李梅,陈宇炜 (2557)

不同营养湖泊沉积物中²¹⁰Pb_{ex}和营养盐垂向分布特征及相关性分析 王小雷,杨浩,顾祝军,张明礼 (2565)

地下水硝酸盐污染抽出处理优化方法模拟研究 姜烈,何江涛,姜永海,刘菲 (2572)

预压力混凝沉淀除藻工艺中 DOC 变化规律研究 陈雯婧,丛海兵,徐亚军,王巍,蒋新跃,刘玉娇 (2579)

类水滑石 Mg/Zn/Al 焙烧产物对高氯酸盐的吸附 王红宇,刘艳 (2585)

粉煤灰对阴离子水溶性混合染料的吸附动力学 孙德帅,郑强强,张晓东,方龙 (2590)

SDS 对两性修饰膨润土吸附 Cd²⁺ 的影响 王建涛,孟昭福,杨亚提,杨淑英,李彬,马麟莉,许绍娥 (2596)

老化的生物质炭性质变化及对非吸持的影响 唐伟,郭悦,吴景贵,黄兆琴,代静玉 (2604)

TiO₂ 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究 李明洁,喻泽斌,陈颖,王莉,刘晴,刘钰鑫,何丽丽 (2612)

荧光猝灭法研究洛克沙肿与腐殖酸的相互作用 朱江鹏,梅婷,彭云,葛思怡,李时银,王国祥 (2620)

改性活性炭纤维电芬顿降解苯酚废水性能研究 马楠,田耀金,杨广平,谢鑫源 (2627)

催化铁强化低碳废水生物反硝化过程的探讨 王梦月,马鲁梅 (2633)

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)为反硝化固体碳源的脱氮特性研究 刘佳,沈志强,周岳溪,曹蓉,李元志 (2639)

某造纸厂废水中二噁英含量及其电子束辐照降解 青亮,黄锦琼,余小巍,张素坤,杨艳艳,任明忠,温玉龙 (2645)

嘉兴市规模化养猪场沼液水质调查研究 卫丹,万梅,刘锐,王根荣,张汛达,文晓刚,赵远,陈吕军 (2650)

提高污泥碱性发酵挥发酸积累的新方法 李晓玲,彭永臻,柴同志,朱建平,王淑莹 (2658)

滴水湖及其水体交换区沉积物和土壤中 PAHs 的分布及生态风险评价 郭雪,毕春娟,陈振楼,王薛平 (2664)

舟山近海水体和沉积物中多环芳烃分布特征 江敏,Le Huy Tuan,梅卫平,阮慧慧,吴昊 (2672)

青藏高原湖泊流域土壤与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析 谢婷,张淑娟,杨瑞强 (2680)

福建鹭峰山脉土壤有机氯农药分布特征及健康风险评估 黄焕芳,祁士华,瞿程凯,李绘,陈文文,张莉,胡婷,石燎 (2691)

不同功能区表层土壤中全氟化合物污染指纹及其来源解析 张鸿,赵亮,何龙,柴之芳,沈金灿,杨波 (2698)

桑沟湾溶解态无机砷的分布、季节变化及影响因素 李磊,任景玲,刘素美,蒋增杰,杜金洲,方建光 (2705)

引黄灌区不同尺度农田土壤重金属空间分布及污染评价:以银川市兴庆区为例 王幼奇,白一茹,王建宇 (2714)

三峡水库消落区土壤、植物汞释放及其在斑马鱼体的富集特征 李楚娴,孙荣国,王定勇,赵铮,张金洋,马明,张成 (2721)

广东典型海水养殖区沉积物及鱼体中磺胺类药物的残留及其对人体的健康风险评估 何秀婷,王奇,聂湘平,杨永涛,程章 (2728)

青岛市区大气降尘重金属对人体健康风险的评价 张春荣,吴正龙,姚春卉,高宗军 (2736)

焦炉排放多环芳烃与人体健康风险评估研究 伯鑫,王刚,温柔,赵春丽,吴铁,李时蓓 (2742)

Cd、Cu 和 Pb 复合污染对蚯蚓抗氧化酶活性的影响 王辉,谢鑫源 (2748)

3 种氯酚对嗜热四膜虫的毒性效应 李雅洁,崔益斌,蒋丽娟,窦静,李梅 (2755)

施硅方式对稻米镉阻隔潜力研究 陈喆,铁柏清,雷鸣,刘孝利,叶长城,罗梅梅,毛懿德 (2762)

保护性耕作对后茬冬小麦土壤 CO₂ 和 N₂O 排放的影响 潘莹,胡正华,吴杨周,孙银银,盛露,陈书涛,肖启涛 (2771)

渭北生草果园土壤有机碳矿化及其与土壤酶活性的关系 贾曼莉,郭宏,李会科 (2777)

蒸汽-空气混合注射修复 TCE 污染的二维土箱实验研究 王宁,彭胜,陈家军 (2785)

铜离子对双室微生物燃料电池电能输出的影响研究 牟姝君,李秀芬,任月萍,王新华 (2791)

连续流强制通风槽式污泥堆肥工艺的温室气体和氨气排放特征 赵晨阳,魏源送,葛振,钟佳,才兴,张媛丽,李洪枚 (2798)

冬季猪粪固体堆放过程中 NH₃、N₂O 和 NO 排放特征研究 丁钢强,韩圣慧,袁玉玲,罗琳,王立刚,李虎,李萍 (2807)

填埋场渗滤液腐殖酸随填埋龄的变化特性及模型研究 黄友福,许心雅,范良鑫,方艺民 (2816)

渗滤液反渗透浓缩液回灌出水水质变化规律的研究 王东梅,刘丹,刘庆梅,陶丽霞,刘颖 (2822)

中国铅流变化的定量分析 马兰,毛建素 (2829)

半短程亚硝化与厌氧氨氧化联合脱氮工艺微生物特征研究进展 赵志瑞,侯彦林 (2834)

《环境科学》征稿简则(2679) 《环境科学》征订启事(2735) 信息(2476,2556,2713,2770)

老化的生物质炭性质变化及对菲吸附的影响

唐伟¹, 郭悦¹, 吴景贵², 黄兆琴¹, 代静玉^{1*}

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2. 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘要: 将稻壳分别在 350℃ 和 550℃ 热解温度下制备成生物质炭, 避光条件下恒温培养 300 d, 通过傅里叶变换红外光谱、扫描电镜和核磁共振等技术手段及平衡吸附实验, 探究生物质炭老化前后的动态结构变化及对菲吸附作用的影响。结果表明, 生物质炭老化过程中氧含量增加, 含氧基团增多, 对菲的非线性吸附行为显著增强。热解温度的不同决定了生物质炭老化过程中性质变化的差异, 350℃ 热解的生物质炭, 老化后极性增强, 芳香性减弱, 而 550℃ 热解的生物质炭, 老化后脂肪族碳类物质增加, 羧基减少, 芳香性增强, Langmuir 预测的菲在 350℃ 热解的生物质炭上老化前后的最大吸附量分别为 3.57 mg·g⁻¹、2.35 mg·g⁻¹, 主要是老化后性质变化抑制了表面吸附作用, 而 550℃ 热解的生物质炭上老化前后的最大吸附量分别为 0.42 mg·g⁻¹、4.17 mg·g⁻¹, 老化后吸附量的显著增加主要是生物质炭性质变化促进了对菲的分配作用与表面吸附作用。研究生物质炭在自然环境中的老化行为对环境污染物的固定稳定性有着重要意义。

关键词: 生物质炭; 老化; 表面性质; 菲; 吸附

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)07-2604-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.07.024

