

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第2期

Vol.36 No.2

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

霾与非霾期间汞在不同粒径颗粒物上的分布特征	朱琮宇,程金平,魏雨晴,薄丹丹,陈筱佳,江璇,王文华(373)
大气传输路径对上甸子本底站气溶胶光学特性的影响	蒲维维,石雪峰,马志强,赵秀娟,张小玲,徐晓峰(379)
近3年太原市夏季降水的化学特征研究	郭晓方,崔阳,王开扬,何秋生,王新明(388)
太原市PM _{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征	刘珊,彭林,温彦平,白慧玲,刘凤娴,史美鲜,李丽娟(396)
青海省西宁市和天峻县大气颗粒物中有机氯农药和类二噁英多氯联苯的水平与分布	李秋旭,何畅,马召辉,马丽花,扎西卓玛,王英,金军(402)
北京10个常绿树种颗粒物吸附能力研究	王兵,张维康,牛香,王晓燕(408)
人工湿地空气微生物群落碳源代谢特征	宋志文,王琳,徐爱玲,吴等等,夏岩(415)
春季融雪补给后巩乃斯河水物理化学性质空间分布特征研究	刘翔,郭玲鹏,张飞云,马杰,牟书勇,赵鑫,李兰海(421)
青藏高原湖泊小流域水体离子组成特征及来源分析	李鹤,李军,刘小龙,杨曦,张伟,王洁,牛颖权(430)
亚热带深水水库——龙滩水库季节性分层与富营养化特征分析	张垒,李秋华,黄国佳,欧腾,李钊,吴迪,周黔兰,高廷进(438)
长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性	金晓丹,吴昊,陈志明,宋红军,何义亮(448)
黄河口溶解无机碳时空分布特征及影响因素研究	郭兴森,吕迎春,孙志高,王传远,赵全升(457)
苕溪干流悬浮物和沉积物的磷形态分布及成因分析	陈海龙,袁旭音,王欢,李正阳,许海燕(464)
滇池表层沉积物氮污染特征及其潜在矿化能力	孟亚媛,王圣瑞,焦立新,刘文斌,肖焱波,祖维美,徐天敏,丁帅,周童(471)
城郊排水沟渠溶质传输的暂态存储影响及参数灵敏性	李如忠,钱靖,董玉红,唐文坤,杨继伟(481)
艾比湖表层沉积物重金属的来源、污染和潜在生态风险研究	张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清(490)
工矿业绿洲城郊排污渠沉积物重金属的形态分布规律及风险评价	臧飞,王胜利,南忠仁,王兆炜,任业萌,王德鹏,廖琴,周婷(497)
山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价	戴彬,吕建树,战金成,张祖陆,刘洋,周汝佳(507)
UV协同ClO ₂ 去除三氯生及其降解产物的研究	李玉瑛,何文龙,李青松,金伟伟,陈国元,李国新(516)
氯化铁絮凝-直接过滤工艺对地下水中As(V)的去除机制研究	康英,段晋明,景传勇(523)
负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中Cr(VI)的研究	曾淦宁,武晓,郑林,伍希,屠美玲,王铁杆,艾宁(530)
磁性石墨烯吸附水中Cr(VI)研究	刘伟,杨琦,李博,陈海,聂兰玉(537)
TiO ₂ @酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL的研究	吴菲,张凯强,白波,王洪伦,索有瑞(545)
MnO ₂ /CFP复合电极的制备及电吸附Pb ²⁺ 特性的研究	刘方园,胡承志,李永峰,梁乾伟(552)
吸附相反应技术制备微弱光响应的多组分掺杂TiO ₂ 催化剂	王挺,祝轶琛,孙志轩,吴礼光(559)
掺铁TiO ₂ 纳米管阵列模拟太阳光光电催化降解双酚A的研究	项国梁,喻泽斌,陈颖,徐天佐,彭振波,刘钰鑫(568)
天然矿物负载Fe/Co催化H ₂ O ₂ 氧化降解阳离子红3R	马楠,刘华波,谢鑫源(576)
臭氧微气泡处理酸性大红3R废水特性研究	张静,杜亚威,刘晓静,周玉文,刘春,杨景亮,张磊(584)
碳源类型、温度及电子受体对生物除磷的影响	韩芸,许松,董涛,王斌帆,王显耀,彭党聪(590)
低温低溶解氧EBPR系统的启动、稳定运行及工艺失效问题研究	马娟,李璐,俞小军,魏雪芬,刘娟丽(597)
O池溶解氧水平对石化废水A/O工艺污染物去除效果和污泥微生物群落的影响	丁鹏元,初里冰,张楠,王星,王建龙(604)
改善污泥脱水性能的丝状真菌的分离及其促进污泥脱水的机制初探	周雨璐,付豪逸,范先锋,王振宇,郑冠宇(612)
热碱处理对污水处理厂污泥特性的影响研究	杨世东,陈霞,刘操,肖本益(619)
不同退化程度羊草草原碳收支对模拟氮沉降变化的响应	齐玉春,彭琴,董云社,肖胜生,贾军强,郭树芳,贺云龙,闫钟清,王丽芹(625)
地表臭氧浓度升高对旱作农田N ₂ O排放的影响	吴杨周,胡正华,李岑子,陈书涛,谢燕,肖启涛(636)
亚热带次生林不同土壤呼吸组分的多年观测研究	刘义凡,陈书涛,胡正华,沈小帅,张旭(644)
川中丘陵县域土壤氮素空间分布特征及其影响因素	罗由林,李启权,王昌全,李冰,张新,冯文颖,翁倩,吴冕(652)
黄土丘陵区土地利用变化对深层土壤活性碳组分的影响	张帅,许明祥,张亚锋,王超华,陈盖(661)
汶川地震灾区不同气候区土壤微生物群落碳源代谢多样性	张广帅,林勇明,马瑞丰,邓浩俊,杜锟,吴承祯,洪伟(669)
土壤电动修复的电极空间构型优化研究	刘芳,付融冰,徐珍(678)
有机氯农药污染场地挖掘过程中污染物的分布及健康风险	张石磊,薛南冬,杨兵,李发生,陈宣宇,刘博,孟磊(686)
水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律	杨文骏,王英杰,周航,易开心,曾敏,彭佩钦,廖柏寒(694)
植物根系体外溶液提取方法研究:以多环芳烃为例	朱满党,都江雪,乐乐,李金凤,杨青青,陆守昆,占新华(700)
垂序商陆叶细胞壁结合锰机制研究	徐向华,刘翠英,李平,郎漫,赵小艳,杨建军,官敏(706)
1株筛自柴油污染土壤的铜绿假单胞菌对萘的降解特性研究	刘文超,吴彬彬,李晓森,卢滇楠,刘永民(712)
CdSe/ZnS量子点对斑马鱼胚胎发育的毒性效应	陈幕飞,黄承志,蒲德永,郑朝依,袁开米,金星星,张耀光,金丽(719)
锯齿新米虾对Cu ²⁺ 和毒死蜱毒性的生理响应	李典宝,张玮,王丽卿,张瑞雷,季高华(727)
同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物	田立勋,戴之希,王国栋,翁焕新(736)
热水环境中Na ⁺ 活化斜发沸石吸附钙离子除硬过程研究	张硕,王栋,陈远超,张兴文,陈贵军(744)
区域经济-污染-环境三维评价模型的构建与应用	樊新刚,米文宝,马振宁(751)
《环境科学》征订启事(401)	
《环境科学》征稿简则(437)	
信息(489,522,726,735)	

