

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2019.05.013

磁性稻壳生物炭对水体中菲的去除特性

赵旭^{1,2}, 王淑娟³, 郭伟³, 魏立帅⁴, 施胜利⁵, 李一平^{1,2}

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098;
3. 华北电力大学环境科学与工程学院, 北京 102206; 4. 华北电力大学新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206;
5. 北京农学院北京市农业应用新技术重点实验室, 北京 102206)

摘要:选取稻壳制备生物炭,通过水热法对其进行磁化改性,分析改性前后生物炭对水体中菲的去除特性,探讨了不同影响因素对水体中菲吸附效果的影响,并借助扫描电镜、傅里叶红外扫描、X射线衍射及X射线光电子能谱技术等手段分析了改性前后生物炭结构特征和吸附机制。结果表明:改性后生物炭的比表面积和吸附点位显著增加,疏水性显著增强;两种生物炭对菲的吸附均符合伪二动力学模型和Langmuir模型,吸附机理均表现为表面官能团吸附和 $\pi-\pi$ 共轭反应,磁改性生物炭对菲的吸附主要发生在C—O和 Fe_3O_4 等官能团上,而改性前则主要发生在—OH、N—H、C=C及C—O等官能团上;与其他生物炭相比,磁性稻壳炭去除水体中菲具有更好的应用前景。

关键词:磁性生物炭;稻壳;菲;吸附动力学;等温吸附

中图分类号:TV131.2;X703

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2019)05-0070-08

Characteristics of removing phenanthrene (PHE) from water by magnetic rice husk biochar// ZHAO Xu^{1,2}, WANG Shujuan³, GUO Wei³, WEI Lishuai⁴, SHI Shengli⁵, LI Yiping^{1,2} (1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 4. State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 5. Beijing Key Laboratory of New Technique in Agricultural Application, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China)

Abstract: A magnetically modified rice husk biochar was successfully prepared by a hydrothermal method and was subsequently used to remove phenanthrene (PHE) from water. The characteristics of removing phenanthrene from water by biochar before and after modification was analyzed. The influence of different factors on the adsorption effect of phenanthrene in water was discussed. SEM, FTIR, XRD and XPS were used to analyze the characteristics of original biochar (BC) and magnetic biochar (MBC) and the adsorption mechanisms. The results showed that the adsorption site, specific surface area and hydrophobic of biochar were significantly improved and enhanced after being modified. The adsorption to PHE by two biochars fitted well to pseudo-second-order kinetic and Langmuir models. The adsorption mechanism of the two biochars were mainly attributed to surface functional groups action and $\pi-\pi$ conjugated reactions. The adsorption to PHE by MBC mainly occurred in the functional groups of C—O and Fe_3O_4 , but that by BC was mainly in the functional groups of —OH, N—H, C=C and C—O. Compared with other biochars, MBC has better application prospect in the removal of PHE from water.

Key words: magnetic biochar; rice husk; phenanthrene; adsorption kinetics; adsorption isotherm

多环芳烃具有亲脂性且很难被微生物降解,对人类健康和生态环境构成严重威胁^[1-2]。2004年,美国环境保护署发布《斯德哥尔摩公约》,明确规定禁止生产和使用多环芳烃类物质(PAHs)^[3]。2010年,我国将多

环芳烃列入优先控制污染物黑名单。研究表明,我国境内水环境多环芳烃污染的问题和形势十分严峻,大部分地表水和地下水都受到不同程度的PAHs污染^[4],淮河中游水体中的(PAHs)质量浓度达到1 204 ng/L,

基金项目:北京市自然科学基金(8152028);北京市农业应用新技术重点实验室开放项目(5076516003/051)

作者简介:赵旭(1980—),男,副研究员,主要从事水资源水环境评价与管理研究。E-mail: xuzhao@ hhu. edu. cn

通信作者:郭伟,副教授。E-mail: guowei@ bnu. edu. cn

沉积物中的 (PAHs) 质量比达到 7955 ng/g^[5]; 南京表层水体中的 PAHs 质量浓度 4 076 ~ 29 455 ng/L, 平均值达到 17 212 ng/L^[6]; 松花江盆地表层水中 PAHs 质量浓度为 32.5 ~ 108 ng/L^[7]。菲是一种常见的三环芳烃, 具有更高的亲水性和一定的稳定性, 容易在水体中赋存, 是一种检出频率更高、浓度更大的 (PAHs)^[8-9]。因此有必要开展水体中以菲为代表的 (PAHs) 污染控制研究。

目前常用的水中有机污染物去除方法有吸附法、氧化还原法、生物降解法及膜分离法^[5], 其中吸附法由于操作简单、不产生二次污染物等优点而被广泛应用。生物炭作为一种经济、环保、易得的吸附剂, 近年来已成为国内外学者关注的热点。生物炭是生物质在厌氧条件下热解形成的具有多孔结构的富碳固体, 可作为吸附剂用于环境修复^[10]。已有的研究表明, 生物炭对水体中的一些有机物具有吸附作用。Rao 等^[11]研究发现, 针叶树木材生物炭对水中菲和五氯苯酚均具有很好的吸附能力, 吸附量可达 75%; Gao 等^[12]研究发现小麦秸秆生物炭能有效去除水中的菲。然而, 大多数研究只关注原始生物炭对菲的吸附特性, 很少就磁修饰生物炭对菲的吸附特性进行研究。在生物炭表面进行磁性修饰, 使其形成一种新型的磁性吸附剂。这种吸附剂不仅能提高吸附效率, 还可利用外加磁场等方式对吸附剂进行回收利用。本文将稻壳生物炭进行磁性修饰, 并借助扫描电镜 (SEM)、傅里叶红外扫描 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD) 及 X 射线光电子能谱技术 (XPS) 等手段对磁性修饰前后生物炭特性的变化及生物炭对菲的吸附机理进行分析, 旨在为磁性稻壳生物炭去除水体中芳烃类有机污染物提供理论参考和技术支持。