Structural Changes of Aged Biochar and the Influence on Phenanthrene Adsorption

TANG Wei¹, GUO Yue¹, WU Jing-gui², HUANG Zhao-qin¹, DAI Jing-yu¹

(1. College of Resource and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: Biochars prepared by pyrolysis of rice husk at 350°C and 550°C were incubated in the lucifugal thermostat for 300 d. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) techniques were applied to explore the structural change before and after incubation. It was found that the oxygen content was increased after incubation, suggesting the formation of oxygen-containing functional groups. Incubation of the biochars also enhanced their nonlinear adsorption of phenanthrene. Structural change subjected to incubation was in fact affected by the pyrolysis temperatures at which the biochars were synthesized. Increase of polarity and decrease of aromaticity were found for biochars prepared at 350°C. In contrast, incubation of biochars prepared at 550°C resulted in increased aliphatic contents and aromaticity, as well as decrease of carboxyl group. The adsorption capacity of phenanthrene predicted by Langmuir model was 3.57 and 2.35 mg·g⁻¹ for new and aged biochar with lower pyrolysis temperature, respectively. It was assumed that change of the surface structure of the biochars due to aging inhibited the adsorption. On the contrary, aging of biochars prepared at 550°C resulted in enhanced adsorption capacity of phenanthrene from 0.42 to 4.17 mg·g⁻¹, which was probably correlated to the partition effect due to enhanced aromaticity. The data obtained in this research suggested that aging of biochars potentially affected the fate of the pollutants in environment.

Key words: biochar; aging; surface properties; phenanthrene; adsorption

生物质炭 (biochar) 是指生物质在低温 (小于 700℃) 条件下隔绝氧气热解生成的一类含碳丰富的固体物质^[1]。生物质炭具有良好的生物、化学稳定性, 具有比表面积大, 多孔结构等特性, 在土壤改良及环境修复领域的应用正越来越受到人们的关注, 且制备温度与前体材料的不同均会影响生物质炭的环境功能^[2]。Ahmad 等^[3]通过研究热解温度对生物质炭吸附能力的影响时发现, 高温制备的生物质炭由于具有高芳香性和低的极性使其能够更好地吸附水中的三氯乙烯。Yuan 等^[4]在研究中也发现, 不同的前体材料制备的生物质炭会对污染物的吸附能力产生较明显的影响。此外, 生物质炭具有高

度芳香化结构, 这种特性决定了它比其它来源的生物质具有更高的化学和生物稳定性, 研究发现巴西森林土壤中生物质炭已保存数千年, 缺氧环境中甚至能检测到上万年的生物质炭类物质^[5,6]。另有学者提出自然环境中的生物质炭并不稳定是可以降解的^[7], 热带雨林土壤中黑炭稳定性随着土壤开垦年限而异, 最初几年生物质炭表面氧化很快, 整个炭颗

收稿日期: 2013-12-18; 修订日期: 2014-02-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41271246); 国家科技支撑计划项目 (2013BAC09B01)

作者简介: 唐伟 (1988 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染控制, E-mail: wtang0317@foxmail.com

* 通讯联系人, E-mail: daijy@njau.edu.cn

粒的氧化过程经百年后仍以较低速率缓慢进行^[8]。然而关于生物质炭在环境中老化特性的改变及这些变化对生物质炭吸持污染物影响的研究,目前国内外还知之甚少。

本实验室的前期研究工作发现生物质炭在老化过程中会形成与周围环境相适应的物质层(类似金属表面的锈蚀层),并且该物质层含量可通过测定表面易氧化态物质的含量来定量^[9],为方便研究,将该物质层定义为“老化层”。以同等条件制备的生物质炭为材料,通过前处理去除残留的热解副产物,使其处于相同老化起点,对所得生物质炭进行培养使之老化,比较老化前后的生物质炭对多环芳烃(菲)吸附的变化,同时通过多种仪器分析手段对生物质炭表面性质随老化过程的变化进行表征,以期为研究生物质炭在环境中的稳定机制以及对污染物吸附固定机制等提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 生物质炭的制备及性质表征

生物质炭制备原料为水稻(粳稻)的稻壳,将稻壳置于烘箱中低温(60℃)烘至恒重,放入马弗炉隔绝空气加热,待温度分别升至350℃、550℃后开始计时,热解2 h,随炉自然冷却至室温后取出,用研钵将生物质炭磨碎,过筛,取0.150~0.250 mm 备用。将350℃、550℃制备的生物质炭分别记为R350、R550。

表1 不同热解温度下生物质炭的结构参数

Table 1 Structural parameters of the biochar prepared under different pyrolysis conditions

样品名称	产率/%	灰分/g·g ⁻¹	C/%	H/%	N/%	O/%	H/C	(N+O)/C
R350	46.13	0.05	60.00	4.48	0.01	35.51	0.90	0.44
R550	38.38	0.35	71.02	3.44	0.03	25.51	0.58	0.27

1.2 生物质炭的前处理及培养

生物质炭用去离子水反复浸泡后,再分别经无水乙醇、0.5 mol·L⁻¹氢氧化钠溶液、0.5 mol·L⁻¹盐酸溶液和纯水共4种液体以体积比1:10浸泡24 h,实验重复多次至浸出液检测的总有机碳(TOC)含量低于检测限,去除制备过程中形成于生物质炭表面的焦油、有机物质及灰分等非炭类物质,再用去离子水将生物质炭洗至中性后干燥。用0.4 mol·L⁻¹1/6重铬酸钾与浓硫酸混合液(体积比1:2)作为氧化剂,与干燥后的生物质炭按1 g 生物质炭/500 mL 氧化剂的比例混合后沸水浴40 min 取出,纯水洗涤至无硫酸根反应后过滤,低温(60℃)干燥过0.150~0.250 mm 筛待培养^[9]。取0.425~0.850 mm 的

生物质炭热解产率通过热解前后的质量损失计算;灰分利用灼烧法测定:称取1.000 0 g 生物质炭于坩埚中,在800℃下煅烧2 h,冷却至室温后称重,通过重量损失计算灰分含量。用CHN元素分析仪(Vario MICRO,德国 Heraeus)测定C、H、N元素含量,O元素含量由差减法计算。制备后的生物质炭基本性状见表1。

阳离子交换量采用 Cheng^[10]的方法测定:称取2 g 生物质炭加入1 mol·L⁻¹的氯化钾振荡离心,取出上清液后用低浓度氯化钾溶液反复淋洗1~2次,离心后将生物质炭用石蜡密封,将封存的生物质炭取出后分成若干份加入0.01 mol·L⁻¹氯化钾20 mL,并在同样离子强度下用0.1 mol·L⁻¹氢氧化钾或盐酸调节适当的pH值范围,振荡离心后再用乙酸铵交换生物质炭表面吸附的钾离子,火焰分光光度计(FP640,上海精科)测定钾离子含量,测定的阳离子交换量为不同pH值下有效阳离子交换量(ECEC);利用扫描电镜(Hitachi-3400N,日立)、离子能谱(EX-250,日本 HORIBA)、傅里叶变换红外光谱仪(NEXUS870,美国 Thermo Nicolet)以及核磁共振仪(mq20,美国 Bruker)表征表面氧含量及官能团的变化;易氧化态碳含量参照杨旻^[9]的方法测定:即取一定量的生物质炭,加入一定体积的氧化剂(0.4 mol·L⁻¹ K₂Cr₂O₇:H₂SO₄ = 1:2,体积比)沸水浴40 min,取一定体积混合液经0.2 mol·L⁻¹硫酸亚铁滴定计算易氧化态物质含量。