TiO₂@酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL 的研究

吴菲¹, 张凯强¹, 白波^{2*}, 王洪伦², 索有瑞²

(1. 长安大学环境科学与工程学院, 西安 710054; 2. 中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

摘要: 研究了TiO₂@酵母复合微球在固定床中吸附阴离子型荧光增白剂-VBL(FWA-VBL)的特性, 考察了溶液pH(2.0~8.0)、床层高度(1~3 cm)、进水浓度(20~80 mg·L⁻¹)和进水流速(5~11 mL·min⁻¹)等因素对固定床吸附特性的影响。结果表明在溶液pH为2.0, 床层高度为1 cm, 进水浓度为80 mg·L⁻¹和进水流速为5 mL·min⁻¹时, 吸附剂的最大吸附量为223.80 mg·g⁻¹。BDST、Thomas和Yoon-Nelson模型均能很好地描述不同条件下动态吸附行为, 相关系数均大于0.980。同时, TiO₂@酵母复合微球具有很好的再生性能, 可以重复利用4次。

关键词: TiO₂@酵母; 固定床; FWA-VBL; 模型; 再生

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0545-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.02.023

Adsorption of the TiO₂@Yeast Composite Microspheres for Adsorbing Fluorescent Whitening Agent-VBL in Fixed Bed

WU Fei¹, ZHANG Kai-qiang¹, BAI Bo^{2*}, WANG Hong-lun², SUO You-rui²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

Abstract: In this work, the adsorption potential of TiO₂@yeast composite microspheres to remove Fluorescent Whitening Agent-VBL (FWA-VBL) from aqueous solution was investigated using fixed-bed adsorption column. The effects of pH(2.0-8.0), bed height (1-3 cm), inlet concentration (20-80 mg·L⁻¹) and feed flow rate (5-11 mL·min⁻¹) on the breakthrough characteristics of the adsorption system were determined. The results showed that the highest bed capacity of 223.80 mg·g⁻¹ was obtained under the condition of pH 2.0, 80 mg·L⁻¹ inlet dye concentration, 1.0 cm bed height and 5 mL·min⁻¹ flow rate. The adsorption data were fitted to three well-established fixed-bed adsorption models, namely, BDST model, Thomas model and Yoon-Nelson model. The results fitted well to the three models with coefficients of correlation $R^2 > 0.980$ in different conditions. The TiO₂@yeast composite microspheres have desired regeneration ability and could be reused for four times.

Key words: TiO₂@yeast; fixed bed; FWA-VBL; models; regeneration

FWA-VBL是一种性质独特、应用广泛的荧光染料,在造纸、纺织、洗涤等工业中微量添加剂可达到增白锃亮的效果^[1]。然而,荧光增白剂的生产或使用过程中不免会产生大量含有荧光增白剂的废水。由于荧光增白剂属于典型的芳香族杂化合物,具有生物毒性强,可生化性差的特点^[2]。因而有效处理含荧光增白剂的废水成为一个目前亟待解决的行业问题。

酵母菌作为一种优良的吸附剂,具有价廉、易得、环境友好等特点。长期以来酵母菌在重金属离子、染料废水的选择性去除方面得到了广泛认可^[3,4]。最新研究表明,以酵母菌为主体核心,纳米TiO₂为客体粒子,静电自组装构建的草莓型结构TiO₂@酵母复合微球吸附剂可使得酵母菌的生物吸附功能和纳米TiO₂光催化降解有机物功能在微纳米尺度上得到充分整合^[5]。即复合微球不仅较好保

留了酵母菌细胞壁的天然吸附能力,还同时使得其具备了原位再生功能^[6]。研究也证实,在间歇式吸附-再生反应器中,该复合吸附剂对染料废水表现出了较好的处理效果^[7],达到了降低二次污染,吸附剂重复利用的目的。然而,间歇式吸附反应处理量小,可操作性差,处理速度慢,仅仅适用于实验规模研究,距工业化应用较远;与间歇式吸附反应相比,固定床吸附过程属于连续流动性操作。其特点是处理量大,效率高,能耗低和可靠性高,适合于规模化应用^[8,9]。

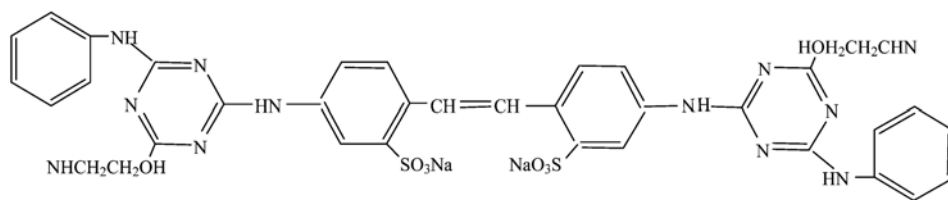
收稿日期: 2014-08-26; 修订日期: 2014-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21176031); 中央高校基本科研业务费专项(2013G2291015); 大学生创新创业训练计划项目(201410710059)

作者简介: 吴菲(1990~),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米催化及污染物治理, E-mail: wfei0991@163.com

* 通讯联系人, E-mail: baibochina@163.com

据此,本研究以 TiO_2 @酵母复合微球为吸附剂,FWA-VBL 废水为处理对象,旨在考察固定床中 TiO_2 @酵母复合微球对 FWA-VBL 废水的吸附特性. 本研究主要考察了溶液 pH、进水浓度、床层高度和进水流速等因素对固定床吸附效果的影响,建立了固定床吸附模型;对吸附饱和的复合吸附剂进行原位再生,并多次重复利用. 研究结果对荧光增白剂生产废水的处理具有重要的参考价值,并且对固定床工业化处理染料废水具有一定的借鉴.