1 材料与方法

1.1 磁性生物炭的制备

将采集到的稻壳洗净、烘干后装入 30 mL 的坩埚中, 放到管式炉中在 500 °C 和氮气保护下热解 2 h。具体热解过程为: 先以 5 °C/min 升温至 500 °C, 然后恒温保持 2 h 进行充分碳化。将热解得到的生物炭研磨过 100 目筛, 装入棕色瓶中待用, 记为初始生物炭 (BC)。接着将得到的生物炭用 Fe₃O₄ 磁化改性, 制备过程可参考 Trakal 等^[13]的研究, 其具体步骤为: 第一阶段, 在 500 mL 的烧杯中加入 1 g FeSO₄ · 7H₂O 定容至 100 mL, 接着缓慢地加入 1 mL 的 NaOH, 在 70 °C 下不断搅拌直到溶液的 pH 值为 12, 并继续搅拌 3 h。之后将溶液离心, 并用超纯水和乙醇反复洗涤直至中性, 最后将得到的固体在 75 °C 下烘干,

至此得到 Fe₃O₄。第二阶段, 将得到的 Fe₃O₄ 与稻壳生物炭按照 1:2 的比例加入到烧杯中, 用超纯水定容至 100 mL, 然后在 60 °C 下搅拌 24 h。Fe₃O₄ 在搅拌过程中通过沉降作用均匀附着在生物炭表面或者进入生物炭的孔隙结构中, 与生物炭结合形成磁性生物炭 (MBC)^[14]。随后, 将上述溶液离心, 将得到的固体在 75 °C 下烘干, 得到 MBC 并装入棕色瓶中待用。

1.2 生物炭的表征

将得到的生物炭样品用比表面积分析仪 (BET, ASAP 2020, 美国麦克仪器公司) 测定其比表面积, 用 FTIR 仪 (SQH1-AIM-8800, 德国力量谱仪有限公司) 测定其表面官能团, 用 XRD 仪 (X'Pert Pro, 荷兰帕纳科公司) 分析其物相组成, 用 SEM (S250MK3, 英国剑桥有限公司) 表征其形貌, 用元素分析仪 (EA, Vario EL, 德国元素分析仪器有限公司) 测定其 C、H、O、N 元素含量, 用零点点位分析仪 (Zeta, Zetasizer Nano, 英国马尔文仪器有限公司) 测定其零点电位, 用 XPS (ESCA +, 德国纳米技术有限公司) 测定改性前后生物炭的元素组成和含量及分子结构。

1.3 生物炭对菲的吸附试验

用甲醇配制 1000 mg/L 的菲储备液, 用 0.01 mol/L 的 CaCl₂ (控制离子强度) 和 NaN₃ (抑制微生物) 作为背景控制液, 并用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH。本文采用批量实验研究不同因素下生物炭对菲吸附的影响。具体影响因素参数有: 固液比 (0.01 ~ 1.0 g/L)、pH 值 (2 ~ 11)、吸附时间 (5 min ~ 24 h) 及菲的初始质量浓度 (5 ~ 70 mg/L)。将按上述条件得到的吸附物质放入 10 mL 塑料离心管 25 °C 摇床中在 150 r/min 速度下振荡 24 h, 进行吸附特性的影响试验。之后将以上不同条件下离心管中的固液体系在 4 000 r/min 转速下离心 10 min, 然后取上清液 1 mL 在液相色谱仪上测定菲的含量。以上试验均设置 3 个平行样及空白对照试验, 试验中用到的药品除甲醇之外均为分析纯, 甲醇为色谱纯。

1.4 数据分析

生物炭对菲的吸附量 Q_e 计算公式^[15]为

$$Q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: ρ_0 为菲的初始质量浓度, mg/L; ρ_e 为吸附平衡时溶液中剩余的菲质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, mL; m 为生物炭的质量, mg。

研究通过伪一级动力学和伪二级动力学方程来拟合吸附动力学^[16], 采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型拟合吸附等温线, 公式^[17]分别为

$$Q_e = \frac{Q_{\max} b \rho_e}{1 + b \rho_e} \tag{2}$$

$$Q_e = K_F \rho_e^n \tag{3}$$

式中: Q_e 为吸附平衡后吸附质在固相上的质量比,mg/g; $Q_{\max}$ 为最大吸附量,mg/g; b 为 Langmuir 模型的吸附特征常数; K_F 为 Freundlich 模型的吸附能力参数; n 为吸附等温线的经验指数。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的特性

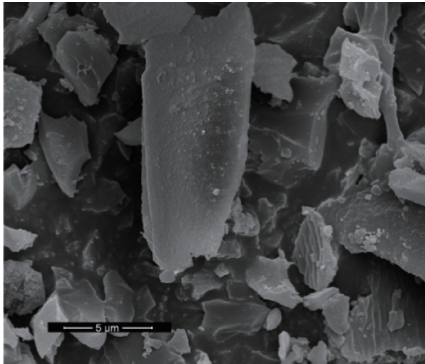
表 1 给出了磁改性前后生物炭的比表面积、孔容度、pH、 pH_{pzc} (零电荷点的 pH 值)、元素组成及原子比,可以看出改性后生物炭的比表面积是原来的 2 倍多。这归于磁化改性过程增加了生物炭表面的矿物质颗粒,使生物炭表面变得粗糙,从而增加了生物炭的比表面积及更多的吸附位点^[18]。SEM 的结果(图 1)也进一步验证了这一点。磁改性后生物炭的各元素(C、H、O、N、S)含量及 O、C 原子比均降低,而 H、C 原子比增加,这说明 MBC 的极

