

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第3期

Vol.36 No.3

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

重庆市 PM _{2.5} 浓度空间分异模拟及影响因子	吴健生, 廖星, 彭建, 黄秀兰 (759)
2012 ~ 2013 年间北京市 PM _{2.5} 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析	杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 陈圆圆, 周健楠, 梁云平 (768)
南京地区大气 PM _{1.1} 中 OC、EC 特征及来源解析	姜文娟, 郭照冰, 刘凤玲, 芮茂凌, 石磊, 曾钢, 郭子研 (774)
太原市大气 PM _{2.5} 中碳质组成及变化特征	张桂香, 闫雨龙, 郭利利, 何秋生, 陈来国 (780)
朔州市市区 PM _{2.5} 中元素碳、有机碳的分布特征	刘凤娟, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 刘效峰, 李丽娟, 刘欣 (787)
中国 2013 年 1 月 PM _{2.5} 重污染过程卫星反演研究	薛文博, 武卫玲, 付飞, 王金南, 韩宝平, 雷宇 (794)
高空偏北风背景下北京地区高污染形成的环境气象机制研究	廖晓农, 孙兆彬, 唐宜西, 蒲维维, 李梓铭, 卢冰 (801)
重庆缙云山降水中不同形态汞的含量及其沉降量	覃蔡清, 王永敏, 彭玉龙, 王定勇 (809)
海南五指山大气气态总汞含量变化特征	雷育涛, 刘明, 陈来国, 谢东海, 林道征, 赵明江, 张毅强, 孙家仁 (817)
树叶烟尘中的有机碳和元素碳	陈惠雨, 刘刚, 徐慧, 李久海, 吴丹 (824)
介质阻挡放电对氯苯的降解特性及其产物分析	姜理英, 曹书岭, 朱润晔, 陈建孟, 苏飞 (831)
长江口及浙江近岸海域表层沉积物中多环芳烃分布、来源与风险评价	母清林, 方杰, 邵君波, 张庆红, 王晓华, 黄备 (839)
河流沉积物对典型 PPCPs 的吸附特性及其影响因素	王凯, 李侃竹, 周亦圆, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (847)
岩溶地下河表层沉积物多环芳烃的污染及生态风险研究	蓝家程, 孙玉川, 师阳, 梁作兵 (855)
岩溶地下河系统多介质中多环芳烃污染特征及来源解析	卢丽, 王喆, 裴建国 (862)
两江交汇处水体溶解性有机质的吸收和荧光光谱特征: 以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江为例	闫金龙, 江韬, 高洁, 魏世强, 卢松, 刘江 (869)
三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外-可见及荧光特征	王齐磊, 江韬, 赵铮, 木志坚, 魏世强, 闫金龙, 梁俭 (879)
夏、冬季降雨中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析	梁俭, 江韬, 魏世强, 卢松, 闫金龙, 王齐磊, 高洁 (888)
南水北调丹江口水库原水有机物分子组成规律及其强化混凝处理的效能对比	程拓, 徐斌, 朱贺振, 夏圣骥, 楚文海, 胡广新 (898)
夏季大辽河河口区水体反硝化及其影响因素	杨丽标, 雷坤, 孟伟 (905)
太湖入湖河流溶解性有机碳来源及碳水化合物生物可利用性	叶琳琳, 吴晓东, 孔繁翔, 刘波, 闫德智 (914)
汉丰湖夏季浮游植物群落与环境因子的典范对应分析	王宇飞, 赵秀兰, 何丙辉, 黄琪 (922)
三峡蓄水期间汉丰湖消落区营养状态时间变化	黄祺, 何丙辉, 赵秀兰, 王宇飞 (928)
太湖水华期营养盐空间分异特征与赋存量估算	金颖薇, 朱广伟, 许海, 朱梦圆 (936)
贝江浮游藻类群落特征及富营养化风险分析	苟婷, 马千里, 许振成, 王丽, 李杰, 赵学敏 (946)
物理和摇蚊幼虫组合扰动对内源磷再生和形态转化的协同作用	史晓丹, 李大鹏, 王忍, 黄勇 (955)
磷限制下光照和温度对水华鱼腥藻生长动力学的影响	殷志坤, 李哲, 王胜, 郭劲松, 肖艳, 刘静, 张萍 (963)
矿物基多孔颗粒材料净化石英纯化废水研究	王恩文, 雷绍民, 张世春, 黄腾 (969)
PAA 改性纳米铁强化还原降解水中亚甲基蓝	和婧, 王向宇, 王培, 刘坤乾 (980)
微球负载双核锰配合物作为新型非均相 CWPO 催化剂对活性蓝 P-3R 的脱色应用	宋敏, 张琳萍, 钟毅, 徐红, 毛志平 (989)
生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究	汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 施瑛, 郑冠宇, 周立祥 (995)
污泥厌氧产酸发酵液作碳源强化污水脱氮除磷中试研究	罗哲, 周光杰, 刘宏波, 聂新宇, 陈宇, 翟丽琴, 刘和 (1000)
高含固污泥水热预处理中碳、氮、磷、硫转化规律	卓杨, 韩芸, 程瑶, 彭党聪, 李玉友 (1006)
MBR 与 SMBR 脱氮除磷特性及膜污染控制	郭小马, 赵焱, 王开演, 赵阳国 (1013)
基质 COD 浓度对单室微生物电解池产甲烷的影响	滕文凯, 刘广立, 骆海萍, 张仁铎, 符诗雨 (1021)
天然沸石中离子交换平衡的离子特异性研究	何云华, 李航, 刘新敏, 熊海灵 (1027)
开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价	李一蒙, 马建华, 刘德新, 孙艳丽, 陈彦芳 (1037)
不同种植模式对土壤团聚体及有机碳组分的影响	邱晓蕾, 宗良纲, 刘一凡, 杜霞飞, 罗敏, 汪润池 (1045)
种植花椒对喀斯特石漠化地区土壤有机碳矿化及活性有机碳的影响	张文娟, 廖洪凯, 龙健, 李娟, 刘灵飞 (1053)
江西铜矿及冶炼厂周边土壤和农作物稀土元素含量与评价	金姝兰, 黄益宗, 王斐, 徐峰, 王小玲, 高柱, 胡莹, 乔敏, 李季, 向猛 (1060)
镉与 S-异丙甲草胺对斜生栅藻的联合毒性作用	章小强, 胡晓娜, 陈彩东, 刘惠君 (1069)
高寒灌丛退化演替过程对生态系统呼吸温度敏感性的影响	李东, 罗旭鹏, 曹广民, 吴琴, 胡启武, 卓玛措, 李惠梅 (1075)
黄土高原纸坊沟流域不同植物叶片及枯落物的生态化学计量学特征研究	李鑫, 曾全超, 安韶山, 董扬红, 李娅芸 (1084)
单斜相纳米氧化钴基低温 SCR 催化剂脱硝机制研究	叶飞, 刘荣, 管昊, 贡湘君, 季凌晨 (1092)
不同有机物料中的磷形态特征研究	邓佳, 胡梦坤, 赵秀兰, 倪九派, 谢德体 (1098)
北京电动出租车与燃油出租车生命周期环境影响比较研究	施晓清, 孙赵鑫, 李笑诺, 李金香, 杨建新 (1105)
燃煤电厂排放细颗粒物的水溶性无机离子特征综述	段雷, 马子轸, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥 (1117)
菌根真菌金属耐性机制研究进展	陈保冬, 孙玉青, 张莘, 伍松林 (1123)
亚硝酸盐型甲烷厌氧氧化微生物特性研究进展	沈李东 (1133)
《环境科学》征订启事 (830) 《环境科学》征稿简则 (846) 信息 (838, 861, 913, 935)	