主要仪器:pH 酸度计,上海精密仪器厂;752N 紫外可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;TE124S 电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;多功能磁力搅拌器,杭州仪表电机厂;101-1AB 恒温干燥箱,天津泰斯特仪器有限公司等.

1.2 TiO_2 @酵母复合催化剂的制备与表征

称取 1.000 g 的干酵母,分别用蒸馏水和无水乙醇分别清洗 3 次,离心,将所得酵母细胞沉淀分散于 320 mL 蒸馏水中,缓慢滴加 H_2SO_4 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 调节悬浮液 pH 值为 2~3. 称取 0.160 0 g TiO_2 粉末将其分散在 320 mL 蒸馏水中使其溶解,并滴加 NaOH ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 调节悬浮液 pH 值为 9~10. 将所得的两种悬浮液磁力搅拌 30 min 后,分别离心分离并将沉淀物混合置于 320 mL 蒸馏水中搅拌 1 h,使二者充分接触,陈化 3 h,再经高速离心分离. 分离所得固体样于 80°C 下恒温干燥以后,并在室温下使其冷却,即可得到所需的 TiO_2 @酵母复合微球. FE-SEM, Hitachi S-4800 冷场发射扫描电镜表征形貌.

1.3 FWA-VBL 废水的吸附方法

固定床实验采用自制装置. 吸附柱材料为玻璃材质,直径为 10 mm,吸附柱底部与上部各加一层塑料网布以防止吸附过程中吸附剂的流失. 底部进水,上部出水.

配制 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FWA-VBL 废水溶液. 在其他因素不变的条件下分别研究进水 pH、进水浓度、床层高度、进水流速对吸附床穿透曲线的影响. 在固定床中填充定量 TiO_2 @酵母复合微球材

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

材料: TiO_2 (P_{25}),德国德固赛公司;酵母菌,河北安琪酵母有限公司;氢氧化钠 (NaOH),硫酸 (H_2SO_4),西安化学试剂厂;无水乙醇,安徽安特生物化学有限公司;实验用水为蒸馏水. FWA-VBL, (CAS RN:12224-16-7;最大吸收波长 $\lambda = 349 \text{ nm}$;分子式: $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{N}_{12}\text{S}_2\text{Na}_2$),陕西省石油化学工业研究设计院. 化学结构式如下所示.

料,固定床出水每间隔 5 min 时间采集出水,测定染料的吸光度 A 值,当出水浓度 c_t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 达到进水浓度 c_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 5% 时的时间点为穿透点,直到 c_t 达到 c_0 的 98% 时停止测量,固定床达到饱和. 根据标准曲线算出口浓度 c_t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),同时计算出最大吸附量 q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

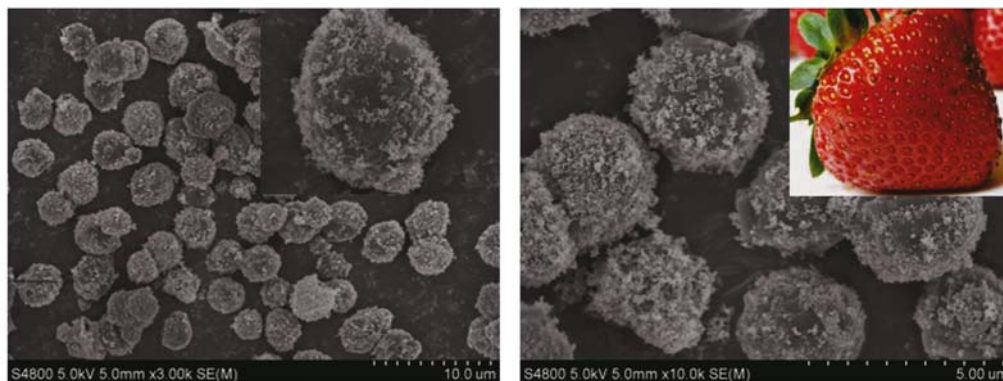
1.4 吸附剂的再生和循环使用

在吸附条件分别为溶液 pH 为 2.0,进水浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,床层高度为 1 cm 和进水流速为 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,进行吸附实验,直到出水浓度为进水浓度的 98% 时停止实验. 再将固定床中的吸附剂回收置于 100 mL 烧杯中,开启 300 W 高压汞灯的电源,紫外光照射直接照射并不断搅拌吸附剂,使得紫外光可以充分照射到吸附剂表面,1 h 后关灯并将吸附剂烘干后在相同条件下进行同样的吸附实验. 同样的方法循环数次.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 @酵母复合微球 FE-SEM 表征

将 TiO_2 和酵母通过静电自组装的方法制备出了类似于草莓结构的复合微球. 图 1 为不同放大倍数下 TiO_2 @酵母复合微球的 FE-SEM 图. 由图 1(a) 可以看出, TiO_2 @酵母复合微球的分散性良好,大小均一,形状也基本保持了酵母原本的椭球状. 由图 1(b) 可以看出, TiO_2 @酵母复合微球的粒径长 ($2.6 \pm 0.5 \mu\text{m}$); 宽 ($2.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$). 同时,复合微球表面粗糙,这是由于粒径大的酵母表面部分被一层粒径较小的 TiO_2 白色颗粒所包裹,从而形成了类似于

图1 不同放大倍数下 TiO_2 @酵母的 FE-SEM 图Fig. 1 FE-SEM images of TiO_2 @yeast under different magnifications

草莓结构的复合微球。

2.2 吸附的影响因素研究

2.2.1 溶液 pH 对穿透曲线的影响

为考察溶液 pH 对吸附透过曲线的影响,当溶液进口浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,流速为 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,吸附床中 TiO_2 @酵母复合吸附剂的高度为 1 cm 时,进行了溶液 pH 分别为 2.0、5.0 和 8.0 的吸附实验,吸附穿透曲线如图 2 所示。从中可知,不同 pH 值下 FWA-VBL 在 TiO_2 @酵母固定床上的吸附穿透曲线随着 pH 值的增加向左偏移,穿透时间随着 pH 值的增加逐渐缩短。由此说明,酸性条件有利于 TiO_2 @酵母对 FWA-VBL 的吸附,而碱性条件可能会抑制吸附过程的进行。这是因为 FWA-VBL 是阴离子型的染料,在溶液中 FWA-VBL 分子呈负电性。同时, TiO_2 的等电点为 6.8,酵母的等电点为 3.3,在不同的 pH 下,它们各自表面所带电性随 pH 值的变化而变化^[10,11]。在酸性条件下 ($\text{pH} < 3.3$), TiO_2 @酵母复合微球表面带正电,因此带负电荷的染料分子与带正电荷的吸附剂正好正负相吸,促进了吸附的进行。当 pH 值大于 3.3 而小于 6.8 时,附着在酵母上的 TiO_2 表面依旧带正电,但对于对吸附起主要作用的酵母而言,其表面的羟基逐渐离解成 COO^- ,酵母表面所带负电荷数量增加,与阴离子电荷相斥,从而吸附效果明显减弱^[12]。当 pH 值大于 6.8 时, TiO_2 @酵母复合微球表面带负电,与呈负电性的 FWA-VBL 分子负负电荷相斥;同时溶液中 OH^- 增多,更加抑制了吸附的进行。

