

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第5期

Vol.36 No.5

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

深圳大气颗粒物中卤代多环芳烃污染研究 孙建林,常文静,陈正侠,曾辉(1513)

北京市典型餐饮企业 VOCs 排放特征研究 崔彤,程婧晨,何万清,任培芳,聂磊,徐东耀,潘涛(1523)

2006~2010年珠三角地区 SO₂ 特征分析 李菲,谭浩波,邓雪娇,邓涛,徐婉筠,冉靓,赵春生(1530)

环境空气 PM_{2.5} 连续监测系统手工采样比对测试 王强,钟琪,迟颖,张杨,杨凯(1538)

燃煤电厂可凝结颗粒物的测试与排放 裴冰(1544)

南海水域不同深度非光合微生物的固碳潜能及其对不同电子供体的响应 方峰,王磊,席雪飞,胡佳俊,付小花,陆兵,徐殿胜(1550)

基于 GOCI 影像和水体光学分类的内陆湖泊叶绿素 a 浓度遥感估算 冯驰,金琦,王艳楠,赵丽娜,吕恒,李云梅(1557)

贵州清水江流域丰水期水化学特征及离子来源分析 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,罗进,蒋浩(1565)

东莞石马河流域水化学特征时空差异及来源辨析 高磊,陈建耀,王江,柯志庭,朱爱萍,许凯(1573)

河南鸡冠洞洞穴水对极端气候的响应及其控制因素研究 刘肖,杨琰,彭涛,赵景耀,任小凤,张银环,聂旭东,李建仓,凌新有,张志钦(1582)

石漠化治理对岩溶地下水水化学和溶解无机碳稳定同位素的影响 肖时珍,熊康宁,蓝家程,张晖,杨龙(1590)

旱季不同土地利用类型下岩溶碳汇效应差异 赵瑞一,梁作兵,王尊波,于正良,江泽利(1598)

有机氯农药在岩溶区上覆土壤中的垂直迁移特征及对地下水的影响 孙玉川,王永启,梁作兵,袁道先(1605)

山东南四湖沉积物中汞的污染现状及迁移研究 曹霏霏,杨丽原,庞绪贵,王炳华,王云倩(1615)

摇蚊幼虫扰动下沉沉积物微环境和微界面对物理扰动强度的响应 史晓丹,李勇,李大鹏,王忍,邓猛,黄勇(1622)

南方红壤区氮湿沉降特征及其对流域氮输出的影响 郝卓,高扬,张进忠,徐亚娟,于贵瑞(1630)

不同紫色母岩对景观水体氮磷及有机物去除的影响 黄雪娇,刘晓晨,李振轮,石纹豪,杨珊(1639)

荔枝落叶对铜绿微囊藻生长和光合作用的影响 汪小雄,姜成春,李锦卫,汪晓军(1648)

黄连根茎浸提物对绿藻的毒理作用 陈亚楠,袁玲(1655)

饮用水中消毒副产物 1,1-二氯丙酮的形成机制 丁春生,孟壮,徐洋洋,缪佳(1662)

水中利谷隆氯化降解动力学和消毒副产物生成特性 凌晓,胡晨燕,程明,谷建(1668)

化学消毒的中和剂对水中内毒素活性检测的影响 张灿,刘文君,史文,安代志,白森,徐稳(1674)

牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性 马锋锋,赵保卫,刁静茹,钟金魁,李安邦(1678)

丁二酸改性茶油树木屑吸附附的研究 张晓峰,陈迪云,彭燕,刘永胜,熊雪莹(1686)

SPG 膜表面润湿性对膜污染和化学耐受性的影响 张静,肖太民,张晶,曹丽亚,杜亚威,刘春,张磊(1694)

TiO₂ 诱导下左旋氧氟沙星的可见光降解及其机制 郭宏生,刘亚楠,乔琪,魏红,董呈幸,薛洁,李克斌(1700)

新型高分子絮凝剂对废水中 Cr(VI) 的捕集性能 王刚,杜凤龄,常青,徐敏(1707)

基于 OUR-HPR 测量在线估计活性污泥合成 PHA 量 曾善文,王泽宇,高敬,刘东,张代钧,卢培利(1713)

分离高浓度污泥产酸发酵液的自生动态膜形成机制 黄帅,刘宏波,殷波,马惠君,符波,刘和,白洁(1720)

通风强度对市政污泥生物干化中试效果的影响 张喻,韩融,陆文静,王洪涛,明中远,王强,夏伟(1727)

生物可降解螯合剂谷氨酸 N,N-二乙酸四钠对污泥中重金属萃取效率的研究 吴青,崔延瑞,汤晓晓,杨慧娟,孙剑辉(1733)

百乐克(BIOLAK)活性污泥宏基因组的生物多样性及功能分析 田美,刘汉湖,申欣,赵方庆,陈帅,姚永佳(1739)

异养硝化-好氧反硝化菌 YL 的脱氮特性 梁贤,任勇翔,杨垒,赵思琪,夏志红(1749)