性、碳化程度及芳香性都比 BC 低,而疏水性较 BC 高^[19]。由于生物炭与磁性 Fe_3O_4 是在加热的条件下混合的,而生物炭在加热过程中,其中的碳链会发生一系列的脱水反应、脱氢反应和脱羧基反应,从而导致生物炭中的 H 和 O 含量下降,使得磁改性后生物炭的亲水性减弱、憎水性增加^[20]。因此可以推测 MBC 含有大量的 CH_2 等组分^[21]。而 MBC 的 O、C 原子比比 BC 的低,则说明 MBC 中含氧官能团如羟基、羧基和羰基在改性后减少^[22],FTIR 光谱的结果(图 2)也进一步证实了这一点。

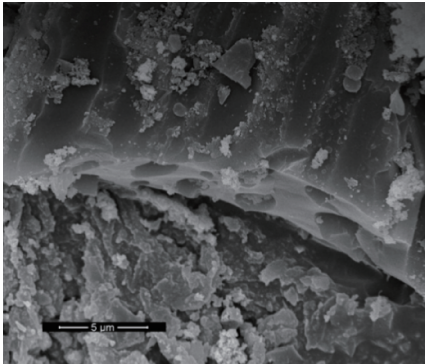
磁改性前后生物炭的 SEM 结果如图 1 所示,可以看出磁改性后生物炭表面出现许多颗粒物。这些颗粒物大多数为 Fe_3O_4 颗粒,FTIR 和 XRD 的结果(图 2)也可以验证这一结论。这些颗粒物的出现,增加了生物炭的吸附位点和比表面积。图 2(a)为改性前后生物炭的 FTIR 结果,从图 2(a)可以看出改性前后生物炭的红外光谱发生了很大变化,其中最为明显的为 MBC 在波长 1081 cm^{-1} 和 580 cm^{-1} 出现新

表 1 改性前后生物炭的特性

生物炭	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容度/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	pH 值	pH_{pzc}	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{H})/\%$	$w(\text{O})/\%$	$w(\text{N})/\%$	$w(\text{S})/\%$	O、C 原子比	H、C 原子比
BC	52.13	0.02	9.08	4.32	56.30	2.05	35.92	0.71	0.16	0.48	0.44
MBC	108.53	0.05	8.55	3.71	40.71	1.65	21.36	0.47	0.12	0.39	0.49

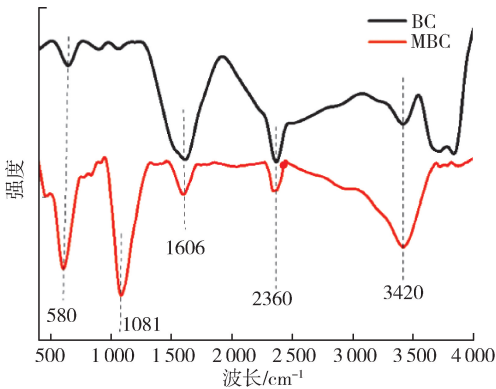


(a) BC

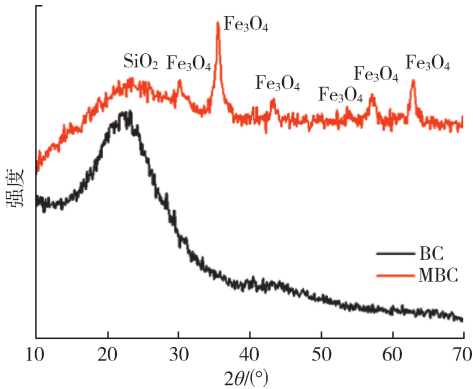


(b) MBC

图 1 SEM 结果



(a) FTIR



(b) XRD

图 2 磁改性前后生物炭 FTIR 和 XRD 结果

峰,分别为 SiO_2 的反对称伸缩振动峰^[23]及 Fe_3O_4 的特征峰^[24],这表明成功制得了磁性生物炭。同时从 FTIR 图也可以看出,改性前后生物炭中均有 O—H 键(3420 cm^{-1})、N—H 键(2360 cm^{-1})以及羧基中的 C—O 键(1606 cm^{-1})^[25-27]。XRD 的结果(图 1(d))表明,生物炭的主要组成成分为 SiO_2 ,红外测试结果也验证了这一点。MBC 的 XRD 图谱在 2θ 为 30.5° 、 33.0° 、 41.7° 、 52.6° 和 57.1° 处出现的特征峰,分别为 Fe_3O_4 的 220、310、400、422 和 511 晶峰(JCPDS NO. 19-692)^[28],因此也验证 MBC 上的颗粒物为 Fe_3O_4 颗粒。为了进一步分析生物炭的物质组成,运用 XPS 分析改性前后生物炭的物质组成,结果见图 3。BC、MBC 在 284 eV、400 eV 和 533 eV 处的电子谱线分别为 C1s、N1s 和 O1s,同时在 MBC 的结果中 710~721 eV 处的谱线为 Fe 2p3/2,这一电子轨道特征与 Mohan 等^[29]的研究结果相符。