石英砂作为填充物与处理后的生物质炭按质量比10:1的配比、含水率约为60%、30℃培养箱中恒温培养300 d,定期补充水分以保持含水率恒定,培养过程视为生物质炭的老化过程。

“新”、“老”生物质炭的制备:取待培养生物质炭老化0 d称为“新”炭,老化300 d称为“老”炭。供试材料分别标记为R₃₅₀-N, R₃₅₀-O, R₅₅₀-N, R₅₅₀-O。其中R代表稻壳炭,N、O分别表示“新”与“老”,即老化0 d的炭和老化300 d的炭,而350、550分别代表生物质的热解温度。

1.3 生物质炭吸附实验

为了研究老化的生物质炭对有机污染物吸持作用的影响,选择多环芳烃(菲)为吸附质作为吸附对

象. 取一定量的生物质炭于 50 mL 玻璃离心管中, 加入一定浓度的菲使用液和吸附背景液使吸附液体积为 25 mL, 吸附背景液为 $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2 + 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaN}_3$ 溶液^[11], 用 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 或 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 调节吸附液 pH 值为 5.8. 菲的初始系列浓度为 $0.1 \sim 1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 将玻璃离心管用铝箔封口盖紧瓶塞置于恒温振荡器中 ($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) 避光振荡 48 h^[12], 取出离心管在 $2500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 15 min, 取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 有机滤膜待测.

吸附后的液相平衡浓度使用高效液相色谱仪测定, 紫外检测器波长为 249 nm, 流动相为乙腈/水 (体积比为 9:1), 流速为 $1.1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样体积设为 $20 \mu\text{L}$ ^[11]. 预实验结果表明生物质炭自身不溶出菲, 生物质炭吸附作用是造成吸附液中菲浓度降低的主要原因. 吸附实验中生物质炭对菲的吸附量由公式计算: $Q = 2(c_0 - c_e) \cdot V/W \cdot (1 - H)$. 式中, c_0 、 c_e 分别代表菲在水相中的初始浓度与平衡液中的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为吸附液体积 (mL), W 为所加吸附剂质量 (mg), H 表示生物质炭的灰分含量. 数据统计采用 Origin 6.0 等分析软件.

2 结果与讨论

2.1 “新”、“老”生物质炭易氧化态物质含量变化

不同热解温度“新”、“老”生物质炭易氧化态物质含量变化如表 2 所示, 350°C 热解条件下, 生物质炭老化后易氧化态物质含量从 $159.00 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 $245.97 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 550°C 热解条件下, 生物质炭老化后易氧化态物质含量从 $17.15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 $52.58 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 两种热解温度形成的生物质炭在老化后易氧化态物质均得到增加. 一些研究结果均体现出生物质炭的自身降解过程中表面氧元素、含氧官能团等出现增加的趋势^[13-16], 这可能是生物质炭在环境中通过氧化形成与周围环境相适应的“老化层”, 该“老化层”是生物质炭与环境物质间相接触的过渡区域, 类似金属表面的锈蚀层, 保护内部区域进一步氧化^[9]. 低温热解的生物质炭 (R350) 易氧化部分物质增量较大, 其原因是由于热解温度低、生物质炭化不彻底, 保留了一些生物质原有组成或炭化的中间过渡产物, 它们的抗降解能力弱于高温形成的生物质炭 (R550)^[17].

经 300 d 的老化, 两种温度形成的生物质炭易氧化部分含量均得到增加, 表明“老化层”的生成, 预示着这个区域对生物质炭在环境中的作用有着较

大的影响.

表 2 生物质炭易氧化态物质含量

样品名	R ₃₅₀ -N	R ₃₅₀ -O	R ₅₅₀ -N	R ₅₅₀ -O
易氧化态物质含量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	159.00	245.97	17.15	52.58

2.2 生物质炭老化前后表面性质的变化

2.2.1 生物质炭老化前后电镜与能谱分析

为探究生物质炭表面性质的变化, 本研究采用扫描电子显微镜 (SEM) 及 X-射线能量色散谱仪 (EDS) 对老化前后生物质炭的形态进行分析, 稻壳颗粒在自然状态下显示出两个表面, 分别为凹面与凸面, 并且两个面的结构特性不尽相同, 经热解后形成的生物质炭在电镜下仍显示出两个表面, 如图 1 (a) 所示, 为了保持老化前后生物质炭氧含量变化在同一面下比较, 因而对凹凸面均进行了电镜与能谱分析. 两个面在老化前后的离子能谱的变化如图 1 所示, 350°C 热解条件下, 与“新”炭相比, “老”炭的凹、凸表面 O/C 比分别从 0.290、0.384 增加到 0.469、0.887; 550°C 热解条件下, 相比与“新”炭, “老”炭的凹、凸表面 O/C 比分别从 0.355、2.039 增加到 1.914、6.603.

可以看出无论是 R350 还是 R550, 老化后凹、凸表面均出现氧的相对含量在增加, 碳的相对含量在减少的现象, 这与随着生物质炭在土壤中培养年限的增加, 表面氧含量也在逐渐增加的结果一致^[18]. 因此不难得出生物质炭老化后形成的易氧化部分受到表面氧含量变化的影响.

2.2.2 生物质炭老化前后表面电荷特性

生物质炭老化前后有效阳离子交换量见图 2, 350°C 热解条件下, “新” (R₃₅₀-N)、“老”炭 (R₃₅₀-O) 的 pH 值从 3.57 增加到 9.64 时, ECEC 含量分别从 $83.80 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $431.47 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加至 $231.09 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $1277.36 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; 而 550°C 热解条件下, 当“新”、“老”炭的 pH 值从 4.13 增加到 8.86 时, ECEC 含量分别从 $76.19 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $11.67 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加至 $279.71 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $92.68 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

从结果中不难发现两种热解温度下老化前后的生物质炭, ECEC 含量均随 pH 的增加而增加, 这是与生物质炭表面—COOH 和—OH 的离解有关^[19], 并且低温热解的生物质炭中存有一定的羧基等含氧基团进而表现出 ECEC 含量较高^[20]. 对于 R350, 发现“老”炭的 ECEC 要普遍高于“新”炭, 说明生物