菌株 *Arthrobacter* sp. CN2 降解对硝基苯酚的特性与动力学 任磊,史延华,贾阳,姚雪松,Ruth Nahurira,弥春霞,闫艳春(1757)

短短芽胞杆菌及其芽胞对苾的降解 刘芷辰,叶锦韶,彭辉,刘则华,邓庭进,尹华,廖丽萍(1763)

垃圾填埋场抗生素抗性基因初探 李蕾,徐晶,赵由才,宋立岩(1769)

不同构型人工湿地基质中土著菌的耐药性及整合子丰度调查 麦晓蓓,陶然,杨扬,张敏,林剑华,满滢(1776)

硝酸盐和甲烷对覆土中苯系物厌氧氧化的影响 柳蓉,龙焰,王立立,何婷,叶锦韶(1785)

山西高原落叶松人工林土壤呼吸的空间异质性 严俊霞,李洪建,李君剑,武江星(1793)

施氮对黄土旱塬区春玉米土壤呼吸和温度敏感性的影响 姜继韶,郭胜利,王蕊,刘庆芳,王志齐,张彦军,李娜娜,李如剑,吴得峰,孙棋棋(1802)

宣威街道尘中重金属的分布特征及其健康风险评估 张文超,吕森林,刘丁或,刘品威,米持真一,王效举,王青耀(1810)

宝鸡市街道尘埃磁学特征空间分布及环境意义 张俊辉,王瑾,张健,房妮,夏敦胜(1818)

长期施肥下浙江稻田不同颗粒组分有机碳的稳定特征 毛霞丽,陆扣萍,孙涛,张小凯,何丽芝,王海龙(1827)

矿区植被恢复方式对土壤微生物和酶活性的影响 李君剑,刘峰,周小梅(1836)

三江平原典型湿地类型土壤微生物特征与土壤养分的研究 肖焯,黄志刚,武海涛,吕宪国(1842)

钠盐类型对表面活性剂清洗煤油污染土壤的强化效应 黄昭露,陈泉源,周娟,谢墨函(1849)

石油污染土壤的生物修复技术及微生物生态效应 杨茜,吴蔓莉,聂麦茜,王婷婷,张明辉(1856)

可生物降解螯合剂 GLDA 诱导东南景天修复重金属污染土壤的研究 卫泽斌,陈晓红,吴启堂,谭蒙(1864)

绿洲土 Pb-Zn 复合胁迫下重金属形态特征和生物有效性 金诚,赵转军,南忠仁,王胜利,武文飞,王厚成(1870)

硫酸对水稻根系铁锰胶膜形成及吸收的影响 王丹,李鑫,王代长,饶伟,杜光辉,杨军,化党领(1877)

臭氧对几种楠木气体交换参数的影响 李苗苗(1888)

某货车侧翻水污染事件的环境损害评估方法探索 蔡锋,赵士波,陈刚才,鲜思淑,杨清玲,周贤杰,余海(1902)

《环境科学》征订启事(1543) 《环境科学》征稿简则(1756) 信息(1667,1726,1809,1848)

牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性

马锋锋, 赵保卫*, 刁静茹, 钟金魁, 李安邦

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070)

摘要: 以牛粪生物炭为吸附剂, 研究了 pH、粒径、投加量、温度和共存阳离子等因素对牛粪生物炭吸附氨氮的影响及吸附特性. 结果表明, 共存阳离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 的存在对牛粪生物炭吸附氨氮有抑制作用, 在 Na^+ 、 Ca^{2+} 浓度相同条件下对氨氮吸附影响大小顺序为 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$; 牛粪生物炭吸附氨氮的最佳初始 pH 值应在 5~8 范围; 通过对动力学数据进行分析, 发现准二级动力学方程 ($R^2 = 0.9673$) 比准一级动力学方程 ($R^2 = 0.7659$) 和 Elovich 方程 ($R^2 = 0.7249$) 能更好地拟合动力学数据, 颗粒内扩散方程拟合结果发现牛粪生物炭对氨氮的吸附包括表面吸附和颗粒内扩散两个过程. 吸附等温线拟合发现 Freundlich 方程 ($R^2 = 0.9762$) 能很好地描述氨氮在牛粪生物炭上的吸附行为. 吉布斯自由能变化 (ΔG^θ)、焓变 (ΔH^θ) 和熵变 (ΔS^θ) 的计算结果表明, 牛粪生物炭对氨氮的吸附是自发的吸热过程.