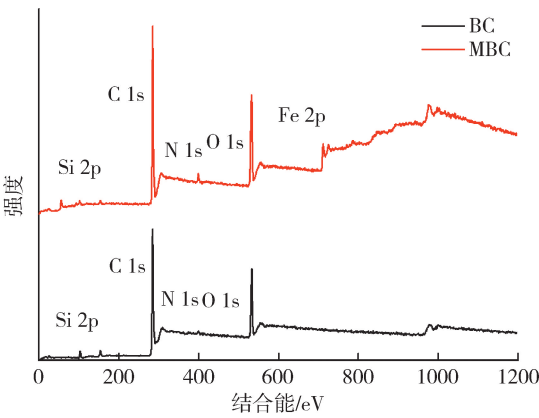


图 3 磁改性前后生物炭的 XPS 结果

2.2 不同吸附条件下生物炭对菲吸附的影响

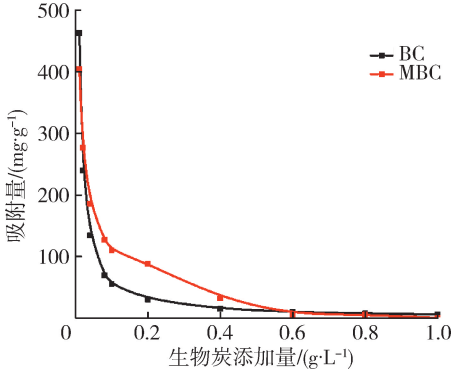
2.2.1 生物炭添加量对吸附的影响

图 4(a) 显示了 BC、MBC 添加量对菲吸附的影响,可以看出,BC、MBC 对菲的吸附量随着添加量的增加而降低。这是因为当溶液中菲的浓度一定时,增加生物炭的添加量,同时也提供了更大的比表面积和吸附位点,但是当吸附剂的添加量达到 0.4 g/L 时,吸附基本达到饱和,再增加吸附剂的用量,其过量的吸附容量不能被充分利用,导致单位质量吸附剂上菲的吸附量下降。这一结论与 Oleszczuk 等^[30]的研究结果一致。

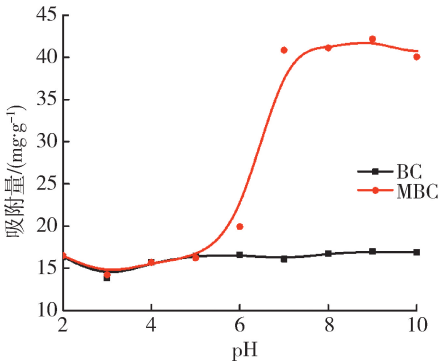
2.2.2 溶液 pH 值对吸附的影响

溶液 pH 值对菲吸附的影响结果如图 4(b) 所示。溶液 pH 值在 2~11 的范围内,BC 对菲的吸附量随溶液 pH 值的升高变化并不明显,而 MBC 对菲的吸附量随溶液 pH 值升高而呈 S 曲线变化。具体为在 pH 值为 2~5 时,菲的吸附量有较小的增长,从 14.22 mg/g 增加至 16.48 mg/g ;之后在 pH 值为 5~

7 时,菲的吸附量从 16.48 mg/g 快速升至 42.19 mg/g ;最后在 pH 值大于 7 后趋于稳定,菲的吸附量为 $40.07\sim42.19\text{ mg/g}$ 。这一变化特征是由于溶液 pH 值对吸附剂吸附的影响主要通过改变污染物的电荷,进而影响其与吸附剂间的静电作用来实现^[29],但由于菲为非离子型有机物,pH 值的改变无法影响它们在水溶液中的存在形式,所以溶液 pH 值对 BC 吸附菲的影响较小^[31-32]。但是对 MBC 而言,由于其表面存在 Fe^{3+} ,当溶液为酸性时, H^+ 与 Fe^{3+} 之间竞争 MBC 表面的吸附位点,从而抑制了 MBC 对菲的吸附^[33];而随着溶液 pH 值的升高,溶液中的 H^+ 逐渐减少,MBC 表面可供吸附菲的位点增多,从而吸附量上升。



(a) BC、MBC 添加量对菲吸附的影响



(b) BC、MBC 不同 pH 值对菲吸附的影响

图 4 不同生物炭添加量和 pH 值下改性前后生物炭对菲吸附的影响

2.3 吸附动力学

吸附动力学用来研究吸附速率以及其他各种因素对反应速率的影响。BC、MBC 对溶液中菲的吸附动力学采用伪一级、伪二级动力学方程拟合,拟合结果见图 5 和表 2。从图 5 可以看出,BC、MBC 对菲的吸附在 1 h 时达到吸附平衡。当菲溶液质量浓度为 20 mg/L 时,BC、MBC 对菲的吸附更符合伪二级动力学方程,相关系数 R^2 均为 0.999,高于一级动力学方程的相关系数 R^2 ,且由伪二级动力学方程拟合出的 BC、MBC 的平衡吸附量分别为 16.23 mg/g 和 41.04 mg/g ,更接近实际平衡吸附量 16.74 mg/g 和