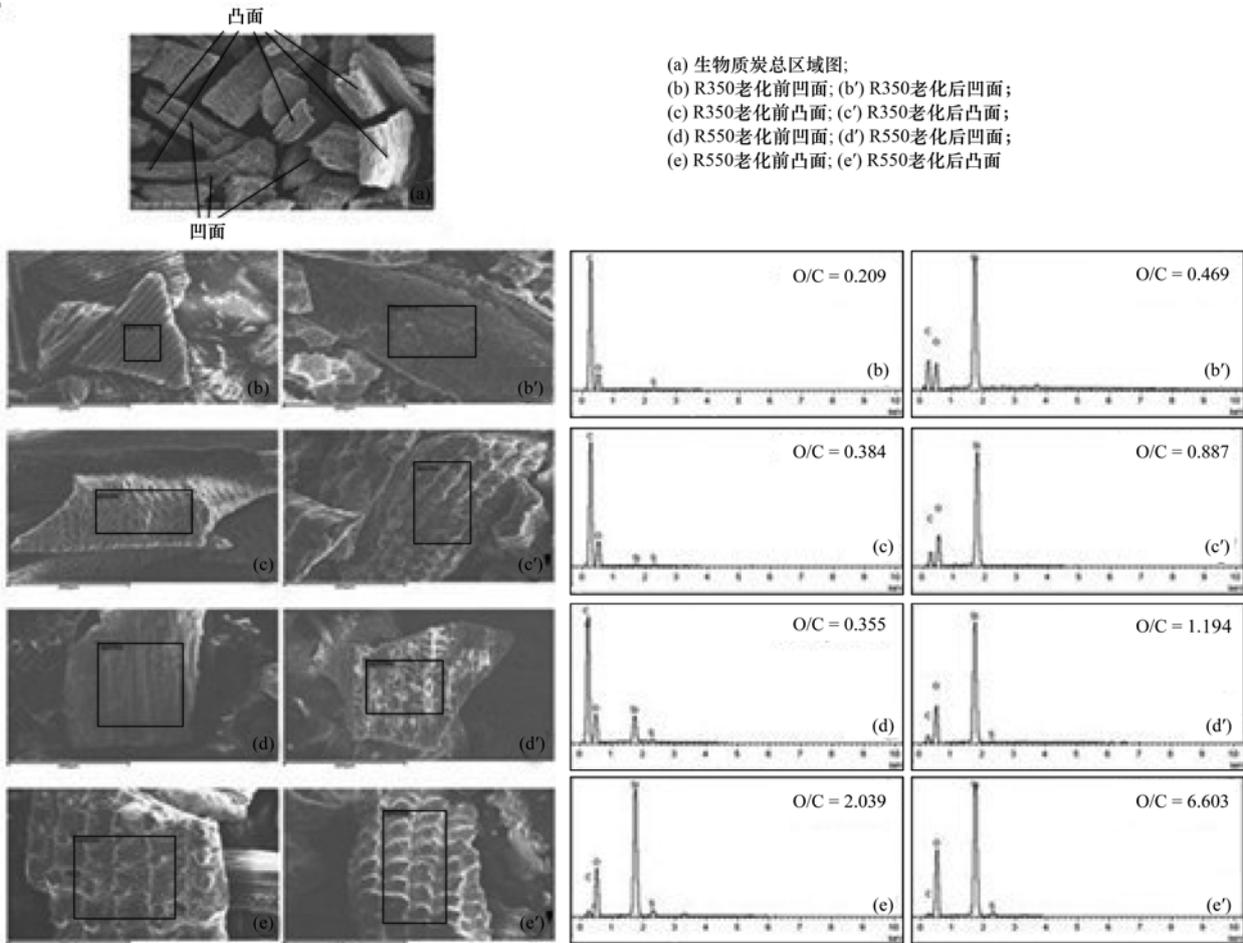


图 1 生物质炭老化前后 SEM 与 EDS

Fig. 1 SEM and EDS of new biochar and old biochar

质炭在老化后 ECEC 含量得到增加；而对于 R550，不难发现“老”炭的 ECEC 普遍低于“新”炭，表明生物质炭在老化后 ECEC 含量有所减少。图 2 中 K 表征每段斜率，350℃ 热解生物质炭，“老”炭在偏酸性条件下 ECEC 随 pH 的增加明显更快，表明在培养

过程中氧的作用增加了一些极性含氧官能团，并且在酸性条件下更易离解^[21,22]；而 550℃ 热解生物质炭，“老”炭无论在偏酸性还是偏碱性条件下 ECEC 随 pH 的增加速率均低于“新”炭，表明培养过程中一些极性含氧官能团在氧的作用下桥接成

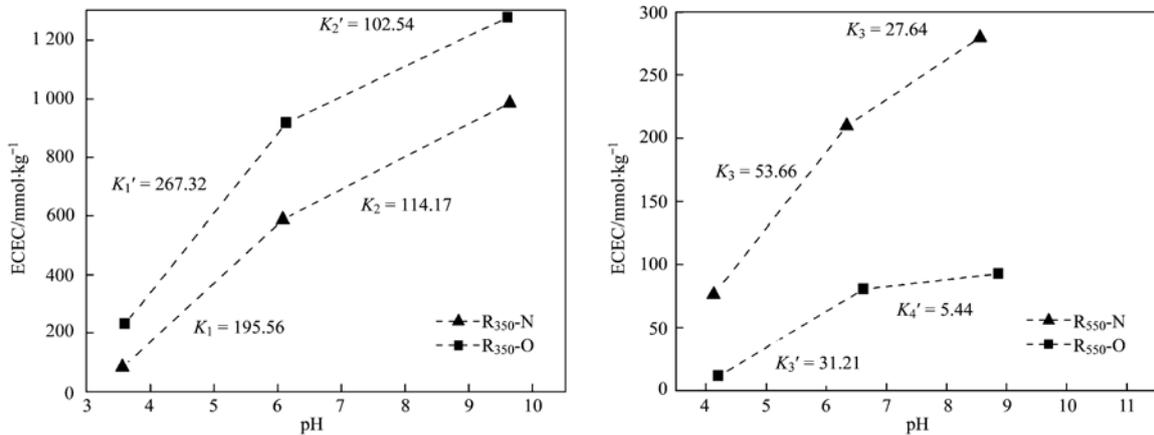


图 2 不同 pH 下生物质炭老化前后 CEC

Fig. 2 CEC of new biochar and old biochar at different pH values

难离解的非极性含氧官能团. 为了更好地表征含氧官能团类型的变化, 本研究进一步用核磁共振 (NMR) 与漫反射傅里叶变换红外光谱 (DRIFTS) 探究分析.

2.2.3 生物质炭老化前后 NMR 及 DRIFTS 分析

不同炭化条件下形成的生物质炭及老化后的 CP/MAS- ^{13}C -NMR 图谱如图 3 所示. 图谱根据化学位移可划分为三大区域: 脂肪族碳区的跨度为 0 ~ 100, 其中, 烷基碳 (0 ~ 50) 主要与链烷烃类物质有关, 15 为脂肪族碳长链中亚甲基的特征峰信号, 烷氧基碳 (50 ~ 100) 主要为质子化的环状碳 (如甲氧基) 类物质的贡献, 100 ~ 160 为芳香族碳区, 主要为芳香族的 C—C 和 C—H (100 ~ 140) 及 C—O 和 C—N (140 ~ 160) 中的振动; 另外 160 ~ 220 为羧基、酯基和羰基碳 (190 ~ 220), 174 处为羧基碳信号^[23,24].

可以看出同一热解温度下老化前后的图谱较为相似, 350℃ 热解条件下, 生物质炭老化前后的 CP/MAS- ^{13}C -NMR 图谱差异较明显, 特别是 0 ~ 100 处的脂肪族碳区的图谱形状差异显著, 且“新”炭在 15 附近处的信号峰较强, 而在 174 处的信号峰较弱; 550℃ 热解条件下, 可以看出老化前后的 CP/MAS- ^{13}C -NMR 图谱形状基本无区别. 对各区域的面积进行积分, 结果表明 (表 3), 350℃ 热解条件下, “老”炭的芳香族碳 (110 ~ 160) 减小, 羧基

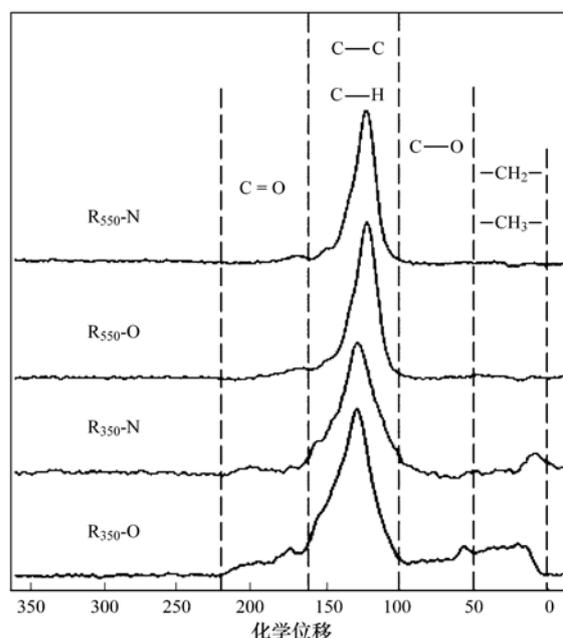


图 3 生物质炭老化前后的 CP/MAS- ^{13}C -NMR 图谱

Fig. 3 CP/MAS- ^{13}C -NMR spectra of new biochar and old biochar

碳 (160 ~ 220), 烷基碳 (0 ~ 50) 和烷氧基碳 (50 ~ 110) 增加, 而 550℃ 热解条件下, 生物质炭老化后无论从核磁图谱上还是碳组分估算上都与老化前无明显差异. 为了进一步研究生物质炭表面性质的变化, 特别是高温热解条件下生物质炭老化前后表面含氧官能团的变化, 本研究运用漫反射傅里叶变换红外光谱 (DRIFTS) 来作探究分析.