关键词: 生物炭; 牛粪; 吸附; 氨氮; 动力学

中图分类号: X131.2; X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)05-1678-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.2015.05.023

Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Dairy Manure Biochar

MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei*, DIAO Jing-ru, ZHONG Jin-kui, LI An-bang

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The adsorption characteristics of ammonium from aqueous solution onto biochar derived from dairy manure were investigated as a function of parameters such as solution pH, particle size, adsorbent dosage, temperature and competitive cations. The results indicated that the effects of other cations on the adsorption of ammonium followed the order of preference $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ at identical mass concentrations. It was observed that pH played an important role in the ammonium adsorption and the optimal pH values ranged between 5 and 8. The kinetic data fitted the pseudo-second-order model ($R^2 = 0.9673$) but showed very poor fits for the pseudo-first-order model ($R^2 = 0.7659$) and the Elovich model ($R^2 = 0.7249$). The results from the Intra-particle model also showed that there were two separate stages in sorption process, which were external diffusion and the diffusion of inter-particle. Adsorption isotherms for dairy manure biochar were fitted the Freundlich model ($R^2 = 0.9762$) more effectively than other models. Thermodynamics parameters such as free energy (ΔG^θ), enthalpy (ΔH^θ), and entropy (ΔS^θ) were also determined, which indicated that the adsorption was a spontaneous and endothermic process.

Key words: biochar; dairy manure; adsorption; ammonium; kinetics

氨氮是水体中氮的主要形态之一, 其污染来源多且排放量大, 是海洋、湖泊、河流以及其他水体富营养化的污染物. 进入水体后的氨氮导致藻类异常增殖, 致使水体透明度下降、溶解氧降低、水质变坏、鱼类及其他生物大量死亡^[1]; 氨氮可对人体造成危害, 氨氮进入人体后合成亚硝基化合物, 从而诱发癌变^[2]. 因而, 在水资源短缺且水污染日益严重的今天, 氨氮的去除显得尤为重要.

去除水中氨氮的方法有生物法^[3]、离子交换法^[4]和吸附法^[5,6]等. 吸附法由于工艺简单、操作方便、效果稳定且成本低等特点而作为去除水中氨氮的重要手段, 在氨氮污水处理中广泛应用. 目前吸附氨氮主要的吸附剂有沸石、活性炭、煤渣和高岭土等^[7], 但是由于成本或吸附性能等原因, 制约了其广泛的应用^[8]. 因此开发廉价、高效的吸附材

料具有重要的现实意义.

生物炭 (Biochar) 是生物质 (如, 秸秆、畜禽粪便等农林废弃物) 在限氧条件下通过热化学转化得到的一种固体富碳产物. 生物炭本身具有发达的比表面积, 是一种很好的吸附材料, 作为吸附剂应用在水体处理方面引起更多的关注^[9]. 目前生物炭对水体中重金属^[10,11]、有机物^[12,13]的吸附研究报道较多, 对水体中氨氮的吸附研究报道甚少^[14]. 我国具有丰富的生物炭原材料, 为大量制备和使用生物炭奠定了物质基础. 同时, 生物炭作为良好的土壤改良剂^[15,16], 吸附氨氮饱和后的生物炭还田可以提高

收稿日期: 2014-09-12; 修订日期: 2014-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21167007, 21467013); 兰州交通大学青年科学基金项目 (2013015); 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (20136204110003)

作者简介: 马锋锋 (1985~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污染控制化学, E-mail: mayibo1985@126.com

土壤肥力和土壤改良的双重功效,从而对提高农作物的产量具有非常重要的意义。

基于以上问题,本文以牛粪为原材料制备生物炭,研究氨氮在生物炭上的吸附特性及影响因素,并从动力学和热力学等角度探讨生物炭吸附氨氮的机制,以期生物炭在污水处理领域的应用进行初步探索。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

UV-1800 型紫外/可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司); PB-10 型 pH 计(赛多利斯科学仪器有限公司); KSW-12-11 马弗炉(上海跃进医疗器械厂); FA2004N 电子天平(上海精密科学仪器有限公司); THZ-82A 气浴恒温振荡器(江苏丹阳门石英玻璃厂)。

氯化铵、碘化钾、氢氧化钠和氯化钙(天津大茂化学试剂厂); 氯化钠(天津万世化工有限公司); 碘化汞(长春化工研究所); 酒石酸钾钠(天津光复科技发展有限公司); 盐酸(白银良友化学试剂有限公司)。以上试剂均为分析纯,试验用水为去离子水。

1.2 生物炭制备

牛粪采自武威市某养殖场,捡出其中的石块等杂物风干,破碎至粒径小于 20 目,尽量装满已清洗烘干后的坩埚内,盖好盖子于 400℃ 的马弗炉中炭化 6 h,经冷却至室温后取出,分别过 40、60 和 80 目筛;制得的生物炭用 1 mol·L⁻¹ HCl 洗涤 5 次,去除灰分;过滤后用去离子水洗至中性,于 70~80℃ 温度下烘干装于棕色瓶中待用。制得的生物炭标记为 DMBC400,其中 DMBC 表示牛粪生物炭,数字表示炭化温度。