2.2.2 溶液进水浓度对穿透曲线的影响

在溶液 pH 值为 2.0,床层高度 1 cm ,进水流速为 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下,考察进水浓度分别为 20、50、 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对穿透曲线的影响,结果如图 3 所

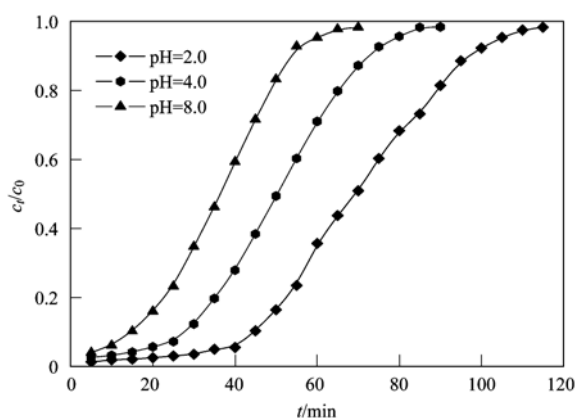
图2 不同 pH 下 FWA-VBL 在 TiO_2 @酵母固定床上的吸附穿透曲线

Fig. 2 Breakthrough curves for FWA-VBL adsorption in fixed bed at different pH

示。吸附穿透时间随着浓度的增加而缩短,吸附剂单位时间吸附的 FWA-VBL 染料量增加,因而吸附床达到穿透点的速度快。随着进水 FWA-VBL 浓度的增大,其穿透曲线越来越陡。这可能是因为随着进水浓度的增加,其传质驱动力逐渐增大,增加了传质区移动速度,并降低了移动一个传质区长度所需的时间,也就缩短了传质区长度,因此进水浓度使穿透曲线变陡,拖尾部分拉长^[13]。

2.2.3 床层高度对穿透曲线的影响

当溶液 pH 为 2.0,进水浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,进水流速为 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,在不同的床层高度下测定 TiO_2 @酵母固定床对 FWA-VBL 的吸附性能,绘制的穿透曲线如图 4 所示。床层高度分别为 1、2、3 cm 时,吸附床的穿透时间分别为 25、35、55 min,随着 TiO_2 @酵母固定床床层高度的增加,吸附质 FWA-VBL 与吸附剂 TiO_2 @酵母之间的接触时间增加,延迟了穿透时间。同时,随着床层高度的增加,

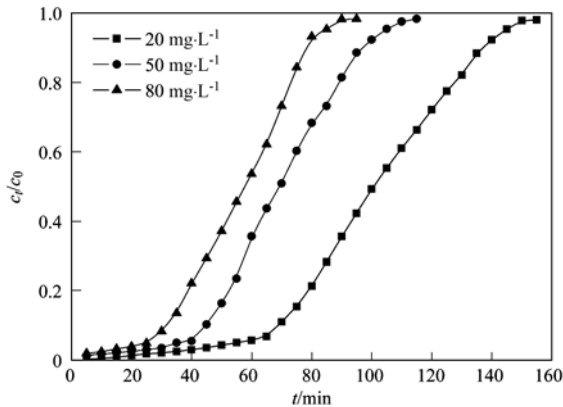


图3 不同进水浓度下FWA-VBL在TiO₂@酵母固定床上的吸附穿透曲线

Fig. 3 Breakthrough curves for FWA-VBL adsorption in fixed bed at different concentration

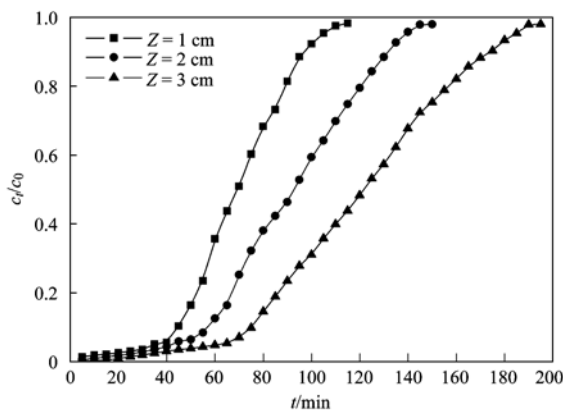


图4 不同床层高度下FWA-VBL在TiO₂@酵母固定床上的吸附穿透曲线

Fig. 4 Breakthrough curves for FWA-VBL adsorption in fixed bed at different bed height

吸附剂的吸附位点增多,吸附过程中分子内扩散区域变大,也会使穿透时间推迟^[14]。

2.2.4 不同进水流速对穿透曲线的影响

进水流速是吸附床操作中的重要参数,直接影响吸附剂与吸附质的接触时间,进而影响吸附的传质速率。实验分别选取5、8、11 mL·min⁻¹这3个流速,在进水pH为2.0,进水浓度为25 mg·L⁻¹,床层高度为1 cm的条件下绘制穿透曲线如图5所示。从中可以看出,随着溶液流速的升高,吸附透过曲线的穿透时间提前。这是因为随着流速的增大,流体与TiO₂@酵母表面接触时间较短,二者吸附不完全。同时,可能还因为在吸附过程中,流量主要影响传质区移动速度,同时也影响传质区长度,流量越大,传质区移动速度越快,从而穿透时间缩短,这与相关报道是一致的^[15,16]。当FWA-VBL溶液流速升