河流沉积物对典型 PPCPs 的吸附特性及其影响因素

王凯¹, 李侃竹¹, 周亦圆¹, 刘振鸿^{1,2}, 薛罡^{1,2}, 高品^{1,2*}

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620; 2. 国家环境保护纺织工业污染防治工程技术中心, 上海 201620)

摘要: 采用批平衡实验方法, 研究了黄浦江沉积物对环丙沙星(CIP)、四环素(TC)、磺胺甲噁唑(SMX)和三氯生(TCS)的吸附特性, 探讨了吸附时间、初始浓度、溶液 pH 值和温度等因素对吸附过程的影响。结果表明, CIP、TC、SMX 和 TCS 在沉积物中的吸附过程均呈现先快速后缓慢的变化趋势, 等温吸附平衡时间约为 4 h。溶液 pH 值对 CIP、TC 和 TCS 的吸附过程具有显著影响, 但对 SMX 的吸附影响较小。目标 PPCPs 吸附过程符合准二级反应动力学方程, 吸附常数为 $4.89 \times 10^{-3} \sim 1.96 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$ 。吸附等温线能较好地符合 Freundlich 方程和线性方程, 高温不利于 CIP 和 TCS 吸附, 而利于 TC 和 SMX 吸附。沉积物对 CIP、TC 和 TCS 的吸附能力较强, 但对 SMX 吸附效果较差, 当初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 沉积物对 CIP、TC、SMX 和 TCS 的平衡吸附量分别可达 702.8、733.1、54.7 和 695.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

关键词: 沉积物; PPCPs; 吸附特性; 影响因素; 吸附等温线

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)03-0847-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.03.013

Adsorption Characteristics of Typical PPCPs onto River Sediments and Its Influencing Factors

WANG Kai¹, LI Kan-zhu¹, ZHOU Yi-yuan¹, LIU Zhen-hong^{1,2}, XUE Gang^{1,2}, GAO Pin^{1,2*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Environmental Protection Engineering Center for Pollution Treatment and Control in Textile Industry, Shanghai 201620, China)

Abstract: A batch equilibrium method was used to investigate the adsorption characteristics of ciprofloxacin (CIP), tetracycline (TC), sulfamethoxazole (SMX) and triclosan (TCS) onto Huangpu River sediments. Effects of adsorption time, initial concentration, solution pH and temperature on the adsorption process were studied. The results showed that the adsorption process of these PPCPs onto sediments was a two-step process; a rapid adsorption followed by a slow balance. The equilibrium time was about 4 h. The pH value had a significant effect on the adsorption of CIP, TC and TCS, whereas the effect on SMX adsorption was negligible. The kinetic results indicated that the adsorption processes followed the pseudo-second-order model, with adsorption rate in the range of $4.89 \times 10^{-3} \sim 1.96 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$. Adsorption isotherms were well described by the Freundlich and linear equations. As temperature increased, the amount of SMX and TC adsorbed increased, whereas CIP and TCS decreased. CIP, TC and TCS had a strong tendency to adsorb onto sediments, while the adsorption of SMX was unfavorable. When the initial concentration of PPCPs was $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the equilibrium adsorption capacities of CIP, TC, SMX and TCS reached 702.8, 733.1, 54.7 and 695.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively.

Key words: sediment; PPCPs; adsorption characteristic; influencing factor; adsorption isotherm

目前, 环境水体中微量药品及个人护理用品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 对生态安全和人体健康所产生的潜在危害影响已成为环境领域的研究热点之一^[1-4]。其中, 抗生素是一类被广泛用于抑制细菌生长或杀灭细菌的药物, 据报道, 美国每年抗生素平均使用量约为 11 000 t^[5], 欧盟每年也达 5 000 t^[6]。我国是抗生素生产和使用大国, 同时也是世界上滥用问题最为严重的国家之一^[7,8]。有研究表明^[9], 绝大多数抗生素药物进入生物体内后只能被部分代谢吸收, 未被吸收的及其代谢产物最终都被排入污水处理厂进行处理, 但总体去除率较低。抗生素类个人护理用品也可通过人体使用后的排泄物等进入自然环境, 这些微污染物通过多种途径不断进入生态环境, 造成环境污染,

已引起人们的广泛关注。

近年来, 多种 PPCPs 在环境水体、土壤等介质中被频繁检出^[10,11]。Jiang 等^[12] 在上海黄浦江上游水体中检出多种抗生素药物, 浓度范围在数十到数百 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。笔者课题组前期也在黄浦江中检出氟喹诺酮类抗生素、四环素类抗生素、磺胺类抗生素和三氯生等 PPCPs。因此, 本研究选取具有代表性的环丙沙星 (CIP)、四环素 (TC)、磺胺甲噁唑

收稿日期: 2014-07-04; 修订日期: 2014-10-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51208086, 51178093); 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20120075110012); 上海市浦江人才计划项目 (13PJ1400100); 中央高校基本科研业务费专项 (14D111312); 东华大学“励志计划”项目 (14D211301)

作者简介: 王凯 (1990 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: wk_369133381@126.com

* 通讯联系人, E-mail: pingao@dhu.edu.cn

(SMX)等抗生素药物以及三氯生(TCS)等个人护理品,以黄浦江沉积物为吸附介质,探讨其对抗生素药物 CIP、TC 和 SMX,以及抗菌剂 TCS 的吸附特性及其影响因素,以期掌握典型 PPCPs 在河流沉积物中的迁移和吸附过程提供理论依据,同时也为 PPCPs 污染的环境风险评价和治理提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 分析仪器与实验药品

分析仪器:Ultimate 3000 型高效液相色谱仪(HPLC, Thermo Scientific)、Delta 320 型 pH 计(Mettler Toledo)、0.22 μm 亲水 PTFE 针式滤器、Easypure II 超纯水仪(Thermo Scientific)、KQ-600DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、QB-228 型旋转培养仪(江苏海门其林贝尔仪器制造有限公司)、D-37520 型离心机(Thermo