1.3 试验方法

牛粪生物炭吸附氨氮的动力学试验:准确称取一系列 0.100 0 g DMBC400 于 50 mL 的具塞锥形瓶中,加入浓度为 20 mg·L⁻¹ 的氨氮溶液 20 mL,在 25℃ 条件下置于 150 r·min⁻¹ 的恒温振荡器内振荡一定时间后取出,过 0.45 μm 滤膜,测定溶液中氨氮的浓度。所有试验进行 3 次平行重复。

牛粪生物炭对氨氮的等温吸附试验:准确称取 0.100 0 g DMBC400 于 50 mL 的具塞锥形瓶中,加入不同浓度(10、20、30、40、50、100、150、200 和 250 mg·L⁻¹)的氨氮溶液 20 mL,分别在恒温振荡器内振荡一定时间后取出(温度 25℃,转速 150 r·min⁻¹),过 0.45 μm 滤膜,测定溶液中氨氮的浓度。

影响因素试验:①温度分别为 25、35 和 45℃;②DMBC400 投加量为 5~40 g·L⁻¹;③溶液 pH 值为 2~12;④生物炭粒径 40、60 和 80 目;⑤共存离子分别为 Na⁺ 和 Ca²⁺(浓度分别为 0、50、100、150、200 和 250 mg·L⁻¹)。其余步骤同上。

1.4 分析及计算方法

过滤液中氨氮的平衡浓度采用纳氏试剂比色法进行测定(HJ537-2009)。生物炭中 C、H、O 和 N 含量采用元素分析仪(varioELcube,德国)测定。生物炭比表面积及孔径分布采用全自动比表面积和孔隙度分析仪(ASAP2010,美国)测定。本研究中图和表中的数据均采用 Origin 8.0 及 Excel 2007 软件进行绘制和拟合。

生物炭对氨氮的吸附容量(q_e)及吸附效率(η)计算方法如下:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{1000 m} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \times 100 \quad (2)$$

式中, q_e 为生物炭对氨氮的吸附量(mg·g⁻¹); V 为溶液的体积(mL); m 为生物炭的质量(g); c_0 和 c_e 分别为溶液中氨氮的初始浓度和平衡浓度(mg·L⁻¹); η 为吸附效率(%)。

2 结果与讨论

2.1 生物炭的结构特征

采用元素分析仪测定生物炭中 C、H、O 和 N 元素的质量组成和原子比,同时用全自动比表面积和孔隙度分析仪测定生物炭的比表面积和孔径分布,结果见表 1。由于原料牛粪中存在大量的矿质元素,制得的生物炭含有较多灰分,含量达到了 37.56%,从元素分析结果可以看出,DMBC400 中的 C 含量较高,H 和 N 含量较低,通常分别用 H/C,(N+O)/C 原子比表征吸附剂的芳香性和极性指数的大小^[17],即 H/C 越小则芳香性越高、(N+O)/C 比值大则极性越大。由表 1 可见,DMBC400 样品为高极性和低芳香性。同时 DMBC400 样品的比表面积为 6.45 m²·g⁻¹,相对来说较小,其孔体积为 8.174 × 10⁻² cm³·g⁻¹,平均孔径为 13.14 nm。

2.2 吸附动力学

分别用 4 种动力学方程^[18]对动力学数据进行拟合,使用的动力学方程分别为式(3)~(6),拟合图形如图 1,拟合得到的各动力学方程参数见表 2 和表 3。

表 1 生物炭元素组成及比表面积

Table 1 Elemental composition and BET-N₂ surface area for DMBC400

样品	质量组成					原子比		比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔体积 /cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 /nm
	灰分/%	C/%	H/%	N/%	O/%	H/C	(N+O)/C			
DMBC400	37.56	45.77	3.53	3.26	9.91	0.926	0.223	6.45	8.174 × 10 ⁻²	13.14

Pseudo-first-order 方程:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

Pseudo-second-order 方程:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

Intra-particle diffusion 方程:

$$q_t = K_d t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

Elovich 方程:

$$q_t = A + B \ln t \quad (6)$$

式中, q_t 为时间 t 时的吸附量 (mg·g⁻¹); q_e 为吸附平衡时生物炭对氨氮的吸附量 (mg·g⁻¹); K_1 (h⁻¹)、 K_2 [g·(mg·h)⁻¹]、 K_d [mg·(g·h^{1/2})⁻¹]、 A 和 B 分别为上述动力学方程的常数。

从图 1 中可以看出, DMBC400 对氨氮的吸附

初始阶段 (0 ~ 1 h), 吸附量随时间延长显著上升, 此后趋于平缓, 1 ~ 24 h 内吸附量增加不大, 显示了“快速吸附, 缓慢平衡”的特点. 故在 DMBC400 吸附氨氮时, 吸附时间可控制在一个较短的范围之内. 由表 2 和图 1(a) 所示, 比较 3 种方程拟合的相关系数 R^2 , 准二级动力学模型拟合结果要比准一级动力学模型及 Elovich 模型的要大, 且准二级动力学方程计算的平衡吸附量与试验所得的最大吸附量非常接近, 因此 DMBC400 对氨氮的吸附符合准二级动力学模型, 这表明 DMBC400 对氨氮的吸附过程属于化学吸附. 准一级动力学模型描述性较差, 只适合描述吸附初始阶段的动力学行为, 不能用来准确描述整个吸附过程.