高时,曲线斜率略有升高,这是因为在较高的流速下,包围在TiO₂@酵母表面的液膜变薄,从而液膜阻力减少,所以吸附速率加快。

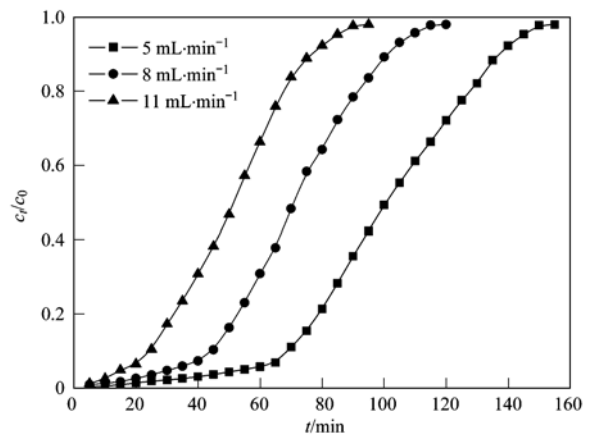


图5 不同进水流速下FWA-VBL在TiO₂@酵母固定床上的吸附穿透曲线

Fig. 5 Breakthrough curves for FWA-VBL adsorption in fixed bed at different flow rate

2.3 穿透曲线的模型拟合

2.3.1 BDST模型拟合结果

BDST模型是最普遍的应用于固定床吸附的简化模型之一,是用来描述床层高度、时间、吸附过程浓度和吸附参数之间关系的模型。BDST模型是假设吸附速率受控于吸附剂与吸附质的表面反应过程。模型线性形式如下^[17]:

$$t = \left(\frac{N_0 Z}{c_0 Q} \right) - \left(\frac{1}{c_0 k} \right) \ln \left(\frac{c_0}{c_t} - 1 \right)$$

式中, k :吸附速率常数[L·(mg·min)⁻¹]; N_0 :最大吸附容量(mg·L⁻¹)。 N_0 和 k 分别由 t 对应 $\ln(c_0/c_t - 1)$ 作图得到,其结果见表1所示。

从表1中可知,不同操作条件下BDST模型的穿透曲线拟合的参数与实验数据所得穿透曲线相关性良好, R^2 均大于0.980。随着床层高度的增加,速率常数 k 逐渐减小,而单位体积的吸附容量 N_0 逐渐增大,这是床层高度的增加使染料分子的停留时间增长所致。随着进水浓度的增加,速率常数 k 显著减小,而单位吸附容量 N_0 逐渐增大,这主要是随着床层高度的增加,在固定床内的吸附位点和停留时间也增加,从而 k 值减小, N_0 增大。随着进水流速的增大, k 值和 N_0 均在逐渐增大,但是增大不明显,这说明BDST模型也可以用来预测其他范围内的流速^[18]。通过分析可知,较高的床层高度,较小的流速都有利于该固定床吸附反应的进行。

表 1 不同操作条件下 BDST 模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of BDST model under different operating conditions

pH	Z/cm	c_0 /mg·L ⁻¹	F /mL·min ⁻¹	BDST		R^2
				$N_0 \times 10^4$	$k \times 10^{-3}$	
				/mg·L ⁻¹	/L·(mg·min) ⁻¹	
2.0	1	50	5	1.71	1.58	0.985
5.0	1	50	5	1.21	1.93	0.989
8.0	1	50	5	0.87	2.31	0.993
2.0	1	50	5	1.71	1.58	0.985
2.0	2	50	5	1.94	1.19	0.991
2.0	3	50	5	2.01	0.96	0.986
2.0	1	20	5	0.99	3.04	0.986
2.0	1	50	5	1.71	1.58	0.985
2.0	1	80	5	2.16	1.16	0.981
2.0	2	20	5	0.99	3.04	0.986
2.0	2	20	8	1.12	3.77	0.995
2.0	2	20	11	1.13	4.44	0.995

2.3.2 Thomas 模型拟合结果

Thomas 模型被广泛应用于固定床吸附的理论研究,通过该模型可以得出固定床中吸附剂的饱和吸附量和,对于工业化应用具有重要意义. 其线性形式如下所示^[19]:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_t} - 1\right) = \left(\frac{k_{th}q_e M}{Q}\right) - \left(\frac{k_{th}c_0 V_{eff}}{Q}\right)$$

式中, k_{th} : Thomas 模型常数 [mL·(mg·min)⁻¹]; q_e : 理论单位吸附量 (mg·g⁻¹); k_{th} 和 q_e 分别由 $\ln(c_0/c_t - 1)$ 对应 t 作图得到,其结果见表 2 所示.

由表 2 可知,当床层高度增高时, k_{th} 有所减小, TiO_2 @ 酵母吸附剂对 FWA-VBL 的平衡吸附量 q_e 也明显增加;当进水浓度增加时, k_{th} 的值逐渐减小,而

平衡吸附量 q_e 显著升高,原因是较高的浓度梯度为吸附提供了驱动力,所以吸附量增大;当 FWA-VBL 染料分子溶液积水流速增加时, k_{th} 增大,而平衡吸附量 q_e 减小,这是因为 FWA-VBL 染料分子与吸附剂的接触时间变短,FWA-VBL 染料分子没有进入吸附剂内部,说明整个动态过程是外部传质主导作用. 由表 2 还可看出,在不同操作条件下,理论单位吸附量 q_e 与实验计算得到的单位吸附量 q_{exe} 之间误差很小,在不同操作条件下的 R^2 均大于 0.980,所以 Thomas 模型可以用来描述不同条件下 TiO_2 @ 酵母对 FWA-VBL 的动态吸附行为,也可以用来预测实验. 这与同样研究吸附床模型的报道一致^[20,21].

表 2 不同操作条件下 Thomas 模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of Thomas model under different operating conditions

pH	Z/cm	c_0 /mg·L ⁻¹	F /mL·min ⁻¹	Thomas		q_{exe} /mg·g ⁻¹	R^2
				$k_{th} \times 10^{-3}$	q_e		
				/mL·(mg·min) ⁻¹	/mg·g ⁻¹		
2.0	1	50	5	1.55	171.16	173.61	0.985
5.0	1	50	5	1.91	121.51	124.55	0.989
8.0	1	50	5	2.29	86.73	89.01	0.992
2.0	1	50	5	1.55	171.16	173.61	0.985
2.0	2	50	5	1.18	194.26	195.01	0.991
2.0	3	50	5	0.95	201.14	200.75	0.986
2.0	1	20	5	3.00	99.70	101.06	0.986
2.0	1	50	5	1.55	171.16	173.61	0.985
2.0	1	80	5	1.14	216.58	223.80	0.981
2.0	1	20	5	3.00	99.70	101.06	0.986
2.0	1	20	10	3.75	111.74	111.19	0.995
2.0	1	20	15	4.42	112.31	109.59	0.995

2.3.3 Yoon-Nelson 模型拟合结果

Yoon-Nelson 模型是一个半经验模型,该模型不需要考虑吸附速率和床层高度等固定床特性,所需已知参数较少,形式简单,得到的 $t_{0.5}$ 值可以用于比较吸附速率. 该模型方程的线性形式如下

所示^[22]:

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0 - c_t}\right) = K_{YN}t - \tau K_{YN}$$

式中, K_{YN} : 吸附速率常数 (min⁻¹); τ : 出水 FWA-VBL 浓度为进水浓度的 50% 时所需要的时间

(min). K_{YN} 和 τ 分别由 $\ln[c_t/(c_0 - c_t)]$ 对应 t 作图 得到,其结果见表 3 所示.