表 3 生物质炭老化前后 CP/MAS- ^{13}C -NMR 光谱估算的碳组成

Table 3 Carbon composition estimated according to CP/MAS- ^{13}C -NMR spectra of new biochar and old biochar

样品名	alkylC (0 ~ 50)	O-alkylC (50 ~ 100)	aromaticC (100 ~ 160)	carboxylC (160 ~ 220)
R ₃₅₀ -N	0.106 6	0.059 0	0.739 2	0.095 2
R ₃₅₀ -O	0.130 5	0.130 5	0.620 5	0.118 4
R ₅₅₀ -N	0.049 8	0.043 1	0.829 7	0.072 3
R ₅₅₀ -O	0.050 6	0.042 2	0.835 4	0.071 7

运用漫反射傅里叶变换红外光谱 (DRIFTS) 的目的是仅仅对生物质炭的表面含氧官能团进行检测, 如图 4 所示, 老化前后漫反射傅里叶变换红外光谱 (DRIFTS) 的主要吸收带如下: 3 400 cm^{-1} 与 3 450 cm^{-1} 左右处的宽峰 (酚羟基或脂肪族 OH 上的—OH 伸缩振动), 2 930 cm^{-1} 与 3 020 cm^{-1} 左右处的峰 (脂肪族中—CH₂—的—C—H 的伸缩振动), 1 730 cm^{-1} 处的吸收峰 (酯类的羰基官能团 C=O 伸缩振动), 1 614 cm^{-1} 处的峰 (醛、酮中 C=O 的伸缩振动或芳香基上的 C=C 伸缩振动), 1 385 cm^{-1} 处的小峰或宽峰 (CH 弯曲振动吸收峰), 1 240 cm^{-1} 处的峰

(C—OH 变形振动), 1 049 cm^{-1} 左右处的峰 (脂肪族 C—O—C 或多糖等)^[25].

红外图谱结果显示, 无论热解温度为 350℃ 还是 550℃, 老化前后的红外图谱峰型基本一致, 但峰强各有不同. 350℃ 热解条件下 [图 4(a)], “新”炭在 3 400 cm^{-1} 和 1 240 cm^{-1} 处的吸收峰明显增强, 在 1 730 cm^{-1} 处吸收峰略有减弱, 而 2 930、1 614 和 1 049 cm^{-1} 处的吸收峰无明显变化, 550℃ 热解条件下 [图 4(b)], “老”炭在 3 020、1 614 和 1 050 cm^{-1} 处的吸收峰增加较明显, 特别是 1 050 cm^{-1} 处的吸收峰有着明显的增加趋势, 在 1 730 cm^{-1} 处吸收峰略有减弱, 而 1 385 cm^{-1} 和 1 240 cm^{-1} 处的吸收峰无

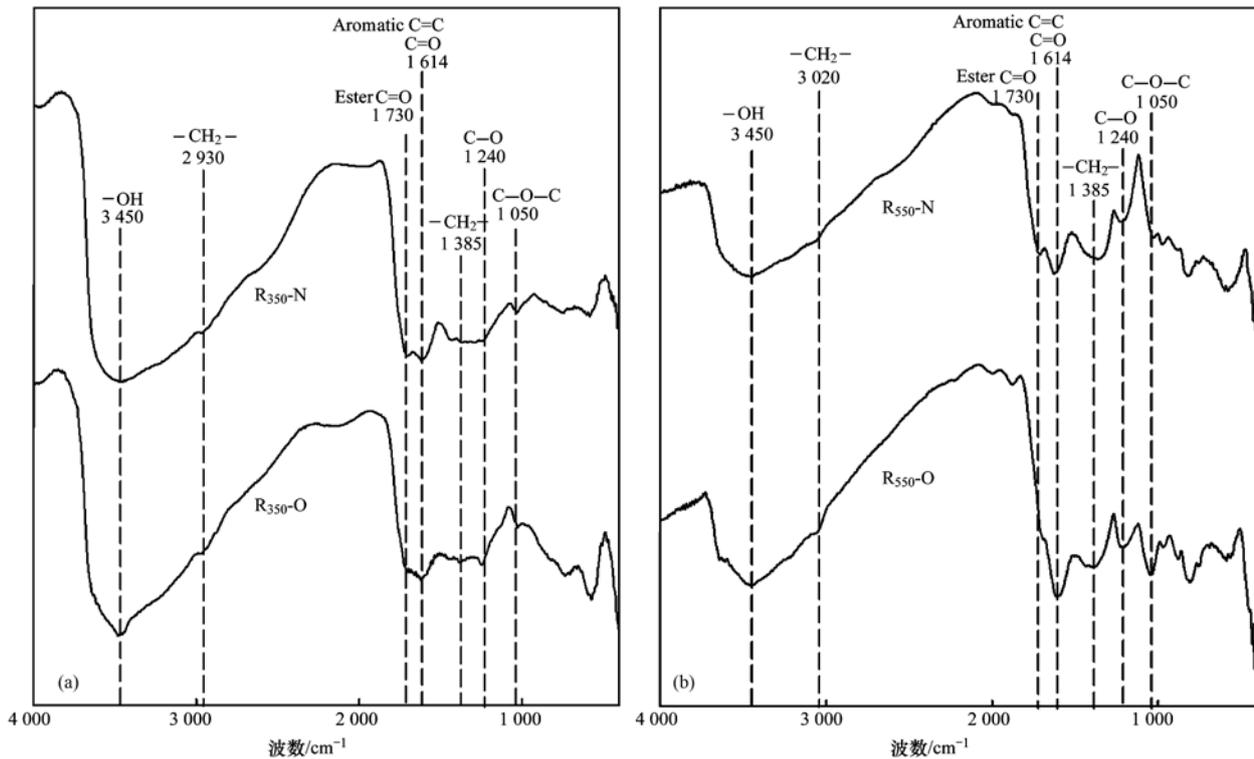


图4 生物质炭老化前后 DRIFTS 图

Fig. 4 DRIFTS spectra of new biochar and old biochar

显著变化。

NMR 与 DRIFTS 分析结果表明,热解温度的不同决定了生物质炭老化过程中性质变化的差异,350℃热解的生物质炭,“老”炭整体羟基与羧基增加,可能是热解中间产物在老化过程中发酵生成醋酸等羧酸性物^[26],另外芳香性减弱,因而整体极性增强,烷基碳(0~50)老化后得到增加,但“新”炭脂肪族长链亚甲基含量较高,可在一定程度上增加对疏水性有机污染物的吸附量^[27]。此外烷氧基碳(50~110)的显著增加可表明氧含量得到增加,与前面的结果相一致。而550℃热解的生物质炭,生物质炭老化程度高,几乎已无脂肪族类物质,生物质炭的老化源于表面,因而老化前后表面的微弱变化不能通过 NMR 有效地反映出来,而 DRIFTS 检测出老化后峰强的变化,表明“老”炭表面羧基减弱,芳香性有所增强,脂肪族—CH₂—、—CH₃ 以及醚键(C—O—C)基团增多,特别是醚键的增加幅度非常显著。通过 NMR 与 DRIFTS 图谱可以看出,仅仅表面含氧官能团的变化不能通过 NMR 有效地反映出来(如 R550),而对于 R350,老化后核磁上明显的变化进一步诠释出低温热解的生物质炭,老化过程不仅发生在表面,其除表面外更深层次的区域也发生着变化。生物质炭老化后含氧官能团的变化可能会对菲