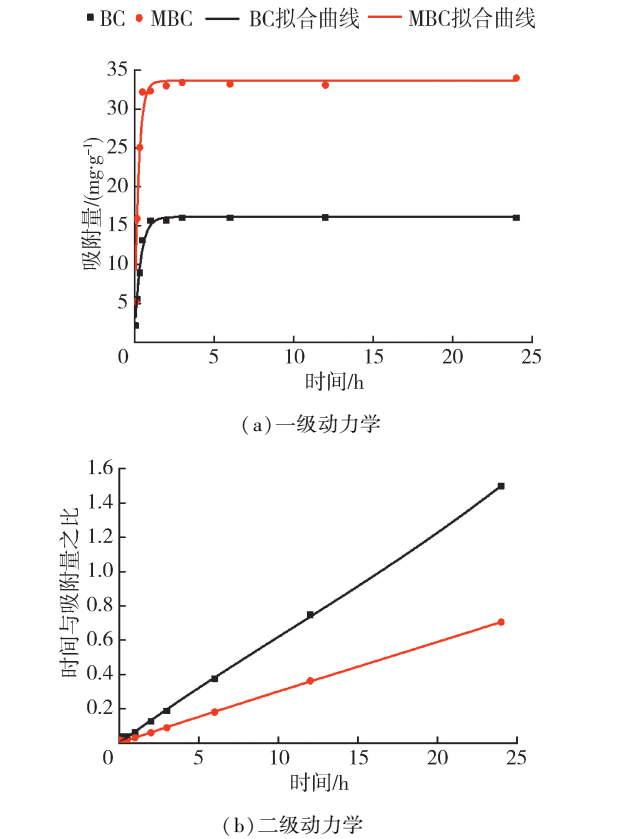


图5 BC、MBC 对菲吸附动力学拟合结果

表 2 BC、MBC 对菲吸附动力学拟合参数

生物炭 种类	一级动力学			二级动力学		
	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_1/$ h^{-1}	R^2	$q_e/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$K_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	R^2
BC	16.12	2.70	0.983	16.23	0.06	0.999
MBC	33.62	3.92	0.961	41.04	0.13	0.999

42.09 mg/g(图 4(b))。这说明 BC、MBC 对菲的吸附过程更符合伪二级动力学方程,其吸附过程主要是物理化学吸附^[34]。此外,MBC 的 K_2 值大于 BC 的 K_2 值,说明 MBC 对菲的吸附速率大于 BC^[12]。

2.4 等温吸附

BC、MBC 对溶液中菲的吸附等温线见图 6 和表 3。从图 6 可以看出,BC、MBC 对菲的吸附等温吸附规律基本一致,吸附量均随菲的平衡质量浓度增加而先快速增加,进而缓慢增加直至基本平衡。这是因为随着菲平衡质量浓度的增加,生物炭表面的吸附位点不断减少,吸附达到饱和^[11]。此外,MBC 对菲的吸附量明显比 BC 的大,说明 MBC 对菲的吸附效果更好。从表 3 可以看出,BC、MBC 对菲的吸附更符合 Langmuir 模型,相关系数 R^2 分别为 0.865 和 0.938,这说明 BC、MBC 对菲的吸附为单分子层吸附,且最大吸附量更符合实际吸附量,分别为 55.81 mg/g 和 89.64 mg/g^[35]。同时,两种吸附剂的 n 值均小于 1,且 MBC(0.68)小于 BC(0.83),说明 MBC 对菲的吸附更容易^[11]。

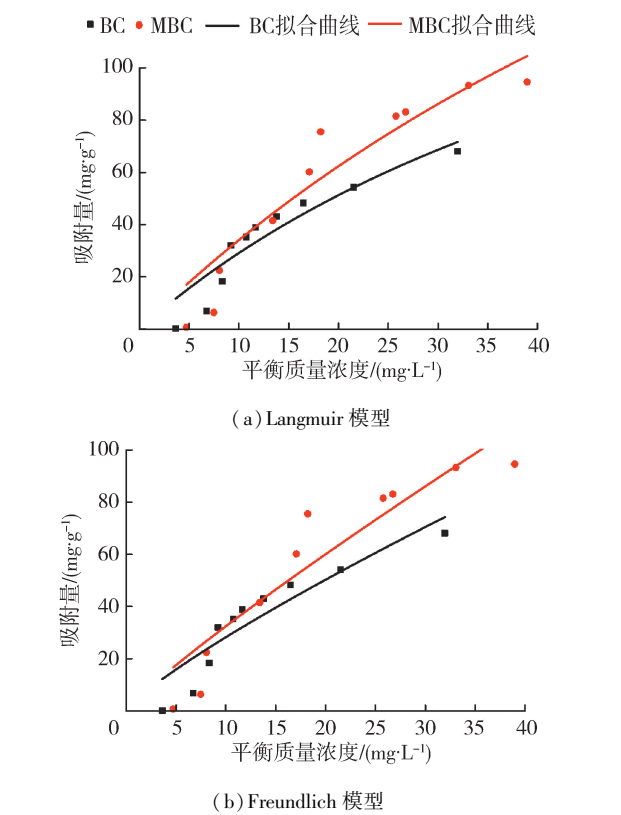


图 6 BC、MBC 对菲吸附的吸附等温线

表 3 BC、MBC 对菲吸附等温线参数

生物炭 种类	温度/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$Q_{\max}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$b/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
BC	298	55.81	0.25	0.865	4.15	0.83	0.839
MBC		89.64	0.21	0.938	4.20	0.68	0.867

表 4 列举了几种常见的生物炭对溶液中菲的吸附效果,可以看出,MBC 对水溶液中菲具有更高的去除能力。本研究中磁性生物炭对菲的去除能力明显高于猪粪、玉米秸秆、松树木屑^[36]和荔枝树枝、小麦、水稻秸秆^[37]等制备的生物炭对水中菲的去除能力。因此,磁性生物炭对水溶液中菲的去除具有很大的应用潜力。