表 3 不同操作条件下 Yoon-Nelson 模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of Yoon-Nelson model under different operating conditions

pH	Z/cm	c_0 /mg·L ⁻¹	F /mL·min ⁻¹	Yoon-Nelson		$t_{0.5}$ /min	R^2
				K_{YN} /min ⁻¹	τ /min		
2.0	1	50	5	0.08	68.5	70.0	0.985
5.0	1	50	5	0.10	48.6	50.0	0.989
8.0	1	50	5	0.11	34.6	35.0	0.992
2.0	1	50	5	0.08	68.5	66.0	0.985
2.0	2	50	5	0.06	91.4	90.0	0.991
2.0	3	50	5	0.05	121.4	120.0	0.986
2.0	1	20	5	0.06	99.7	100.0	0.986
2.0	1	50	5	0.08	68.5	66.0	0.985
2.0	1	80	5	0.09	54.1	55.0	0.981
2.0	2	20	5	0.06	99.7	100.0	0.986
2.0	2	20	10	0.07	70.5	71.0	0.995
2.0	2	20	15	0.09	50.6	50.0	0.995

Yoon-Nelson 模型对不同操作条件下的穿透曲线拟合结果见表 3. 分析结果表明, Yoon-Nelson 模型对各操作条件下的穿透曲线拟合具有很好的效果, 相关系数 R^2 均大于 0.980. 实验得出的 $t_{0.5}$ 与拟合后计算得出的 τ 值相比相差较小且与实验结论一致, 这说明 Yoon-Nelson 模型能够较好地预测 FWA-VBL 在 TiO_2 @酵母固定床上的穿透特性. 还可看出, 速率常数 K_{YN} 均随着溶液 pH、进水浓度和进水流速的增大而增大, 随着床层高度的增加而减小. 与此相反, 50% 浓度下的突破时间 τ 值均随着溶液 pH、进水浓度和进水流速的增大而减小, 随着床层高度的增加而增加. 这个结果正好与有关报道吸附床的结论相似^[23,24].

2.4 吸附剂再生和重复利用

吸附剂的再生是研究固定床吸附一个不可忽略的环节. TiO_2 @酵母复合微球特殊的草莓型结构决定了该吸附剂具有很好的再生性能. 这是因为附着在酵母表面的 TiO_2 受到能量大于或者等于其禁带宽度的电子照射时, TiO_2 中处于价带的电子被激发跃迁到带上形成强还原性的导带电子(e^-). 同时价带上产生一个强氧化性的价带空穴(h^+). 电子和空穴或直接和吸附在 TiO_2 表面的染料分子反应, 或与水分子和溶解氧发生一系列反应, 生成强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- . 断裂掉的染料分子有机物质会在 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2^- 的作用下生成 CO_2 、 H_2O 和其他一些矿物酸. 同时, 酵母表面的染料分子会不断向 TiO_2 周围迁移, 促进反应的进行. 根据反应动力学, 吸附-迁移-光降解的反应过程要远高于 TiO_2 直接吸附有机物并使之降解的过程, 从而大大提高 TiO_2 对污染

物的去除效率, 使得该吸附剂可以被多次重复利用^[25].

图 6 为吸附剂被吸附-再生循环使用 6 次的结果. 可以看出, 随着循环次数的增加, 固定床的突破时间和吸附剂的单位吸附量均成递减的趋势. 前 4 次, 单位吸附量和突破时间变化较小, 所以吸附剂至少可以重复利用 4 次. 当吸附剂被循环利用第 5、6 次时, 突破时间和吸附量变化都较明显, 造成这种现象可能有以下几点原因: 首先, 吸附在吸附剂表面的染料没有被完全降解, 随着利用次数越多, 吸附位点越来越少; 其次, 也可能是随着利用次数的增加, 吸附剂表面的对吸附起主要作用的官能团遭到破坏导致吸附能力越来越弱^[26]; 最后, 重复利用过程中不可避免的损失导致吸附剂量越来越少.

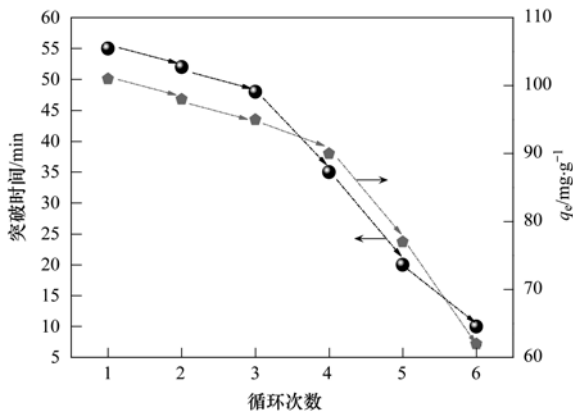


图 6 TiO_2 @酵母复合微球的循环利用

Fig. 6 Recycling of TiO_2 @yeast composite microspheres

3 结论

(1) TiO_2 @酵母复合微球在固定床中对阴离子

型 FWA-VBL 有较好的吸附效果. 固定床的突破曲线受溶液 pH、床层高度、进水浓度和进水流速等因素的影响. 在酸性溶液、较高的穿层高度、较小的进水浓度和较低的进水流速的条件下,突破时间均相对较长.

(2) TiO_2 @酵母复合微球在固定床中对阴离子型 FWA-VBL 的吸附均符合 BDST、Thomas 和 Yoon-Nelson 模型,相关系数 R^2 均在 0.980 以上. 根据模型计算得出的参数为固定床的设计应用提供了理论基础.

(3) TiO_2 @酵母复合微球在固定床中的吸附完成后,经过原位再生的方法将其吸附在微球表面的染料降解使得其可以重复再利用. TiO_2 @酵母复合微球可以重复利用至少 4 次并仍具有较好的吸附效果.