的吸附产生一定影响。

2.3 菲在“新”、“老”生物质炭上的吸附行为

通过生物质炭老化前后对菲吸附等温线(图5)可以看出,不同热解温度下获得的生物质炭老化前后对菲的吸附均表现相似的特征。即随着溶液浓度的升高吸附量增加,且均呈现出非线性吸附行为。采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对实验中的吸附曲线进行拟合(表4),相关系数 R^2 都在 0.89 以上,两种模型都能较好地描述生物质炭对菲的吸附行为,并且整体上 Langmuir 方程拟合系数更高,表明生物质炭对菲的吸附呈现非线性行为。从两种方程拟合结果可以看出,热解温度为 350℃时,与“新”炭相比,“老”炭的 q_m 、 k_f 和 N 分别从 3.57 mg·g⁻¹、18.33 和 0.40 减小至 2.35 mg·g⁻¹、2.76 和 0.08, K 值从 350.24 增加至 424.99; 热解温度为 550℃时,相比于“新”炭,“老”炭的 q_m 、 K 和 k_f 分别从 0.42 mg·g⁻¹、5.56 和 0.46 增加至 4.17 mg·g⁻¹、42.82 和 7.12, 而 N 值则从 0.52 减小至 0.31。

研究表明水中有机污染物在介质上的吸附作用机制主要包括分配作用与表面吸附作用,分配作用主要与生物质炭本身的脂肪族呈分有关,而表面吸附作用的大小与生物质炭芳香性及表面极性呈正

相关关系^[28]. 有机污染物在生物质炭上的吸附行为通常不是单一机制决定的,而是由分配吸附与表面吸附的共同作用引起的^[29]. 350℃热解条件下,生物质炭自身仍含有较多的无定型炭组分,因而在菲为低浓度时,均表现出强的分配作用,随着菲浓度的增加,逐渐以表面吸附作用为主,核磁共振及红外图谱结果均表明 R350 老化后芳香性减弱,极性增强,从而逐渐抑制了对菲的吸附^[30]; 550℃热解条件下,核磁共振图谱可以看出 R550 已经基本无脂类分配相,老化 300 d 后,红外图谱结果分析表明“老”炭

的脂肪族类物质显著增加,特别是醚键的增加会导致 K_{oc} 值增加,从而在菲为低浓度时,分配作用明显增强,吸附量迅速增加^[31~34],随着菲浓度的增加,也逐渐过渡到以表面吸附作用为主,且羧基的减少,极性的减弱与芳香性的增强也一定程度上促进了表面吸附作用过程,从而整体造成“老”炭对菲的吸附容量明显增强,与吸附等温线图现象均一致. 表明生物质炭在老化过程中形成的“老化层”能影响对菲的吸附行为,并且两种热解温度下老化后的吸附结果相反,与形成的“老化层”的性状组成有关.

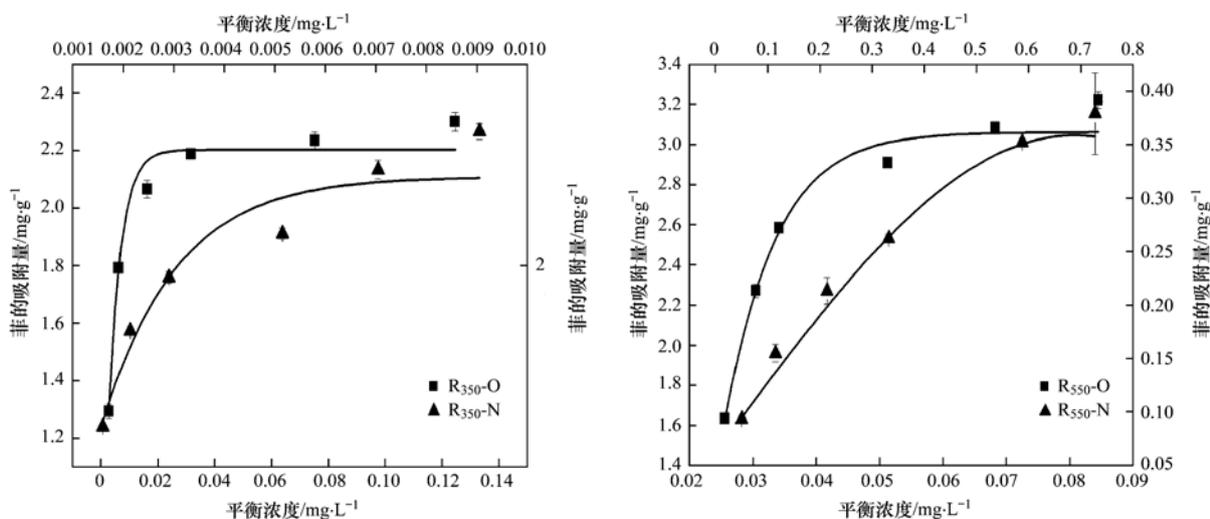


图 5 菲在生物质炭上的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of PHE on biochar

表 4 生物质炭吸附方程拟合常数

Table 4 Fitting coefficients of biochar adsorption equations

样品名	Langmuir			Freundlich		
	q_m	K	R^2	k_f	N	R^2
R ₃₅₀ -N	3.57	350.24	0.939	18.33	0.40	0.911
R ₃₅₀ -O	2.35	424.99	0.990	2.76	0.08	0.896
R ₅₅₀ -N	0.42	5.56	0.990	0.46	0.52	0.997
R ₅₅₀ -O	4.17	42.82	0.945	7.12	0.31	0.926

3 结论

(1) 生物质炭在环境中能发生老化,形成“老化层”,并且在老化过程中氧的相对含量增加,碳的相对含量减少.

(2) 350℃热解的稻壳炭,自身仍含有较多的无定型炭组分,老化后 ECEC 增加,羟基与羧基整体增加,极性增强,芳香性减弱,抑制对菲的表面吸附行为.

(3) 550℃热解的稻壳炭,基本无脂类分配相,老化后 ECEC 减少,脂肪族碳类物质增加,羧基减

少,芳香性增强,分配作用与表面吸附作用均得到增加,促进对菲的吸附作用.

参考文献:

- [1] Warnock D D, Lehmann J, Kuyper T W, *et al.* Mycorrhizal responses to biochar in soil-concepts and mechanisms [J]. *Plant and Soil*, 2007, **300**(1-2): 9-20.
- [2] 徐仁扣, 赵安珍, 袁金华, 等. 农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用[J]. *环境科学*, 2012, **33**(1): 142-146.
- [3] Ahmad M, Lee S S, Dou X M, *et al.* Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **118**(1): 536-544.