表 4 不同的生物炭对溶液中菲的吸附效果

生物质 原材料	热解温度/ ℃	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	平衡质量浓度 范围/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
松树木屑 ^[36]	300	1250.00	156.00	0~10
	350	702	129.8	0~10
小麦秸秆 ^[37]	600	4.50	10.4±0.1	0~1
小麦秸秆加 石墨烯 0.1% ^[37]	600	10.90	13.9±0.1	0~1
稻壳	500	52.13	55.81	0~1
磁性稻壳	500	108.53	89.64	0~38.0

2.5 吸附机理

根据吸附动力学和吸附等温线结果,发现 BC、MBC 对水中菲的吸附作用主要为表面吸附作用和 $\pi-\pi$ 共轭反应^[36]。利用 FTIR 分析 BC、MBC 对菲吸附前后表面官能团的变化,可验证这一结论,结果见

图7。可以看出,吸附后 BC 在 3400 cm^{-1} 和 2375 cm^{-1} 处—OH 和 N—H 的振动峰向高波数移动且峰强度明显增加,同时 1580 cm^{-1} 和 1072 cm^{-1} 处的峰也发生明显的变化。这说明 BC 对菲的吸附与—OH、N—H、C=C 及 C—O 等官能团有关^[38],也就是说,BC 对菲的吸附主要通过含氧、含氢官能团及 π - π 相互作用。此外,在 3010 cm^{-1} 和 $800\sim1000\text{ cm}^{-1}$ 处出现一系列新峰,这是由于菲上的 C—H 等基团的作用所致^[39]。吸附后 MBC 在 1060 cm^{-1} 和 605 cm^{-1} 处的 C—O 峰和 Fe_3O_4 发生明显的变化,同时 在 2899 cm^{-1} 、 829 cm^{-1} 及 658 cm^{-1} 处出现新峰,这也是由于菲上的 C—H 等基团的作用所致。

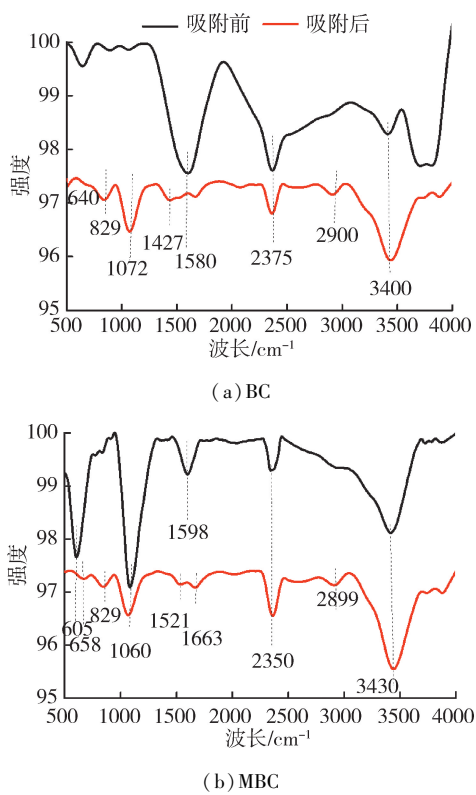


图7 生物炭对菲吸附前后的 FTIR 结果

3 结 论

MBC 具有更大的比表面积及更多的吸附位点; BC、MBC 分别在生物炭添加量为 0.4 g/L 和 pH 值为 7 时吸附量最大;BC 和 MBC 对菲的吸附过程均符合伪二级动力学方程,BC 和 MBC 对菲的吸附均在 1 h 以内达到吸附平衡,与 BC 相比,MBC 对菲的吸附更为容易和快速;BC 和 MBC 对菲的吸附均符合 Langmuir 模型,最大吸附量分别为 55.81 mg/g 和 89.64 mg/g ,吸附机理主要为表面吸附和 π - π 共轭反应。可见,MBC 不仅提高了对菲的吸附效率,同时还能利用外加磁场等方式对吸附剂进行回收利用,对水体中菲的去除具有更好的应用前景和价值。

参考文献:

[1] ALI N, IMI I, KHODER M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the settled dust of automobile workshops, health and carcinogenic risk evaluation [J]. Science of the Total Environment, 2017, 601/602: 478-484.

[2] 顾莉,张苏艳,华祖林,等. 生物滞留池中多环芳烃去除研究进展 [J]. 河海大学学报(自然科学版), 2018, 46 (2): 106-114. (GU Li, ZHANG Suyan, HUA Zulin, et al. Advance on the removal efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons in bioretention cells [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2018, 46 (2): 106-114. (in Chinese))

[3] SANTANNA J L, MASSONE C G, VALDES M, et al. Occurrence and source appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface waters of the Almendares River, Cuba [J]. Archives of Environmental Contamination & Toxicology, 2015, 69 (2): 143-152.

[4] ZHU L, SHI X, SUN Y, et al. The growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons from the reactions of anthracene and phenanthrene with cyclopentadienyl and indenyl [J]. Chemosphere, 2017, 189: 265-276.

[5] ZHANG J M, LIU G J, WANG R J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the water-SPM-sediment system from the middle reaches of Huai River, China: distribution, partitioning, origin tracing and ecological risk assessment [J]. Environmental Pollution, 2017, 230: 61-71.