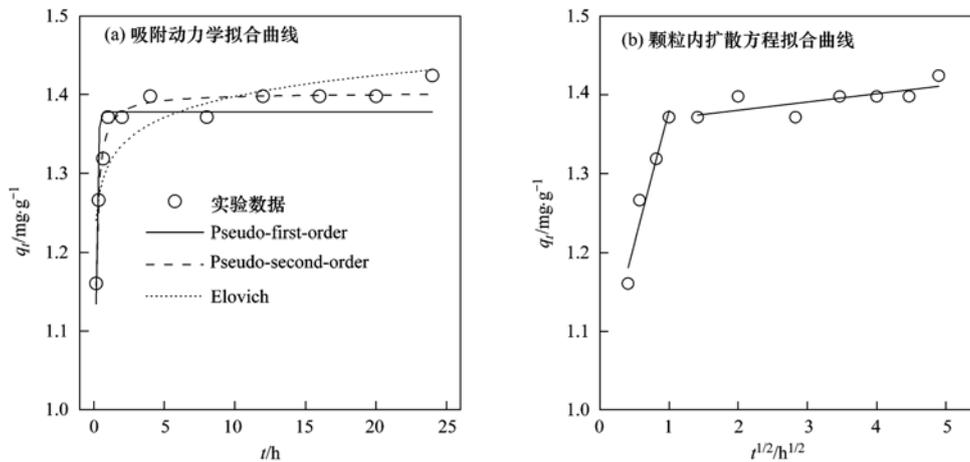


图 1 DMBC400 对氨氮的吸附动力学拟合曲线和颗粒内扩散方程拟合曲线

Fig. 1 Adsorption kinetic data and modeling for NH₄⁺ onto DMBC400 and kinetic plots of intra-particle diffusion model

表 2 DMBC400 对氨氮的吸附动力学参数

Table 2 Adsorption kinetic parameters for NH₄⁺ onto DMBC400

c ₀	Pseudo-first-order 方程			Pseudo-second-order 方程			Elovich 方程		
	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	R ²	A	B	R ²
50	1.378	10.40	0.7659	1.402	20.23	0.9673	1.309	0.0385	0.7249

表 3 DMBC400 对氨氮的颗粒内扩散动力学参数

Table 3 Intra-particle diffusion kinetic parameters

for NH₄⁺ onto DMBC400

K _{d1}	C ₁	R ²	K _{d2}	C ₂	R ²
0.3364	1.043	0.9209	0.0105	1.359	0.4619

虽然 DMBC400 对氨氮的吸附过程符合准二级动力学方程, 但是其速率控制步骤可能是溶液中溶质由颗粒表面向颗粒内部吸附位点扩散过程控制, 或者是由溶液中溶质向颗粒表面扩散过程控制. 为确定试验中实际控速步骤, 采用 q_t 对 $t^{1/2}$ 作图, 以颗

粒内扩散方程对动力学数据进行拟合. 根据得到的曲线图 1(b) 和拟合参数表 3 可以看出, 在整个时间内, 图形分为两部分, 这表明整个颗粒内扩散过程分为两个步骤. 第一阶段(1 h 以内)为氨氮扩散到吸附剂表面, K_{d1} 较大, 表明边界扩散过程很快. 第二阶段直线趋于水平, K_{d2} 较小, 说明吸附剂吸附氨氮第二阶段是控速步骤. 由表 3 可以看出 $K_{d1} \gg K_{d2}$, 主要是因为溶液中的氨氮浓度降低导致第二阶段的速率明显减小, 最终达到吸附平衡状态. 颗粒内扩散模型认为, 如果直线通过坐标原点, 则速率控制步骤为颗粒内扩散; 如果不通过原点, 则表示颗粒内扩散不是唯一的控制步骤, 还有其他过程控制反应速率, 这些过程共同构成控制步骤^[19]. 由表 3 和图 1 看出, 常数 C_1 和 C_2 都不为 0, 直线未经过原点, 所以 DMBC400 吸附氨氮时, 吸附速率可能是由表面吸附和颗粒内扩散共同控制的^[20].

2.3 吸附等温线

吸附等温线是描述体系中吸附剂表面和溶液中吸附质数量关系的曲线. 利用吸附试验数据绘制吸附等温线, 分别用 Langmuir、Freundlich、Langmuir-Freundlich 和 Temkin 方程[式(7)~(10)]进行曲线拟合^[18], 拟合曲线如图 2 所示, 拟合参数如表 4 所示.