Scientific)。

实验药品:本研究所选取的目标 PPCPs 包括 CIP(纯度为 98%)、SMX(纯度为 99%)、TC(纯度为 99%)和 TCS(纯度为 99.5%)。甲醇和乙腈均为色谱纯,购自美国 Honeywell Burdick & Jackson 公司;磷酸为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

标准储备液的制备:分别称取一定量的标准品,使用甲醇溶解配成浓度为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准储备液,于 -20°C 下保存待用。

标准使用液的制备:取一定体积标准储备液于 50 mL 容量瓶中,使用浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 超纯水定容,加入 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3 ,以抑制微生物降解作用影响。

沉积物样品:采集于黄浦江斜塘桥段沉积物。取一定量进行冷冻干燥,然后过 100 目筛备用。斜塘桥断沉积物理化性质见表 1。

表 1 沉积物理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of the tested sediments

土壤类型	pH	有机质 $/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	阳离子交换量 $/\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	颗粒组成/%		
				黏粒 ($<0.002\text{ mm}$)	粉粒 ($0.002\sim0.05\text{ mm}$)	砂粒 ($>0.05\text{ mm}$)
河流沉积物	6.92	14.12	12.41	16	59	25

1.2 目标 PPCPs 检测方法的建立

目标 PPCPs 采用 HPLC 检测,色谱分离条件如下:Eclipse XDB-C18 色谱分离柱($150\text{ mm}\times4.6\text{ mm}\times5\text{ }\mu\text{m}$),检测波长:280 nm,柱温: 25°C ,进样量:20 μL ,流速: $0.6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,流动相 A 为超纯水(使用磷酸调节 $\text{pH}=3$),流动相 B 为 100% 乙腈。采用梯度洗脱模式:0~7 min,流动相 B 从 20% 线性升至 45%;7~12 min,流动相 B 从 45% 线性升至 65%;12~12.1 min,流动相 B 升至 91%;12.1~17 min,流动相 B 从 91% 线性升至 95%;17~18 min 回至初始状态。在此检测条件下,10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合 PPCPs 标准溶液的液相图谱见图 1 所示,CIP、TC、SMX 和 TCS 的保留时间分别为:3.486、4.502、8.326 和 16.982 min,检出限分别为 32.1、128.5、46.7 和 91.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3 实验方法

参照 OECD Guideline 106^[13] 批平衡方法,分别考察吸附时间、初始浓度、溶液 pH 值和颗粒粒径对目标 PPCPs 在河流沉积物中的吸附特性影响。使用前,沉积物样品在 121°C 条件下灭菌 20 min,以消除微生物降解的影响。实验以未投加目标 PPCPs 的沉积物样品作为空白对照,同时以只投加目标 PPCPs 而无沉

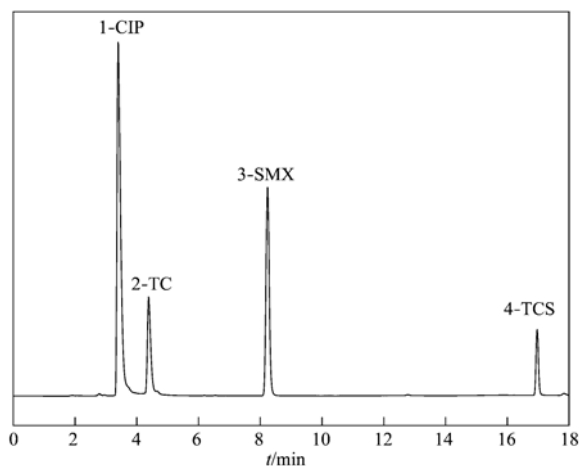


图 1 目标 PPCPs 的液相图谱

Fig. 1 Chromatograms of the target PPCPs

积物的样品作为对照,以确定目标 PPCPs 在实验过程中的降解情况和容器对其的吸附影响。

1.3.1 吸附动力学

称取沉积物样品 $0.2000\text{ g}\pm0.0001\text{ g}$ 置于 50 mL 聚丙烯管中,加入 15 mL 初始浓度均为 2、5 或 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的目标 PPCPs 混合标准液,溶液与沉积物质量比为 75:1,在 25°C 条件下恒温振荡,速率为 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,分别于 1 min、3 min、5 min、15 min、30

min、1 h、2 h、4 h、6 h 和 8 h 进行取样,在 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 10 min,取上清液经 0.22 μm 滤膜过滤后进行 HPLC 检测. 每次实验做 3 个平行样.

沉积物对目标 PPCPs 的吸附量可由下式计算:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{W} \quad (1)$$

式中, q_t 为目标 PPCPs 的吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), c_0 为目标 PPCPs 的初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); c_t 为在任意时间 t 时上清液中目标 PPCPs 的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液体积 (L); W 为沉积物质量 (g).

1.3.2 吸附等温线

配置目标 PPCPs 标准溶液初始浓度分别为 4.0、6.0、8.0、10.0、12.0、16.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附温度分别控制在 10、20 和 30 $^{\circ}\text{C}$, 振荡吸附 4 h. 样品经离心过滤后, 用 HPLC 测定滤液 PPCPs 的浓度.

1.3.3 溶液 pH 对吸附效果的影响

配置目标 PPCPs 标准溶液初始浓度为 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 使用浓度分别为 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和氢氧化钠溶液调节沉积物悬浊液 pH 值为 3~11, 考察溶液 pH 对目标 PPCPs 吸附效果的影响.

2 结果与讨论

2.1 初始浓度对目标 PPCPs 吸附效果的影响

图 2 为吸附时间和目标 PPCPs 初始浓度对其吸附效果的变化影响. 从中可知, 沉积物对 CIP、TC、SMX 和 TCS 的吸附变化趋势基本一致, 吸附量在初始 30 min 内急剧增加, 而后慢慢趋于平衡. 吸附 4 h 后, 沉积物对目标 PPCPs 的吸附量可达平衡吸附量的 95% 以上. 与此同时, 目标 PPCPs 初始浓度对其吸附变化趋势基本没有影响, 当初始浓度分别为 2、5 和 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 沉积物对目标 PPCPs 的吸附量在初始 4 h 内均可达平衡吸附量的 90% 以上, 由此可知, 沉积物对目标 PPCPs 的吸附平衡时间为 4 h. 当初始浓度为 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 沉积物对 CIP、TC、SMX 和 TCS 的平衡吸附量分别可达 702.8、733.1、54.7 和 695.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

此外, 从图 2 分析发现, 沉积物对 CIP、TC 和 TCS 的吸附效果很好, 平均吸附去除率分别可达 93.6%、97.7% 和 92.6%, 而对 SMX 的吸附效果较差, 平均吸附去除率仅为 7.1%.