- [4] Yuan J H, Xu R K. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol [J]. *Soil Use and Management*, 2011, **27**(1): 110-115.
- [5] Pessenda L C R, Gouveia S E M, Aravena R. Radiocarbon dating of total soil organic matter and humin fraction and its comparison with C^{-14} ages of fossil charcoal [J]. *Radiocarbon*, 2001, **43**(2B): 595-601.
- [6] Masiello C A, Druffel E R M. Black carbon in deep-sea sediments [J]. *Science*, 1998, **280**(5371): 1911-1913.
- [7] Liang B Q, Lehmann J, Solomon D, *et al.* Stability of bio-mass-derived black carbon in soils [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**(24): 6069-6078.
- [8] Kimetu J M, Lehmann J, Ngoze S O, *et al.* Reversibility of soil productivity decline with organic matter of differing quality along a degradation gradient [J]. *Ecosystems*, 2008, **11**(5): 726-739.
- [9] 杨旻, 王英惠, 胡林潮, 等. 生物质炭降解过程中易氧化部分的定量方法[J]. *环境化学*, 2013, **32**(5): 781-788.
- [10] Cheng C H, Lehmann J, Engelhard M H. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, **72**(6): 1598-1610.
- [11] Weber W J R, Huang W L. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**(3): 881-888.
- [12] 吴成, 赵晓丽, 李关宾. 黑碳制备的不同热解温度对其吸附非的影响[J]. *中国环境科学*, 2007, **27**(1): 125-128.
- [13] Cheng C H, Lehmann J. Ageing of black carbon along a temperature gradient [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(8): 1021-1027.
- [14] Cheng C H, Lehmann J, Janice E T, *et al.* Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, **37**(11): 1477-1488.
- [15] Nguyen B T, Lehmann J, Hockaday W C, *et al.* Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(9): 3324-3331.
- [16] Katsumi K, Keiko N, Masaya K, *et al.* Oxidative degradation of carbon blacks with nitric acid: II. Formation of water-soluble polynuclear aromatic compounds [J]. *Carbon*, 2002, **40**(9): 1447-1455.
- [17] Ascough P L, Bird M I, Francis S M, *et al.* Variability in oxidative degradation of charcoal: influence of production conditions and environmental exposure [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, **75**(9): 2361-2378.
- [18] Brodowski S, Amelung W, Haumaier L, *et al.* Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy [J]. *Geoderma*, 2005, **128**(1-2): 116-129.
- [19] 郝蓉, 彭少麟, 宋艳曦, 等. 不同温度对黑碳表面官能团的影响[J]. *生态环境学报*, 2010, **19**(3): 528-531.
- [20] Song W P, Guo M X. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, **94**(1): 138-145.
- [21] Liang B, Lehmann J, Solomon D, *et al.* Black carbon increases cation exchange capacity in soils [J]. *Soil Science Society of American Journal*, 2006, **70**(5): 1719-1730.
- [22] Lee J W, Kidder M, Evans B R, *et al.* Characterization of biochars produced from corn stovers for soil amendment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(20): 7970-7974.
- [23] Knicker H, Almendros G, González-Vila F J, *et al.* ^{13}C - and ^{15}N -NMR spectroscopic examination of the transformation of organic nitrogen in plant biomass during thermal treatment [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1996, **28**(8): 1053-1060.
- [24] Kögel-Knabner I. ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies [J]. *Geoderma*, 1997, **80**(3-4): 243-270.
- [25] Guo Y, Bustin R M. FTIR spectroscopy and reflectance of modern charcoals and fungal decayed woods: Implications for studies of inertinite in coals [J]. *International Journal of Coal Geology*, 1998, **37**(1-2): 29-53.
- [26] Adam J, Antonakou E, Lappas A, *et al.* In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **96**(1-3): 93-101.
- [27] Salloum M J, Chefetz B, Hatcher P G. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(9): 1953-1958.
- [28] Karanfil T, Kilduff J E. Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. priority pollutants [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(18): 3217-3224.
- [29] Xing B S, Pignatello J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**(8): 2432-2440.
- [30] Chen B L, Zhou D D, Shen X Y, *et al.* Sorption characteristics and mechanisms of organic contaminant to carbonaceous biosorbents in aqueous solution [J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, **51**(5): 530-537.
- [31] Meredith W, Ascough P L, Bird M I, *et al.* Direct evidence from hydrolysis for the retention of long alkyl moieties in black carbon fractions isolated by acidified dichromate oxidation [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, **103**(1): 232-239.
- [32] Sun K, Jin J, Keiluweit M, *et al.* Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **118**(1-2): 120-127.
- [33] Chefetz B, Xing B S. Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: A review [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(6): 1680-1688.
- [34] Chen B L, Chen Z M. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(1): 127-133.