[6] WANG C H, ZHOU S L, WU S H, et al. Surface water polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in urban areas of Nanjing, China [J]. Water Science and Technology, 2017, 76: 2150-2157.

[7] HU J, LIU C Q, GUO Q J, et al. Characteristics, source, and potential ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Songhua River Basin, Northeast China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24: 17090-17102.

[8] SINHA S, CHATTOPADHYAY P, SEN S K. Microbial degradation of Recalcitrant PAHs-microbial diversity involving remediation process [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2012: 395-410.

[9] PEDETTA A, POUYTE K, SEITZ M K H, et al. Phenanthrene degradation and strategies to improve its bioavailability to microorganisms isolated from brackish sediments [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 84 (84): 161-167.

[10] 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 (3): 19-33.

[11] RAO M A, DI R S G, SCELZA R, et al. Biochar based remediation of water and soil contaminated by phenanthrene and pentachlorophenol [J]. Chemosphere,

- 2017,186:193-201.
- [12] CAO Y, YANG B, SONG Z, et al. Wheat straw biochar amendments on the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soil [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*,2016,130:248.
- [13] TRAKAL L, VESELSKA V, SAFARIK I, et al. Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 203 : 318-324.
- [14] ŠAFARIK I, ŠAFARIKOVA M. One-step magnetic modification of non-magnetic solid materials [J]. *International Journal of Materials Research*, 2014, 105 : 104-107.
- [15] HUANG S H, CHEN D H. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2009,163(1):174-179.
- [16] LU H L, ZHANG W H, YANG Y X. Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar [J]. *Water Research*,2012,46:854-862.
- [17] DING W H, DONG X L, IME I M, et al. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars [J]. *Chemosphere*,2014,105:68-74.
- [18] RAY A, FARALDOS M, CASAS J A, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts; influence of iron precursor and activated carbon surface [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*,2009,86(1/2):69-77.
- [19] CHUN Y, SHENG G, CHIOU C T, et al. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38 (17) : 4649-4655.
- [20] PASQUALE C D, MARSALA V, BERNS A E, et al. Fast field cycling NMR relaxometry characterization of biochars obtained from an industrial thermochemical process [J]. *Journal of Soils & Sediments*,2012,12(8):1211-1221.
- [21] KEEILUWEIT M, NICO P S, JOHNSON M G, et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*,2010,44(4):1247-1253.
- [22] SCHMIDT M W I, NOACK A G. Black carbon in soils and sediments; analysis, distribution, implications, and current challenges [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14 (3) : 777-793.
- [23] DAS S, PANDEY A K, ATHAWALE A A, et al. Exchanges of uranium (VI) species in amidoxime-functionalized sorbents [J]. *Journal of Physical Chemistry B*,2009,113(18):6328-35.
- [24] ZAITSEV V S, FILIMONOV D S, PRESNYAKOV I A, et al. Physical and chemical properties of magnetite and magnetitepolymer nanoparticles and their colloidal dispersions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999,212(1):49-57.
- [25] JIN H, CAPAREDA S, CHANG Z, et al. Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As (V) removal; adsorption property and its improvement with KOH activation [J]. *Bioresource Technology*,2014,169:622-629.
- [26] ZHANG G, ZHANG Q, SUN K, et al. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159 (10) : 2594-2601.
- [27] DEVI P, SAROHA A K. Synthesis of the magnetic biochar composites for use as an adsorbent for the removal of pentachlorophenol from the effluent [J]. *Bioresource Technology*,2014,169:525-531.
- [28] WANG P, WANG X, YU S, et al. Silica coated Fe_3O_4 magnetic nanospheres for high removal of organic pollutants from wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*,2016,306:280-288.
- [29] MOHAN D, KUMAR H, SARSWAT A, et al. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars [J]. *Chemical Engineering Journal*,2014,236:513-528.
- [30] OLESZCZUK P, HALE S E, LEHMANN J, et al. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2012,111:84-91.
- [31] ZHAO S, HUANG G, CHENG G, et al. A stepwise-cluster inference model for phenanthrene immobilization at aqueous/modified palygorskite interface [J]. *Water*,2017, 9(8):590-605.
- [32] SARKAR B, XI Y, MEGHARAJ M, et al. Synthesis and characterisation of novel organopalygorskites for removal of p-nitrophenol from aqueous solution; isothermal studies [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2010, 350 (1) : 295-304.
- [33] CHEN H, ZHAO J, DAI G L, et al. Adsorption characteristics of Pb (II) from aqueous solution onto a natural biosorbent, fallen *Cinnamomum camphora* leaves [J]. *Desalination*,2010,262(1/2/3):174-182.
- [34] GUO W, AI Y, MEN B, et al. Adsorption of phenanthrene and pyrene by biochar produced from the excess sludge: experimental studies and theoretical analysis [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*,2017,14(9):1889-1896.
- [35] NASSAR N N. Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2010,184(1/2/3):538-546.
- [36] PARK J, HUNG I, GAN Z, et al. Activated carbon from biochar; influence of its physicochemical properties on the sorption characteristics of phenanthrene [J]. *Bioresource Technology*,2013,149(149C):383-389.
- [37] TANG J, LYU H, GONG Y, et al. Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for

aqueous phenanthrene and mercury removal [J].
 Bioresource Technology,2015 ,196:355.

[38] TANG J C,LYU H H,GONG Y Y,et al. Preparation and characterization of a novel graphene /biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal [J].
 Bioresource Technology,2015 ,196:355-363.