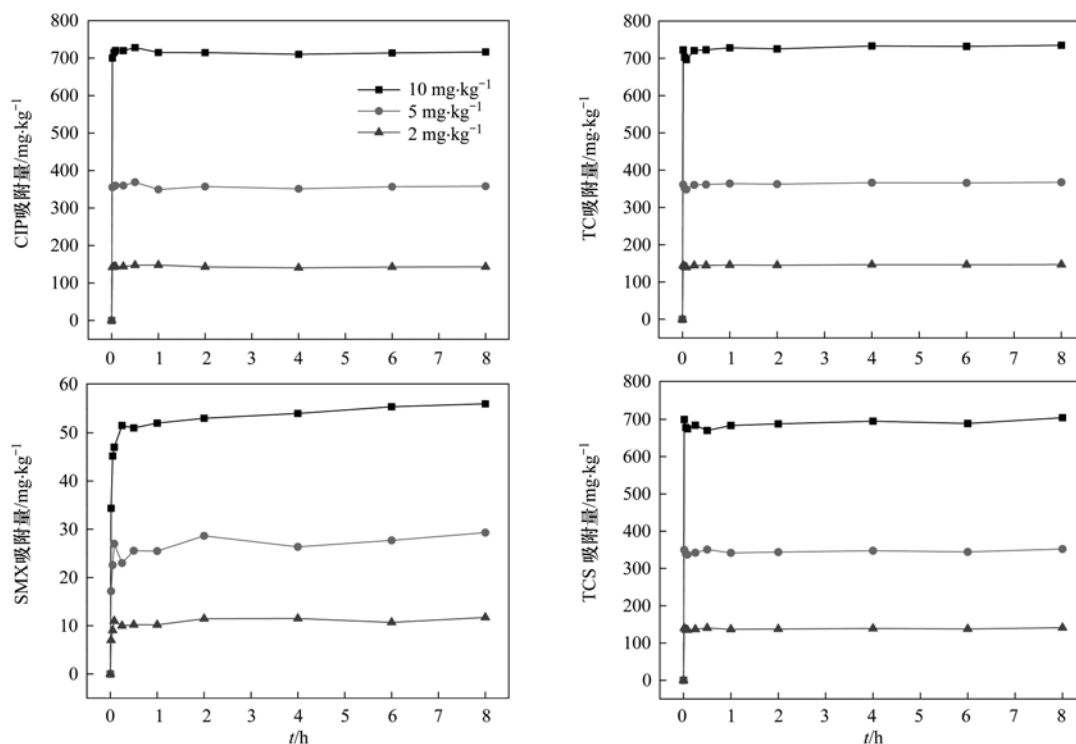


图 2 沉积物对目标 PPCPs 的吸附平衡曲线

Fig. 2 Equilibrium curves for adsorption of the target PPCPs onto sediments

2.2 吸附动力学分析

吸附动力学可以明确吸附类型及其影响因素, 分别采用准一级动力学和准二级动力学模型对吸附

实验结果进行拟合分析, 讨论沉积物对目标 PPCPs 的吸附动力学过程.

准一级动力学方程线性形式可表示为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2}$$

准二级动力学方程线性形式可表示为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

式中, q_t ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 为任意 t 时刻沉积物对目标 PPCPs 的吸附量; k_1 (min^{-1}) 为准一级吸附速率常数, k_2 [$\text{kg}\cdot(\text{min}\cdot\text{mg})^{-1}$] 为准二级吸附速率常数.

由表 2 可知, 在目标 PPCPs 初始浓度为 10

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 沉积物对其吸附动力学更符合准二级动力学模型 ($R^2 > 0.99$), 即吸附速率与目标 PPCPs 浓度的平方成正比^[14], 此时 CIP、TC、SMX 和 TCS 的计算平衡吸附量分别为 714.3、724.8、57.1 和 666.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与实测值非常接近 (分别为 702.8、733.1、54.7 和 695.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), 相对偏差均低于 4.4%. 由此可见, 沉积物对 TC 的吸附作用最强, 而对 SMX 的吸附作用最弱.

表 2 准一级和准二级动力学模型参数

Table 2 Parameters of Pseudo first-order and Pseudo second-order kinetic models

PPCPs	准一级动力学			准二级动力学		
	$q_e/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	$q_e/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$k_2/\text{kg}\cdot(\text{min}\cdot\text{mg})^{-1}$	R^2
CIP	39.25	0.026 8	0.765 1	714.3	0.004 89	1.000
TC	24.92	0.014 4	0.553 6	724.8	0.019 60	1.000
SMX	17.08	0.024 4	0.907 7	57.1	0.007 45	0.996
TCS	21.29	0.012 0	0.526 1	666.7	0.011 25	1.000

河流沉积物对 PPCPs 的吸附过程受到液膜扩散、颗粒扩散和吸附反应 3 个步骤速率的影响, 其中速率最慢的一步是整个吸附过程的控制步骤^[15].

液膜扩散控制方程为:

$$-\ln(1 - q_t/q_e) = k_f t \tag{4}$$

颗粒扩散控制方程为:

$$1 - 3(1 - q_t/q_e)^{2/3} + 2(1 - q_t/q_e) = k_p t \tag{5}$$

吸附反应控制方程为:

$$1 - (1 - q_t/q_e)^{1/3} = k_c t \tag{6}$$

式中, k_f 、 k_c 、 k_p 分别为液膜扩散、颗粒扩散和吸附反应的速率常数.

尽管颗粒内扩散模型 ($q_t = k_i t^{1/2} + I$, 其中 k_i 为颗粒内扩散速率常数) 被广泛地应用于了解吸附作用所涉及的某些机制和限制因素, 但全面分析影响吸附过程的 3 个步骤可能会对控制吸附反应过程的因素有更加深入的认识. 对初始浓度 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PPCPs 混合标液的吸附速率控制步骤的拟合结果如表 3 所示.