CONTENTS

Observation Study on Aerosol Optical Properties and Radiative Forcing Using the Ground-based and Satellite Remote Sensing at Background Station During the Regional Pollution Episodes	ZHANG Xiao-ling, XIA Xiang-ao, CHE Hui-zheng, <i>et al.</i>	(2439)
<i>In-situ</i> Measurement of Atmospheric Methyl Chloroform at the Shangdianzi GAW Regional Background Station	YAO Bo, ZHOU Ling-xi, LIU Zhao, <i>et al.</i>	(2449)
Distribution of CO at Lin'an Station in Zhejiang Province	FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, LUAN Tian, <i>et al.</i>	(2454)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in Atmospheric Particles in Nanjing Northern Suburb in Summer	DUAN Qing, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(2460)
Characteristics of Water-soluble Organic Nitrogen of PM _{2.5} in Xi'an During Wintertime Non-haze and Haze Periods	CHENG Yu-ting, WANG Ge-hui, SUN Tao, <i>et al.</i>	(2468)
Effect of Sand Dust Weather on Major Water-soluble Ions in PM ₁₀ in Lanzhou, China	WANG Fang, CHEN Qiang, ZHANG Wen-yu, <i>et al.</i>	(2477)
Diversity of Bacterial Areasols in Precipitation of Shanghai Area	LIANG Zong-min, DU Rui, DU Peng-rui, <i>et al.</i>	(2483)
Concentrations and Deposition Fluxes of Heavy Metals in Precipitation in Core Urban Areas, Chongqing	PENG Yu-long, WANG Yong-min, QIN Cai-qing, <i>et al.</i>	(2490)
Anthropogenic VOC Emission Inventory and Contribution from Industrial Sources in Ningbo	LI Xuan, WANG Xue-song, LIU Zhong, <i>et al.</i>	(2497)
Evaluation and Selection of VOCs Treatment Technologies in Packaging and Printing Industry	WANG Hai-lin, WANG Jun-hui, ZHU Chun-lei, <i>et al.</i>	(2503)
Experimental Study on CO ₂ Absorption by Aqueous Ammonia-based Blended Absorbent	XIA Zhi-xiang, XIANG Qun-yang, ZHOU Xu-ping, <i>et al.</i>	(2508)
Preliminary Investigation on Emission of PCDD/Fs and DL-PCBs Through Flue Gas from Coke Plants in China	SUN Peng-cheng, LI Xiao-lu, CHENG Gang, <i>et al.</i>	(2515)
Distribution and Source of Particulate Organic Carbon and Particulate Nitrogen in the Yangtze River Estuary in Summer 2012	XING Jian-wei, XIAN Wei-wei, SHENG Xiu-zhen	(2520)
Characteristics of Optical Absorption Coefficients and Their Differences in Typical Seasons in Lake Qiandaohu	WANG Ming-zhu, ZHANG Yun-lin, SHI Kun, <i>et al.</i>	(2528)
Dynamic Distributions of Dissolved Oxygen in Lake Qiandaohu and Its Environmental Influence Factors	YIN Yan, WU Zhi-xu, LIU Ming-liang, <i>et al.</i>	(2539)
Source Analysis of Urea-N in Lake Taihu During Summer	HAN Xiao-xia, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i>	(2547)
Phytoplankton Community Structure and Its Succession in Isolated Lakes of Poyang-Junshan Lake	LIU Xia, QIAN Kui-mei, TAN Guo-liang, <i>et al.</i>	(2557)
Vertical Distribution and Relationship Between ²¹⁰ Pb _{ex} Activities and Nutrients in Sediment Cores of Two Different Eutrophication Level Lakes	WANG Xiao-lei, YANG Hao, GU Zhu-jun, <i>et al.</i>	(2565)
Simulation of Nitrate Pollution in Groundwater Using Pump-and-treat Optimization Method	JIANG Lie, HE Jiang-tao, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i>	(2572)
Variation of Water DOC During the Process of Pre-pressure and Coagulation Sedimentation Treatment	CHEN Wen-jing, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i>	(2579)
Adsorption of Perchlorate by Calcined Mg/Zn/Al Layered Double Hydroxides	WANG Hong-yu, LIU Yan	(2585)
Adsorption Kinetic Mechanism of Ionic Soluble Dye Mixture on Fly Ash	SUN De-shuai, ZHENG Qiang-qiang, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i>	(2590)
Effect of SDS on the Adsorption of Cd ²⁺ onto Amphoteric Modified Bentonites	WANG Jian-tao, MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, <i>et al.</i>	(2596)
Structural Changes of Aged Biochar and the Influence on Phenanthrene Adsorption	TANG Wei, GUO Yue, WU Jing-gui, <i>et al.</i>	(2604)
Photocatalytic Degradation Kinetics of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in TiO ₂ Dispersion and Its Mechanism	LI Ming-jie, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i>	(2612)
Characterizing the Interaction Between Roxarsone and Humic Acid by Fluorescence Quenching Experiment	ZHU Jiang-peng, MEI Ting, PENG Yun, <i>et al.</i>	(2620)
Modification of Activated Carbon Fiber for Electro-Fenton Degradation of Phenol	MA Nan, TIAN Yao-jin, YANG Guang-ping, <i>et al.</i>	(2627)
Investigation of Enhanced Low Carbon Wastewater Denitrification by Catalytic Iron	WANG Meng-yue, MA Lu-ming	(2633)
Denitrification Performance of PBS as a Solid Carbon Source of Denitrification	LIU Jia, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i>	(2639)
Concentrations, Distribution Characteristics and Electron Beam Radiolysis Degradation of PCDD/Fs in Waste Water from a Paper Mill	QING Xian, HUANG Jin-qiong, YU Xiao-wei, <i>et al.</i>	(2645)
Study on the Quality of Digested Piggery Wastewater in Large-Scale Farms in Jiaying	WEI Dan, WAN Mei, LIU Rui, <i>et al.</i>	(2650)
New Ways to Improve Volatile Fatty Acids Accumulation in Sludge Alkaline Fermentation System	LI Xiao-ling, PENG Yong-zhen, CHAI Tong-zhi, <i>et al.</i>	(2658)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Soils from Dishui Lake and Its Water Exchange Areas	GUO Xue, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i>	(2664)
Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment from Zhoushan Coastal Area, China	JIANG Min, Le Huy Tuan, MEI Wei-ping, <i>et al.</i>	(2672)
Contamination Levels and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Soils and Grasses from Lake Catchments in the Tibetan Plateau	XIE Ting, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang	(2680)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Soil from Jiufeng Mountain Range in Fujian, China	HUANG Huan-fang, QI Shi-hua, QU Cheng-kai, <i>et al.</i>	(2691)
Pollution Fingerprints and Sources of Perfluorinated Compounds in Surface Soil of Different Functional Areas	ZHANG Hong, ZHAO Liang, HE Long, <i>et al.</i>	(2698)
Distribution, Seasonal Variation and Influence Factors of Dissolved Inorganic Arsenic in the Sanggou Bay	LI Lei, REN Jing-ling, LIU Su-mei, <i>et al.</i>	(2705)
Distribution of Soil Heavy Metal and Pollution Evaluation on the Different Sampling Scales in Farmland on Yellow River Irrigation Area of Ningxia; A Case Study in Xingqing County of Yinchuan City	WANG You-qi, BAI Yi-ru, WANG Jian-yu	(2714)
Release of Mercury from Soil and Plant in Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area and Its Accumulation in Zebrafish	LI Chu-xian, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i>	(2721)
Residues and Health Risk Assessment of Sulfonamides in Sediment and Fish from Typical Marine Aquaculture Regions of Guangdong Province, China	HE Xiu-ting, WANG Qi, NIE Xiang-ping, <i>et al.</i>	(2728)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Dust of Qingdao City	ZHANG Chun-rong, WU Zheng-long, YAO Chun-hui, <i>et al.</i>	(2736)
Health Risk Assessment of Coke Oven PAHs Emissions	BO Xin, WANG Gang, WEN Rou, <i>et al.</i>	(2742)
Effects of Combined Pollution of Cd, Cu and Pb on Antioxidant Enzyme Activities of Earthworm in Soils	WANG Hui, XIE Xin-yuan	(2748)
Toxicity of Three Chlorophenols to Protozoa <i>Tetrahymena thermophila</i>	LI Ya-jie, CUI Yi-Bin, JIANG Li-juan, <i>et al.</i>	(2755)
Phytoexclusion Potential Studies of Si Fertilization Modes on Rice Cadmium	CHEN Zhe, TIE Bo-qing, LEI Ming, <i>et al.</i>	(2762)
Effects of Conservation Tillage on Soil CO ₂ and N ₂ O Emission During the Following Winter-Wheat Season	PAN Ying, HU Zheng-hua, WU Yang-zhou, <i>et al.</i>	(2771)
Mineralization of Soil Organic Carbon and Its Relationship with Soil Enzyme Activities in Apple Orchard in Weibei	JIA Man-li, GUO Hong, LI Hui-ke	(2777)
Steam and Air Co-injection in Removing TCE in 2D-Sand Box	WANG Ning, PENG Sheng, CHEN Jia-jun	(2785)
Effect of Cu ²⁺ on the Power Output of Dual-chamber Microbial Fuel Cell	MU Shu-jun, LI Xin-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i>	(2791)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from Sewage Sludge Composting by Continuous Aerated Turning Pile	ZHAO Chen-yang, WEI Yuan-song, GE Zhen, <i>et al.</i>	(2798)
Emissions of NH ₃ , N ₂ O, and NO from Swine Manure Solid Storage in Winter	DING Gang-qiang, HAN Sheng-hui, YUAN Yu-ling, <i>et al.</i>	(2807)
Variation Characteristics and Mathematical Model of Humic Substances in Landfill Leachates with Different Landfill Ages	HUANG You-fu, XU Xin-ya, FAN Liang-xin, <i>et al.</i>	(2816)
Research on the Variation Regularity of Effluent from the Leachate Reverse Osmosis Concentrate Recirculation	WANG Dong-mei, LIU Dan, LIU Qing-mei, <i>et al.</i>	(2822)
Quantitative Analysis on the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su	(2829)
Research Progress in Microbiological Characteristics in Combined N ₂ Removal Process by Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation	ZHAO Zhi-ru, HOU Yan-lin	(2834)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年7月15日 第35卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 7 Jul. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行