参考文献:

- [1] 李江颂,王健行,李日强,等. 荧光增白剂生产废水不同预处理方法的比较[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(11): 1459-1465.
- [2] 王健行,李日强. 荧光增白剂生产废水的处理[J]. 水处理技术, 2009, **35**(11): 99-103.
- [3] 陈灿,王建龙. 酿酒酵母吸附 Pb(II) 的表面特性研究[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(8): 1587-1593.
- [4] Aksu Z. Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Process Biochemistry, 2003, **38**(10): 1437-1444.
- [5] Bai B, Quici N, Li Z Y, et al. Novel one step fabrication of raspberry-like TiO_2 @yeast hybrid microspheres via electrostatic-interaction-driven self-assembled heterocoagulation for environmental applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **170**(2-3): 451-456.
- [6] Chen L, Bai B. Equilibrium, kinetic, thermodynamic, and in situ regeneration studies about methylene blue adsorption by the raspberry-like TiO_2 @yeast microspheres [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, **52**(44): 15568-15577.
- [7] 吴菲,秦昉,白波. TiO_2 @酵母菌复合催化剂对刚果红的吸附特性研究[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(4): 925-930.
- [8] Maji S K, Pal A, Pal T, et al. Modeling and fixed bed column adsorption of As(III) on laterite soil [J]. Separation and Purification Technology, 2007, **56**(3): 284-290.
- [9] Chern J M, Chien Y W. Competitive adsorption of benzoic acid and *p*-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves [J]. Water Research, 2003, **37**(10): 2347-2356.
- [10] Mercier-Bonin M, Ouazzani K, Schmitz P, et al. Study of bioadhesion on a flat plate with a yeast/glass model system [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **271**(2): 342-350.
- [11] Barakat M A. Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO_2 -solution interface [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **291**(2): 345-352.
- [12] Wang J L, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future [J]. Biotechnology Advances, 2009, **27**(2): 195-226.
- [13] Lin S H, Juang R S, Wang Y H. Adsorption of acid dye from water onto pristine and acid-activated clays in fixed beds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **113**(1-3): 195-200.
- [14] Mulgundmath V P, Jones R A, Tezel F H, et al. Fixed bed adsorption for the removal of carbon dioxide from nitrogen: breakthrough behaviour and modelling for heat and mass transfer [J]. Separation and Purification Technology, 2012, **85**: 17-27.
- [15] Ko D C K, Porter J F, McKay G. Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char [J]. Chemical Engineering Science, 2000, **55**(23): 5819-5829.
- [16] Taty-Costodes V C, Fauduet H, Porte C, et al. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: adsorption on a fixed-bed column [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, **123**(1-3): 135-144.
- [17] Kumar P A, Chakraborty S. Fixed-bed column study for hexavalent chromium removal and recovery by short-chain polyaniline synthesized on jute fiber [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **162**(2-3): 1086-1098.
- [18] Aksu Z, Gönen F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves [J]. Process Biochemistry, 2004, **39**(5): 599-613.
- [19] Thomas H C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system [J]. Journal of the American Chemical Society, 1944, **66**(10): 1466-1664.
- [20] Tor A, Danaoglu N, Arslan G, et al. Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**(1): 271-278.
- [21] Han R P, Zou L N, Zhao X, et al. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper (II) from solution in fixed bed column [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **149**(1-3): 123-131.
- [22] Yoon Y H, Nelson J H. Application of gas adsorption kinetics. Part I. a theoretical model for respirator cartridge service life [J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1984, **45**(8): 509-516.
- [23] Han R P, Ding D D, Xu Y F, et al. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode [J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(8): 2938-2946.
- [24] Han R P, Wang Y, Zhao X, et al. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves [J]. Desalination, 2009, **245**(1-3): 284-297.
- [25] Konstantinou I K, Albanis T A. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, **49**(1): 1-14.
- [26] Kyzas G Z. Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions [J]. Materials, 2012, **5**(10): 1826-1840.