表 3 河流沉积物吸附 PPCPs 的速率控制步骤

Table 3 Three rate-controlling steps for the adsorption of the target PPCPs onto sediments

PPCPs	液膜扩散		颗粒扩散		吸附反应	
	$k_f \times 10^{-3}/\text{min}^{-1}$	R^2	$k_p \times 10^{-3}/\text{min}^{-1}$	R^2	$k_c \times 10^{-3}/\text{min}^{-1}$	R^2
CIP	26.8	0.765 1	2.7	0.756 1	2.3	0.767 8
TC	14.4	0.553 6	1.6	0.530 2	1.3	0.541 4
SMX	24.4	0.907 7	4.7	0.875 9	3.4	0.868 9
TCS	12.0	0.526 1	1.3	0.463 7	1.1	0.486 5

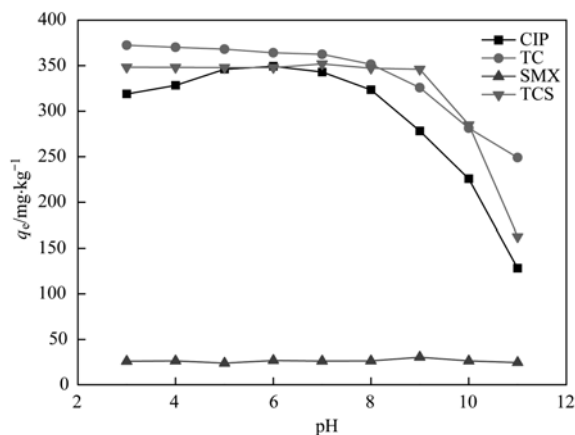
由表 3 可知, 4 种 PPCPs 的颗粒扩散和吸附反应速率均较为接近, 并都比液膜扩散速率小, 这说明河流沉积物对 PPCPs 的吸附反应速率控制步骤主要是颗粒扩散和吸附反应 2 个过程.

2.3 溶液 pH 值对目标 PPCPs 吸附效果的影响

一般情况下, 溶液 pH 值是影响吸附过程的一个非常重要的参数. 图 3 为溶液 pH 值对沉积物吸附目标 PPCPs 的作用影响.

由图 3 分析可知, 当溶液 pH 在 3 ~ 11 之间时, 沉积物对 CIP 的吸附量呈现先增大后减小的趋势, 当 pH = 6 时, 沉积物对 CIP 的平衡吸附量可达 349.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 崔皓等^[16]研究表明, 当 pH = 5 时,

潮土对 CIP 的吸附效果最好, 吸附量约为 240.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与本研究结果相似. CIP 在分子结构上含有一 NH_3 和一 COOH (pK_a 值分别为 6.2 和 8.8)^[17], 在不同溶液 pH 范围内, CIP 可以阳离子 (CIPH_2^+)、阴离子 (CIP^-) 和两性离子 (CIPH^+) 形式存在. 在酸性条件下, CIP 分子结构上的一 NH_3 可与 H^+ 结合, 主要以 CIPH_2^+ 形式存在, 有利于其与表面带有负电荷的沉积物之间发生吸附作用, 但过多的 H^+ 同时也会与其发生竞争吸附, 导致沉积物对 CIP 的吸附效果减弱^[18]. 当溶液 pH > 8.8 时, CIP 分子结构上的一 COOH 与 OH^- 结合, 主要以 CIP^- 和 CIPH^+ 形式存在, 由于静电斥力作用, 削弱了沉积物



初始浓度: 5 mg·L⁻¹

图3 溶液 pH 对目标 PPCPs 吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of pH on the adsorption of the target PPCPs onto sediments

对 CIP 的吸附作用,造成其吸附量的降低.由此推断,阳离子吸附可能是沉积物对 CIP 吸附的主要机制之一^[19].

TC 在分子结构上含有碱性的—NH₂ 和多个—OH,在不同的 pH 值条件下会发生质子化和去质子化反应(pK_a 值分别为 3.3、7.7 和 9.7).从图 3 可以看出,沉积物对 TC 的吸附能力在酸性条件下最好,最大平衡吸附量可达 372.0 mg·kg⁻¹,而在强碱条件下吸附能力明显减弱.事实上,当溶液 pH < 3.3 时,TC 主要以 TCH₃⁺ 形式存在,沉积物对 TC 的吸附主要为静电作用;当溶液 3.3 < pH < 7.7 时,TC 以 TCH₃⁺ 和 TCH₂⁺ 共存,沉积物对 TC 的吸附以静电和疏水作用为主;当溶液 pH > 7.7 时,TC 主要以 TCH⁺ 和 TC²⁺ 形式存在,此时由于静电斥力作用,沉积物对 TC 的吸附效果显著下降^[20].

TCS 是一种杀菌剂,在分子结构上含有一个—OH 和多个 Cl 基团(pK_a = 7.8)^[21],当溶液 pH > 7.8 时,TCS 主要以阴离子形式存在,因此表面带有负电荷的吸附剂对其吸附效果较差^[22].实验结果同样表明,沉积物对 TCS 的吸附效果在 pH = 7 时最好,平衡吸附量可达 347.9 mg·kg⁻¹,而当溶液 pH > 9 时,TCS 的吸附效果显著下降,在 pH = 11 时吸附量降至 162.6 mg·kg⁻¹.

相比疏水性较强的 CIP 和 TC,SMX 水溶性较好,在固相介质上的吸附系数较低,从图 3 分析发现,在相同溶液 pH 条件下,沉积物对 SMX 的吸附量要明显低于其它化合物,在 pH = 9 时吸附量最大(30.23 mg·kg⁻¹),表明弱碱环境对 SMX 的吸附具有一定促进作用,这与纪营雪等的研究结果是一致的^[23].

2.4 吸附等温线

4 种 PPCPs 在沉积物中的吸附等温线见图 4.通常情况下,液相吸附过程可通过多种吸附等温线方程进行分析描述,本研究对 4 种 PPCPs 的吸附等温线分别采用 Freundlich、Langmuir 和线性模型进行拟合,对应线性表达式如方程(7)、(8)和(9)所示.

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (7)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m c_e} \quad (8)$$

$$q_e = K_d \cdot c_e \quad (9)$$

式中, c_e (mg·L⁻¹) 为吸附平衡时溶液中目标 PPCPs 的浓度; K_L 为表征吸附表面强度的常数,其值与吸附键合能有关; q_m (mg·g⁻¹) 为单分子层饱和吸附量; K_f 和 $1/n$ 为与温度相关的常数, K_f 值越大,表明吸附容量越大, $1/n$ 反映吸附过程的非线性程度和吸附机制的差异,其值越大,表明沉积物对目标 PPCPs 的吸附能力越强,因此 $1/n$ 也可表征吸附亲和力和^[24].

采用上述 3 种吸附等温线模型对实验数据进行拟合,各拟合参数及相关系数见表 4 所示.结果显示,3 种方程拟合所得吸附等温线均表现出较好的相关性($0.875 \leq R^2 \leq 0.998$).对于 TC 和 TCS, Freundlich 方程拟合效果最好,表明沉积物对其吸附过程属于多分子层吸附^[25].相比而言,Langmuir 方程对 SMX 的吸附数据拟合效果最好,表明沉积物对 SMX 的吸附过程为相似外表面的单层吸附.由于 Freundlich 方程拟合所得的非线性因子 $1/n$ 值各不相同,因此不能采用 K_f 对不同 PPCPs 的吸附性能进行比较^[26],在此采用分配系数 K_d 分析评价沉积物对不同 PPCPs 吸附性能的差异.由表 4 数据可知,沉积物对目标 4 种 PPCPs 的吸附能力由大到小为 TC (776.8 L·kg⁻¹) > CIP (695.2 L·kg⁻¹) > TCS (651.1 L·kg⁻¹) > SMX (3.2 L·kg⁻¹),表明沉积物对 TC 的吸附能力最强,而对 SMX 的吸附能力最弱.与此同时,CIP 和 TCS 的平衡吸附量随温度的升高而呈现降低的趋势,表明低温有利于吸附的进行,而 TC 和 SMX 则相反,温度升高更有利于沉积物对其的吸附.