Langmuir 方程:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (7)$$

Freundlich 方程:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (8)$$

Langmuir-Freundlich 方程:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e^n}{1 + K_L c_e^n} \quad (9)$$

Temkin 方程:

$$q_e = A + B \ln c_e \quad (10)$$

式中, q_e 为吸附平衡时对氨氮的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e 为吸附平衡时氨氮溶液浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 等温方程常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); K_F ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) 和 n 分别为 Freundlich 等温方程常数; q_m 为理论最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); A 和 B 为 Temkin 等温常数.

通过分离因子 R_L (也称平衡参数) 可以判断吸附材料是否有效吸附污染物^[21], 公式如下:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (11)$$

R_L 值受吸附质起始浓度的影响, $0 < R_L < 1$ 为

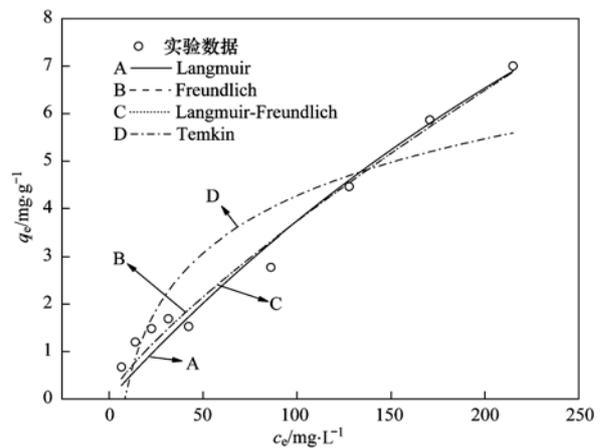


图 2 DMBC400 对氨氮的吸附等温线及拟合曲线

Fig. 2 Adsorption isotherms for NH_4^+ onto DMBC400

表 4 DMBC400 吸附氨氮的等温方程参数

Table 4 Isotherm constants for NH_4^+ adsorption on DMBC400

等温模型	参数值 1	参数值 2	参数值 3	R^2
Langmuir	$K_L = 0.0017$	$q_m = 25.84$	R_L 为 0.7018 ~ 0.9833	0.9645
Freundlich	$K_F = 0.0951$	$n = 1.254$		0.9762
Langmuir-Freundlich	$K_L = 9.762 \times 10^{-7}$	$q_m = 9.732 \times 10^4$	$n = 0.7973$	0.9722
Temkin	$A = -3.691$	$B = 1.728$		0.7975

有利吸附; $R_L > 1$ 为不利吸附; $R_L = 1$ 为线性吸附; $R_L = 0$ 为不可逆吸附^[21].

从图 2 中可以看出, 氨氮在 DMBC400 上的吸附量随着平衡液中氨氮浓度的增加而逐渐增加, 在低浓度时 DMBC400 对氨氮的吸附量增加较快, 高浓度时 DMBC400 对氨氮的吸附量增加较慢. 由表 4 拟合情况可以看出, 对于氨氮的等温吸附相关系数 R^2 由高到低依次为: Freundlich ($R^2 = 0.9762$) > Langmuir-Freundlich ($R^2 = 0.9722$) > Langmuir ($R^2 =$

0.9645) > Temkin ($R^2 = 0.7975$). 可以看出, DMBC400 对氨氮的吸附数据用 Freundlich 吸附等温方程拟合最好, 表明 DMBC400 对氨氮的吸附以多分子层不均匀吸附模式为主. 通过 Langmuir 方程计算得到氨氮的最大吸附量 q_m 为 $25.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, K_L 值远小于 1, 可见 DMBC400 对氨氮的吸附作用较弱. R_L 值随着氨氮初始浓度的增加而减小, 说明提高初始氨氮浓度更有利于吸附, $0 < R_L < 1$ 进一步说明 DMBC400 对氨氮的吸附为有利吸附.

2.4 吸附热力学

考察了 25、35 和 45℃ 时温度对氨氮在 DMBC400 上的吸附等温线[见图 3(a)]. 在试验温度范围内, 吸附量随温度升高反而降低. 根据公式(12)~(14)对吸附试验不同温度的吉布斯自由能变化(ΔG^θ)、熵变(ΔS^θ)和焓变(ΔH^θ)进行计算.