CONTENTS

Size Distribution Characteristics of Particulate Mercury on Haze and Non-haze Days	ZHU Qiong-yu, CHENG Jin-ping, WEI Yu-qing, <i>et al.</i> (373)
Impact of Atmospheric Pollutants Transport Pathways on Aerosol Optical Properties at Shangdianzi Background Station	PU Wei-wei, SHI Xue-feng, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (379)
Chemical Characteristics of 3-year Atmospheric Precipitation in Summer, Taiyuan	GUO Xiao-fang, CUI Yang, WANG Kai-yang, <i>et al.</i> (388)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Taiyuan	LIU Shan, PENG Lin, WEN Yan-ping, <i>et al.</i> (396)
Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Atmospheric Particulates in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China	LI Qiu-xu, HE Chang, MA Zhao-hui, <i>et al.</i> (402)
Particulate Matter Adsorption Capacity of 10 Evergreen Species in Beijing	WANG Bing, ZHANG Wei-kang, NIU Xiang, <i>et al.</i> (408)
Carbon Sources Metabolic Characteristics of Airborne Microbial Communities in Constructed Wetlands	SONG Zhi-wen, WANG Lin, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (415)
Spatial Distribution Characteristics of the Physical and Chemical Properties of Water in the Kunes River After the Supply of Snowmelt During Spring	LIU Xiang, GUO Ling-peng, ZHANG Fei-yun, <i>et al.</i> (421)
Composition Characteristics and Source Analysis of Major Ions in Four Small Lake-watersheds on the Tibetan Plateau, China	LI He, LI Jun, LIU Xiao-long, <i>et al.</i> (430)
Seasonal Stratification and Eutrophication Characteristics of a Deep Reservoir, Longtan Reservoir in Subtropical Area of China	ZHANG Lei, LI Qiu-hua, HUANG Guo-jia, <i>et al.</i> (438)
Phosphorus Fractions, Sorption Characteristics and Its Release in the Sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China	JIN Xiao-dan, WU Hao, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> (448)
Spatial-Temporal Distributions of Dissolved Inorganic Carbon and Its Affecting Factors in the Yellow River Estuary	GUO Xing-sen, LÜ Ying-chun, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (457)
Distributions of Phosphorus Fractions in Suspended Sediments and Surface Sediments of Tiaoxi Mainstreams and Cause Analysis	CHEN Hai-long, YUAN Xu-yin, WANG Huan, <i>et al.</i> (464)
Characteristics of Nitrogen Pollution and the Potential Mineralization in Surface Sediments of Dianchi Lake	MENG Ya-yuan, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (471)
Influence of Transient Storage on Solute Transport and the Parameter Sensitivity Analysis in a Suburban Drainage Ditch	LI Ru-zhong, QIAN Jing, DONG Yu-hong, <i>et al.</i> (481)
Sources, Pollution Statue and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Aibi Lake, Northwest China	ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwaili, JIANG Feng-qing (490)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments in Suburban Outfall of Industrial Oasis Region	ZANG Fei, WANG Sheng-li, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (497)
Assessment of Sources, Spatial Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in Soils in a Typical Industry-based City of Shandong Province, Eastern China	DAI Bin, LÜ Jian-shu, ZHAN Jin-cheng, <i>et al.</i> (507)
Removal of Triclosan with the Method of UV/ClO ₂ and Its Degradation Products	LI Yu-ying, HE Wen-long, LI Qing-song, <i>et al.</i> (516)
Mechanism of Groundwater As(V) Removal with Ferric Flocculation and Direct Filtration	KANG Ying, DUAN Jin-ming, JING Chuan-yong (523)
Preparation of Nano Zero-valent Iron/ <i>Sargassum horneri</i> Based Activated Carbon for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution	ZENG Gan-ming, WU Xiao, ZHENG Lin, <i>et al.</i> (530)
Adsorption of Cr(VI) on Magnetic Graphene from Aqueous Solution	LIU Wei, YANG Qi, LI Bo, <i>et al.</i> (537)
Adsorption of the TiO ₂ @Yeast Composite Microspheres for Adsorbing Fluorescent Whitening Agent-VBL in Fixed Bed	WU Fei, ZHANG Kai-qiang, BAI Bo, <i>et al.</i> (545)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of MnO ₂ /CFP Composite Electrode	LIU Fang-yuan, HU Cheng-zhi, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (552)
Preparation of Weak Light Driven TiO ₂ Multi Composite Photocatalysts via Adsorption Phase Synthesis	WANG Ting, ZHU Yi-chen, SUN Zhi-xuan, <i>et al.</i> (559)
Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A in Water by Fe Doped-TiO ₂ Nanotube Arrays Under Simulated Solar Light Irradiation	XIANG Guo-liang, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i> (568)
Oxidation of Cationic Red 3R in Water with H ₂ O ₂ Catalyzed by Mineral Loaded with Fe/Co	MA Nan, LIU Hua-bo, XIE Xin-yuan (576)
Characteristics of Acid Red 3R Wastewater Treatment by Ozone Microbubbles	ZHANG Jing, DU Ya-wei, LIU Xiao-jing, <i>et al.</i> (584)
Effects of Carbon Sources, Temperature and Electron Acceptors on Biological Phosphorus Removal	HAN Yun, XU Song, DONG Tao, <i>et al.</i> (590)
Startup, Stable Operation and Process Failure of EBPR System Under the Low Temperature and Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (597)
Effects of Dissolved Oxygen in the Oxidative Parts of A/O Reactor on Degradation of Organic Pollutants and Analysis of Microbial Community for Treating Petrochemical Wastewater	DING Peng-yuan, CHU Li-bing, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (604)
Isolation of Filamentous Fungi Capable of Enhancing Sludge Dewaterability and Study of Mechanisms Responsible for the Sludge Dewaterability Enhancement	ZHOU Yu-jun, FU Hao-yi, FAN Xian-feng, <i>et al.</i> (612)
Impacts of Alkaline Thermal Treatment on Characteristics of Sludge from Sewage Treatment Plant	YANG Shi-dong, CHEN Xia, LIU Cao, <i>et al.</i> (619)
Responses of Ecosystem Carbon Budget to Increasing Nitrogen Deposition in Differently Degraded <i>Leymus chinensis</i> Steppes in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (625)
Impacts of Elevated Ozone Concentration on N ₂ O Emission from Arid Farmland	WU Yang-zhou, HU Zheng-hua, LI Cen-zi, <i>et al.</i> (636)
Multi-Year Measurement of Soil Respiration Components in a Subtropical Secondary Forest	LIU Yi-fan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (644)
Spatial Variability of Soil Nitrogen and Related Affecting Factors at a County Scale in Hilly Area of Mid-Sichuan Basin	LUO You-lin, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (652)
Effects of Land Use Change on Soil Active Organic Carbon in Deep Soils in Hilly Loess Plateau Region of Northwest China	ZHANG Shuai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (661)
Carbon Source Metabolic Diversity of Soil Microbial Community Under Different Climate Types in the Area Affected by Wenchuan Earthquake	ZHANG Guang-shuai, LIN Yong-ming, MA Rui-feng, <i>et al.</i> (669)
Optimization of Electrode Configuration in Soil Electrokinetic Remediation	LIU Fang, FU Rong-bing, XU Zhen (678)
Distribution and Health Risk of HCHs and DDTs in a Contaminated Site with Excavation	ZHANG Shi-lei, XUE Nan-dong, YANG Bing, <i>et al.</i> (686)
Transformation and Mobility of Arsenic in the Rhizosphere and Non-Rhizosphere Soils at Different Growth Stages of Rice	YANG Wen-tao, WANG Ying-jie, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (694)
Extraction of Plant Root Apoplast Solution; A Case Study with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	ZHU Man-dang, DU Jiang-xue, YUE Le, <i>et al.</i> (700)
Mechanism of Manganese Binding to Leaf Cell Wall of <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LIU Cui-ying, LI Ping, <i>et al.</i> (706)
Degradation Characteristics of Naphthalene with a <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain Isolated from Soil Contaminated by Diesel	LIU Wen-chao, WU Bin-bin, LI Xiao-sen, <i>et al.</i> (712)
Toxic Effects of CdSe/ZnS QDs to Zebrafish Embryos	CHEN Mu-fei, HUANG Cheng-zhi, PU De-yong, <i>et al.</i> (719)
Physiological Response of <i>Neocaridina denticulata</i> to the Toxicity of Cu ²⁺ and Chlorpyrifos	LI Dian-bao, ZHANG Wei, WANG Li-qing, <i>et al.</i> (727)
Determination of Anilines in Environmental Water Samples by Simultaneous Derivatization and Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction Combined with Gas Chromatography-Flame Ionization Detectors	TIAN Li-xun, DAI Zhi-xi, WANG Guo-dong, <i>et al.</i> (736)
Adsorption of Calcium Ion from Aqueous Solution Using Na ⁺ -Conditioned Clinoptilolite for Hot-Water Softening	ZHANG Shuo, WANG Dong, CHEN Yuan-chao, <i>et al.</i> (744)
Construction and Application of Economy-Pollution-Environment Three-Dimensional Evaluation Model for District	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ni (751)

《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)

2015年2月15日 第36卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 2 Feb. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行