2.5 吸附热力学

$$K_{oc} = K_d \times 100OC(\%) \quad (10)$$

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_{oc} \quad (11)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T \cdot \Delta S^\theta \quad (12)$$

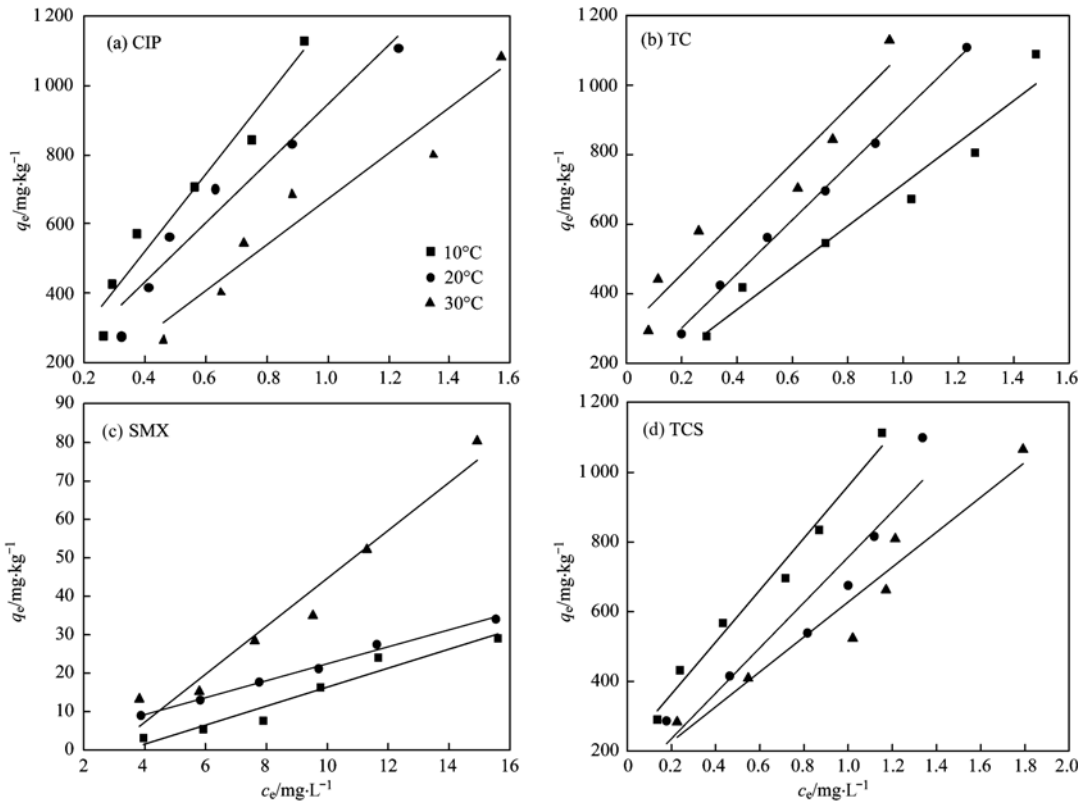


图 4 目标 PPCPs 的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of the target PPCPs onto sediments

表 4 吸附等温线拟合参数¹⁾

Table 4 Fitting parameters of the adsorption isotherms									
PPCPs	温度/℃	Freundlich			Langmuir			线性方程	
		lgK _f	1/n	R ²	K _L	q _m /mg·kg ⁻¹	R ²	lgK _d	R ²
CIP	10	3.002	0.923	0.923	2.052	698.13	0.875	2.910	0.955
	20	2.945	0.966	0.942	1.802	630.20	0.933	2.842	0.958
	30	2.825	1.060	0.941	1.670	583.33	0.930	2.747	0.948
TC	10	2.858	0.741	0.997	1.556	711.2	0.977	2.778	0.957
	20	2.963	0.728	0.997	1.833	693.5	0.994	2.890	0.997
	30	3.084	0.447	0.975	2.500	613.1	0.952	2.924	0.937
SMX	10	-0.602	1.763	0.961	0.052	22.20	0.985	0.392	0.946
	20	0.367	0.984	0.996	0.103	29.23	0.998	0.506	0.993
	30	0.428	1.391	0.949	0.124	32.46	0.957	0.795	0.958
TCS	10	2.970	0.581	0.979	2.525	650.42	0.972	2.873	0.961
	20	2.866	0.608	0.900	2.012	603.93	0.889	2.814	0.916
	30	2.807	0.614	0.911	1.673	595.44	0.897	2.700	0.898

1) 方程经统计学显著性检验, P 均 < 0.01

式中, K_d 为吸附常数 ($L \cdot g^{-1}$); $OC(\%)$ 为沉积物中有机质的百分含量; ΔG^θ 为吸附过程 Gibbs 自由能函数变 ($kJ \cdot mol^{-1}$), ΔH^θ 为焓变 ($kJ \cdot mol^{-1}$), ΔS^θ 为熵变 [$kJ \cdot (mol \cdot K)^{-1}$]; R 为气体常数, $R = 8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$; T 为反应温度 (K). 根据式 (10) ~ (12) 可以计算出 10、20 和 30℃ 下目标 PPCPs 在沉

积物的吸附热力学常数: 焓变 ΔH^θ 、Gibbs 自由能函数变 ΔG^θ 和熵变 ΔS^θ . 由表 5 可知, 温度对目标 PPCPs 在沉积物上的吸附影响不大. CIP、TC 和 TCS 的 Gibbs 自由能比较相近, ΔG^θ 在 $-8.82 \sim -10.29 kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta G^\theta < 0$, 表明 CIP、TC 和 TCS 的吸附都是自发进行^[27]. CIP 和 TCS 的 ΔG^θ 随温度

表 5 目标 PPCPs 吸附热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters for the adsorption of the target PPCPs by sediments					
PPCPs	T/K	K_{OC}	$\Delta G^{\theta}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^{\theta}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^{\theta}/\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
CIP	283	57.57	-9.54	-13.46	-0.013 5
	293	53.50	-9.49		
	303	39.59	-9.27		
TC	283	42.52	-8.82	11.91	0.073 5
	293	55.01	-9.76		
	303	59.39	-10.29		
SMX	283	0.17	4.10	33.14	0.102 0
	293	0.23	3.61		
	303	0.44	2.06		
TCS	283	52.91	-9.34	14.35	-0.017 5
	293	46.11	-9.33		
	303	35.50	-8.99		

升高而升高,说明低温更有利于其吸附, $\Delta H^{\theta} < 0$,表明 CIP 和 TCS 的吸附均是放热反应,TC 和 SMX 恰好相反. 吸附热力学参数与实际吸附情况相吻合.