[39] MISHRA A K, AROCKIADOSS T, RAMAPRABHU S. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes [J]. Chemical Engineering Journal, 2010,162(3) :1026-1034.

(收稿日期:2018-09-21 编辑:彭桃英)

(上接第 51 页)

[2] 周申蓓,刘亚灵,郑士鹏,等. 工业用水量测算方法及应用[J]. 水利经济,2017,35(1) :40-44. (ZHOU Shenbei, LIU Yaling,ZHENG Shipeng,et al. Calculating method for amount of industrial water use and its application [J]. Journal of Economics of Water Resources,2017,35(1) :40-44. (in Chinese))

[3] 彭岳津,卞荣伟,邢玉玲,等. 我国用水总量确定的方法与结果[J]. 水利经济,2018,36(2) :36-43. (PENG Yuejin,BIAN Rongwei,XING Yuling,et al. Method for determining total water consumption in China and discussion about its results [J]. Journal of Economics of Water Resources,2018,36(2) :36-43. (in Chinese))

[4] 贾绍凤,张士锋,王浩. 用水合理性评价指标探讨[J]. 水科学进展,2003(3) :260-264. (JIA Shaofeng,ZHANG Shifeng,WANG Hao. Study on water rationality evaluation index [J]. Advances in Water Science,2003(3) :260-264. (in Chinese))

[5] 黄燕,马志鹏,肖淳. 海南省城镇生活用水定额合理性评估[J]. 人民珠江,2015,36(5) :126-130. (HUANG Yan,MA Zhipeng,XIAO Chun. Assessment of the rationality of urban domestic water consumption quota in Hainan Province [J]. Pearl River,2015,36(5) :126-130. (in Chinese))

[6] 张丽,张云,武亚菊,等. 三亚市工业用水定额评估与修订分析[J]. 人民珠江,2011,32(1) :70-72. (ZHANG Li,ZHANG Yun,WU Yaju,et al. Assessment and revision analysis of industrial water quota in Sanya [J]. Pearl River,2011,32(1) :70-72. (in Chinese))

[7] 韩云. 基于多指标综合评价方法的吉林省用水定额应用研究[D]. 邯郸:河北工程大学,2015.

[8] 施胜利. 上海市用水定额体系评估初步研究[D]. 上海:华东师范大学,2017.

[9] 刘紫薇. 六省区农业用水定额分析及评估[D]. 郑州:华北水利水电大学,2017.

[10] 焦军. 黄河流域火电行业用水定额合理性评估应用研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2015.

[11] 赵博,李趋,张勤,等. 基于层次分析与模糊综合评价的辽宁省《行业用水定额》评价机制[J]. 水利水电科技进展,2013,33(1) :45-48. (ZHAO Bo,LI Qu,ZHANG Qin,et al. Evaluation of industry water quota in Liaoning Province based on AHP and fuzzy comprehensive evaluation [J]. Advances in Science and Technology of Water Resources,2013,33(1) :45-48. (in Chinese))

[12] 李奎,邢玉玲,谭炳卿,等. 基于云模型的黄河流域火电行业用水定额评估[J]. 人民黄河,2017,39(5) :64-68. (LI Kui,XING Yuling,TAN Bingqing,et al. Evaluation of thermal power industry water quota in the Yellow River basin based on cloud model [J]. Yellow River,2017,39(5) :64-68. (in Chinese))

[13] 邓敏慧,周研来,桑连海. 长江流域火电工业取用水定额多目标评价分析[J]. 长江科学院院报,2016,33(5) :23-27. (DENG Minhui,ZHOU Yanlai,SANG Lianhai. Multi-objective evaluation of water intake quantity and quota for fossil-fuel power stations in Yangtze River Basin [J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute,2016,33(5) :23-27. (in Chinese))

[14] 李祚泳. 投影寻踪技术及其应用进展[J]. 自然杂志,1997(4) :224-227. (LI Zuoyong. Projection pursuit technology (PPT) and its progress of application [J]. Journal of Nature,1997(4) :224-227. (in Chinese))

[15] 李如意,束龙仓,鲁程,等. 济宁市水资源承载能力评价方法的应用与对比[J]. 水资源保护,2018,34(6) :65-70. (LI ruyi,SHU Longcang,LU Chengpeng,et al. Application and comparison of water resources carrying capacity evaluation methods in JING City [J]. Water Resources Protection,2018,34(6) :65-70. (in Chinese))

[16] 陈守煜,赵瑛琪. 系统层次分析模糊优选模型[J]. 水利学报,1988(10) :1-10. (CHEN Shouyu,ZHAO Yingqi. The fuzzy optimum selecting model of system hierarchy analysis [J]. Journal of Hydraulic Engineering,1988(10) :1-10. (in Chinese))

[17] 刘曾美,陈兰. 水电工程环境影响评价系统层次模糊优化模型[J]. 华南理工大学学报(自然科学版),1998(8) :86-90. (LIU Zengmei,CHEN Lan. A system hierarchy fuzzy optimization model for hydropower project EIA [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science),1998(8) :86-90. (in Chinese))

[18] 史珍,吴凤平,张陈俊. 基于 PVAR 模型和 VAR 模型的工业用水与工业经济增长关系研究[J]. 水利经济,2018,36(4) :7-13. (SHI Zhen,WU Fengping,ZHANG Chenjun. Relation between industrial water use and economic growth based on PVAR model and VAR model [J]. Journal of Economics of Water Resources,2018,36(4) :7-13. (in Chinese))

(收稿日期:2018-10-04 编辑:王 芳)