3 结论

(1)黄浦江沉积物对 CIP、TC、SMX 和 TCS 的吸附过程均呈现出先快速后缓慢的趋势. 沉积物对 CIP、TC 和 TCS 的吸附效果较好,当初始浓度为 2 ~ 10 mg·L⁻¹时,吸附去除率均可达 92% 以上,而对 SMX 的吸附去除率仅为 7.1%.

(2)沉积物对 CIP、TC、SMX 和 TCS 的吸附过程均符合准二级动力学方程,颗粒扩散和吸附反应是吸附过程的限制步骤.

(3)溶液 pH 值对 CIP、TC 和 TCS 在沉积物中的吸附过程具有显著影响,但对 SMX 的吸附影响较小.

(4)吸附等温线均能较好地符合 Freundlich 方程和线性方程. 与此同时,沉积物对 CIP 和 TCS 的吸附属于放热过程,而对 TC 和 SMX 的吸附为吸热过程.

参考文献:

[1] Glassmeyer S T, Furlong E T, Kolpin D W, *et al.* Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges; Potential for use as indicators of human fecal contamination [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(14): 5157-5169.

[2] 徐冬梅,王艳花,饶桂维. 四环素类抗生素对淡水绿藻的毒性作用[J]. 环境科学, 2013, **34**(9): 3386-3390.

[3] Gao P, Munir M, Xagorarakis I. Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant [J]. Science of the Total Environment, 2012,

421-422; 173-183.

[4] Gao P, Ding Y J, Li H, *et al.* Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant; Mass balance and removal processes [J]. Chemosphere, 2012, **88**(1): 17-24.

[5] Sassman S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils; Assessing the role of pH and cation exchange [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(19): 7452-7459.

[6] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review [J]. Environmental Science and Technology, 2001, **35**(17): 3397-3406.

[7] Richardson B J, Lam P K S, Martin M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, **50**(9): 913-920.

[8] Li B, Zhang T, Xu Z Y, *et al.* Rapid analysis of 21 antibiotics of multiple classes in municipal wastewater using ultra performance liquid chromatograph-tandem mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, **645**(1-2): 64-72.

[9] 甘秀梅,严清,高旭,等. 典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1817-1823.

[10] 闫幸,余卫娟,兰亚琼,等. 嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查[J]. 环境科学, 2013, **34**(9): 3368-3373.

[11] Liu J L, Wong M H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China [J]. Environmental International, 2013, **59**: 208-224.

[12] Jiang L, Hu X L, Yin D Q, *et al.* Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China [J]. Chemosphere, 2011, **82**(6): 822-828.

[13] OECD. OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline 106: adsorption/desorption using a batch equilibrium method [M]. Revised Draft Document. Paris: OECD, 2000. 1-45.

[14] 曾庆玲,李咏梅,顾国维. 厌氧与缺氧污泥对 17 β -雌二醇吸附性能的研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(9): 1981-1986.

[15] Lin W P, Hsieh Y L. Kinetics of metal ion absorption on ion-

- exchange and chelating fibers [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1996, **35**(10): 3817-3821.
- [16] 崔皓, 王淑平. 环丙沙星在潮土中的吸附特性[J]. *环境科学*, 2012, **33**(8): 2895-2890.
- [17] Vasudevan D, Bruland G L, Torrance B S, *et al.* pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption [J]. *Geoderma*, 2009, **151**(3-4): 68-76.
- [18] 张劲强, 董元华. 诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附-解吸特征[J]. *环境科学*, 2007, **28**(9): 2134-2140.
- [19] Wang C J, Li Z H, Jiang W T. Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals [J]. *Applied Clay Science*, 2011, **53**(4): 723-728.
- [20] Zhang Z Y, Sun K, Gao B, *et al.* Adsorption of tetracycline on soil and sediment: Effects of pH and the presence of Cu(II) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1-3): 856-862.
- [21] National Library of Medicine TOXNET[EB/OL]. 2009, <http://toxnet.nlm.nih.gov>.
- [22] 何敏祯, 胡勇有, 雷超, 等. HDTMA 改性沸石对三氯生的吸附特性研究[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(1): 20-29.
- [23] 纪营雪, 王凤贺, 张帆, 等. 稻壳灰对抗生素磺胺的吸附特性研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(10): 3912-3920.
- [24] Gündoğan R, Acemioğlu B, Alma M H. Copper(II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **269**(2): 303-309.
- [25] Zheng H, Wang Y, Zheng Y, *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the sorption of 4-hydroxyphenol on Cribentonite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **143**(1-3): 117-123.
- [26] Xu J, Wu L S, Chang A C. Degradation and adsorption of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in agricultural soils [J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(10): 1299-1305.
- [27] Vimonses V, Lei S M, Jin B, *et al.* Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo red adsorption by clay materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **148**(2-3): 354-364.

CONTENTS

Simulation and Influencing Factors of Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentrations in Chongqing	WU Jian-sheng, LIAO Xing, PENG Jian, <i>et al.</i> (759)
Correlation, Seasonal and Temporal Variation of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Beijing During 2012-2013	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (768)
Characteristics and Sources Apportionment of OC and EC in PM _{1.1} from Nanjing	JIANG Wen-juan, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (774)
Composition and Variation Characteristics of Atmospheric Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Taiyuan, China	ZHANG Gui-xiang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (780)
Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shouzhou City	LIU Feng-xian, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> (787)
Satellite Retrieval of a Heavy Pollution Process in January 2013 in China	XUE Wen-bo, WU Wei-ling, FU Fei, <i>et al.</i> (794)
Meteorological Mechanism for the Formation of a Serious Pollution Case in Beijing in the Background of Northerly Flow at Upper Levels	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, TANG Yi-xi, <i>et al.</i> (801)
Concentrations and Deposition Fluxes of Different Mercury Species in Precipitation in Jinyun Mountain, Chongqing	QIN Cai-qing, WANG Yong-min, PENG Yu-long, <i>et al.</i> (809)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Wuzhi Mountain (Wuzhishan) Background Station in Hainan	LEI Yu-tao, LIU Ming, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> (817)
Organic and Element Carbon in Foliar Smoke	CHEN Hui-yu, LIU Gang, XU Hui, <i>et al.</i> (824)
Analysis of Characteristics and Products of Chlorobenzene Degradation with Dielectric Barrier Discharge	JIANG Li-ying, CAO Shu-ling, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> (831)
Distribution, Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of Yangtze Estuary and Zhejiang Coastal Areas	MU Qing-lin, FANG Jie, SHAO Jun-bo, <i>et al.</i> (839)
Adsorption Characteristics of Typical PPCPs onto River Sediments and Its Influencing Factors	WANG Kai, LI Kan-zhu, ZHOU Yi-yuan, <i>et al.</i> (847)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediment in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (855)
Contamination Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Multimedium in Karst Underground River	LU Li, WANG Zhe, PEI Jian-guo (862)
Characteristics of Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter from Confluence of Rivers; Case Study of Qujiang River-Jialing River and Fujiang River-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, GAO Jie, <i>et al.</i> (869)
Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter (DOM) in Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Region	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (879)
Absorption and Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Rainwater and Sources Analysis in Summer and Winter Season	LIANG Jian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (888)
Composition of NOM in Raw Water of Danjiangkou Reservoir of South-to-North Water Diversion Project and Comparison of Efficacy of Enhanced Coagulation	CHENG Tuo, XU Bin, ZHU He-zhen, <i>et al.</i> (898)
Denitrification in Water of Daliao River Estuary in Summer and the Effect of Environmental Factors	YANG Li-biao, LEI Kun, MENG Wei (905)
Sources of Dissolved Organic Carbon and the Bioavailability of Dissolved Carbohydrates in the Tributaries of Lake Taihu	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, KONG Fan-xiang, <i>et al.</i> (914)
Canonical Correspondence Analysis of Summer Phytoplankton Community and Its Environmental Factors in Hanfeng Lake	WANG Yu-fei, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (922)
Temporal Variation of Trophic Status in Drawdown Area of Hanfeng Lake in the Storage Period of Three Gorges Reservoir in China	HUANG Qi, HE Bing-hui, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (928)
Spatial Distribution Pattern and Stock Estimation of Nutrients During Bloom Season in Lake Taihu	JIN Ying-wei, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (936)
Phytoplankton Community Structure and Eutrophication Risk Assessment of Beiji River	GOU Ting, MA Qian-li, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (946)
Synergistic Effect of Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combined Disturbance on Regeneration and Transformation of Internal Phosphorus	SHI Xiao-dan, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> (955)
Effect of Light and Temperature on Growth Kinetics of <i>Anabaena flosaquae</i> Under Phosphorus Limitation	YIN Zhi-kun, LI Zhe, WANG Sheng, <i>et al.</i> (963)
Purification of the Wastewater of Quartz Processing by Mineral-based Porous Granulation Material	WANG En-wen, LEI Shao-min, ZHANG Shi-chun, <i>et al.</i> (969)
Enhanced Reductive Decoloration of Methylene Blue by Polyacrylic Acid Modified Zero-valent Iron Nanoparticles	HE Jing, WANG Xiang-yu, WANG Pei, <i>et al.</i> (980)
Decolorization of Reactive Blue P-3R with Microsphere-supported Binuclear Manganese Complex as a Novel Heterogeneous CWPO Catalyst	SONG Min, ZHANG Lin-ping, ZHONG Yi, <i>et al.</i> (989)
Biosynthetic Schwertmannite as Catalyst in Fenton-like Reactions for Degradation of Methyl Orange	WANG Kuai-bing, FANG Di, XU Zhi-hui, <i>et al.</i> (995)
Enhanced Nitrogen and Phosphorus Removal of Wastewater by Using Sludge Anaerobic Fermentation Liquid as Carbon Source in a Pilot-scale System	LUO Zhe, ZHOU Guang-jie, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (1000)
Transformation Characteristics of Carbon, Nitrogen, Phosphorus and Sulfur During Thermal Hydrolysis Pretreatment of Sludge with High Solid Content	ZHUO Yang, HAN Yun, CHENG Yao, <i>et al.</i> (1006)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Control of Membrane Fouling in MBR and SMBR	GUO Xiao-ma, ZHAO Yan, WANG Kai-yan, <i>et al.</i> (1013)
Influence of Substrate COD on Methane Production in Single-chambered Microbial Electrolysis Cell	TENG Wen-kai, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (1021)
Ion Specificity During Ion Exchange Equilibrium in Natural Clinoptilolite	HE Yun-hua, LI Hang, LIU Xin-min, <i>et al.</i> (1027)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risks of Urban Soils in Kaifeng City, China	LI Yi-meng, MA Jian-hua, LIU De-xin, <i>et al.</i> (1037)
Effects of Different Cultivation Patterns on Soil Aggregates and Organic Carbon Fractions	QIU Xiao-lei, ZONG Liang-gang, LIU Yi-fan, <i>et al.</i> (1045)
Effects of Chinese Prickly Ash Orchard on Soil Organic Carbon Mineralization and Labile Organic Carbon in Karst Rocky Desertification Region of Guizhou Province	ZHANG Wen-juan, LIAO Hong-kai, LONG Jian, <i>et al.</i> (1053)
Rare Earth Elements Content in Farmland Soils and Crops of the Surrounding Copper Mining and Smelting Plant in Jiangxi Province and Evaluation of Its Ecological Risk	JIN Shu-lan, HUANG Yi-zong, WANG Fei, <i>et al.</i> (1060)
Combined Toxicity of Cadmium and S-metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i>	ZHANG Xiao-qiang, HU Xiao-na, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> (1069)
Effect of Degradation Succession Process on the Temperature Sensitivity of Ecosystem Respiration in Alpine <i>Potentilla fruticosa</i> Scrub Meadow	LI Dong, LUO Xu-peng, CAO Guang-min, <i>et al.</i> (1075)
Ecological Stoichiometric Characteristics in Leaf and Litter Under Different Vegetation Types of Zhifanggou Watershed on the Loess Plateau, China	LI Xin, ZENG Quan-chao, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1084)
Denitration Mechanism of Monoclinic-phase Nano Zirconium Oxide-based Catalysts	YE Fei, LIU Rong, GUAN Hao, <i>et al.</i> (1092)
Characterization of Phosphorus Forms in Different Organic Materials	DENG Jia, HU Meng-kun, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (1098)
Comparative Life Cycle Environmental Assessment Between Electric Taxi and Gasoline Taxi in Beijing	SHI Xiao-qing, SUN Zhao-xin, LI Xiao-nuo, <i>et al.</i> (1105)
Characteristics of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particles Emitted from Coal-Fired Power Plants	DUAN Lei, MA Zi-zhen, LI Zhen, <i>et al.</i> (1117)
Underlying Mechanisms of the Heavy Metal Tolerance of Mycorrhizal Fungi	CHEN Bao-dong, SUN Yu-qing, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (1123)
Research Progress on Microbial Properties of Nitrite-Dependent Anaerobic Methane-Oxidising Bacteria	SHEN Li-dong (1133)

《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3月15日 第36卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 3 Mar. 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