$$G^\theta = -RT \ln K_L \quad (12)$$

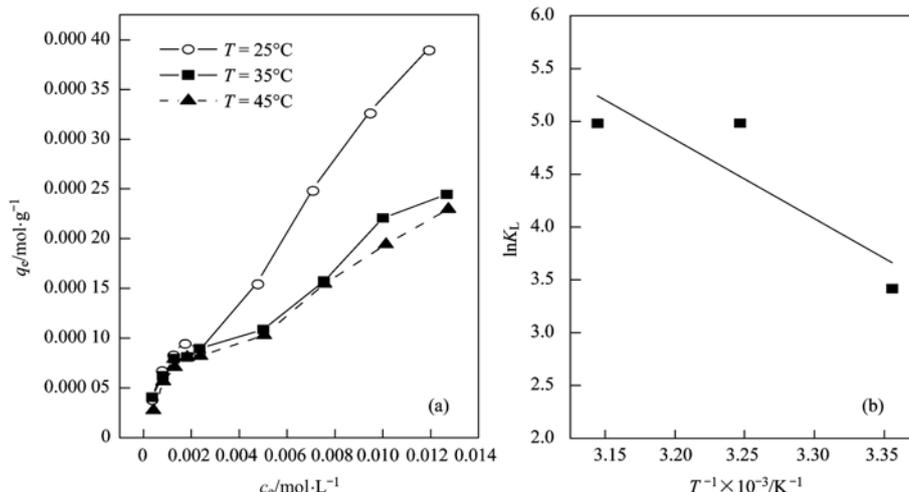


图 3 不同温度下的等温线和温度对平衡吸附系数的影响

Fig. 3 Adsorption isotherm of NH_4^+ on DMBC400 at various temperatures and influence of temperature on coefficients

基于 Van't Hoff 方程研究热力学函数间的关系有助于寻求吸附规律与特性, 采用 $\ln K_L$ 对 $1/T$ 作图, 研究热力学的影响, 所得直线斜率和截距计算 ΔH^θ 和 ΔS^θ , 再求得 ΔG^θ 值, 结果如表 5 所示. DMBC400 吸附氨氮的焓变 ΔH^θ 为正值, 整个吸附过程是吸热的. 吸附热力学计算得到的 ΔG^θ 均为负值, 而且随着温度的升高, 其数值下降, 说明氨氮倾向于从溶液中吸附至生物炭表面, 即 DMBC400 吸

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (13)$$

由式(12)和(13)可得:

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R} \quad (14)$$

式中, R [$8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$] 是气体常数; T (K) 是开氏温度. K_L 为 Langmuir 等温方程常数 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$). 将式中的 $\ln K_L$ 对 $1/T$ 作图, 得一线性回归方程[如图 3(b)].

附氨氮的吸附是自发进行的. 一般认为, ΔG^θ 在 $-20 \sim 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围为物理吸附, 而在 $-40 \sim -800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围为化学吸附^[22]. ΔG^θ 分别为 -8.466 、 -12.76 和 $-13.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 在 $-20 \sim 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 物理吸附范围内, 表明 DMBC400 对氨氮的吸附主要以物理吸附为主. ΔS^θ 为正值, DMBC400 对氨氮的吸附过程以熵推动为主, 说明吸附过程其固液界面的自由度增加.

表 5 DMBC400 对氨氮吸附的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters for NH_4^+ adsorption on DMBC400

T/K	$K_L/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\theta/\text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{k})^{-1}$
298	30.48	-8.466		
308	146.1	-12.76	0.062 2	0.239 2
318	145.5	-13.17		

2.5 DMBC400 投加量对吸附氨氮的影响

研究 DMBC400 投加量为 $5 \sim 40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间时, 对氨氮溶液 ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的吸附量与吸附率的影响, 试验结果如图 4.

由图 4 可以看出, 在氨氮浓度及其他条件不变的情况下, 增加投加量, 当 DMBC400 投加量较少时, 吸附率明显上升, 这是因为随着吸附剂投

加量的增加可供吸附的活性位点增加, 从而使得被吸附的吸附质总量增加. 单位吸附量 q_e 呈减小趋势, 但当 DMBC400 的投加量达到 $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, q_e 趋于稳定, 吸附率增加幅度也随之减小, 吸附剂表面活性位点数量变化减少. 综合考虑单位吸附量、吸附率及成本等因素, 确定生物炭投加量为 $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

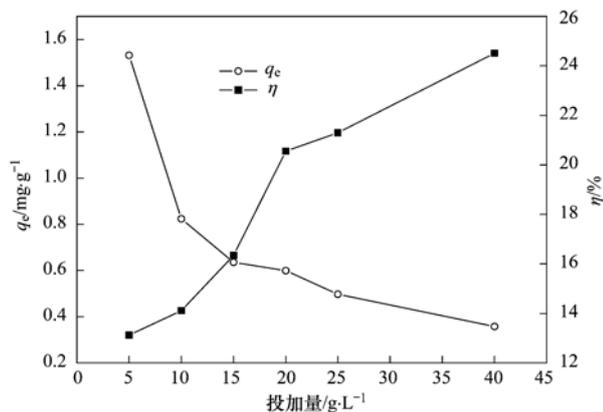


图4 DMBC400 投加量对氨氮吸附的影响

Fig. 4 Effects of adsorbent dosage on NH_4^+ adsorption onto DMBC400

2.6 pH 对 DMBC400 吸附氨氮的影响

氨氮初始浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 调节溶液 pH 为 2.0 ~ 12.0, 生物炭投加量为 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 于 25°C 下恒温振荡 6 h, 考察 pH 值对氨氮吸附效率的影响, 结果如图 5. 从中可以看出, 在 pH 2 ~ 4 之间的范围之内时, 吸附率随着 pH 的升高而逐渐增加. 在 pH 5 ~ 8 之间时, 吸附率随着 pH 升高而趋于稳定, 当 pH = 10 时降到最高值 38.94%; 在 pH = 10 以后, 吸附率又快速下降. 这主要由于受溶液中 H^+ 含量和氨氮形态的影响. 在 pH 值较低的条件, 溶液中的 H^+ 含量较大, H^+ 与 NH_4^+ 存在竞争作用, 不利于氨氮的吸附^[23]. 此外, 溶液中氨氮以 NH_4^+ 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 形式存在, 二者存在如下反应^[24]:



当中性和酸性条件下, 溶液中 NH_4^+ 为主要存在形式, 而 pH 值较高条件下, 溶液中以 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为主要存在形式, 离子态的 NH_4^+ 减少, 不利于氨氮的吸附.

溶液 pH 值的变化对 DMBC400 的表面电荷也可能产生影响. DMBC400 的 pH_{pzc} 为 4.33. 生物炭表面官能团的质子化和去质子化作用使生物炭表面形成双电层^[25]. pH_{pzc} 为表面电荷为零时溶液对应的 pH 值, 当溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, DMBC400 的表面带正电, DMBC400 通过表面的正离子与溶液中的 NH_4^+ 的交换作用吸附 NH_4^+ ; 当溶液 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, DMBC400 的表面带负电, 它依靠静电作用吸附溶液中的 NH_4^+ . 在较低的 pH 值下, 由于 H^+ 与 NH_4^+ 竞争, 减少了 NH_4^+ 在生物炭上表面的吸附; 而在较高的 pH 值下, 溶液中以 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为主要存在形

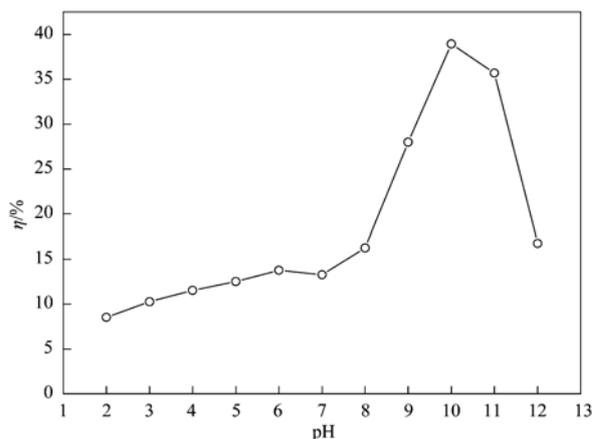


图5 pH 对 DMBC400 吸附氨氮的影响

Fig. 5 Effects of pH on NH_4^+ adsorption onto DMBC400

式, 减小了 NH_4^+ 的自由度, 因此, 过高或过低的 pH 值都不利于 NH_4^+ 的吸附.

2.7 DMBC400 粒径的影响

考察了 DMBC400 分别过 40、60 和 80 目筛子, 25°C 条件下粒径对 DMBC400 吸附氨氮的影响, 试验结果如图 6 所示.

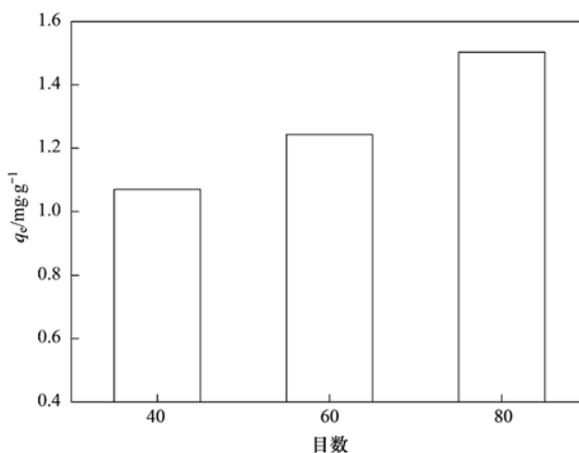


图6 DMBC400 粒径大小对吸附氨氮的影响

Fig. 6 Effects of adsorbent particle size on NH_4^+ adsorption onto DMBC400

从图 6 中可以看出, 生物炭粒径大小对吸附量有较大影响. 生物炭粒径越小, 对氨氮的吸附量越大, 生物炭粒径从 40 目减小到 80 目, DMBC400 对氨氮的吸附量相应地从 $1.069 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $1.503 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 增长了 1.4 倍. 生物炭的表面积是影响吸附量的关键因素, 这是因为单位质量的生物炭来说, 粒径越小, 表面积就越大, 表面能作用明显, 所以吸附效果就比较显著.

2.8 共存阳离子的影响

共存阳离子的存在会影响生物炭对氨氮的吸

附,因此通过竞争吸附试验研究了 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 含氮氮溶液中加入浓度为 0、50、100、150、200 和 250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na^+ 、 Ca^{2+} 后 DMBC400 对氨氮的吸附性能影响,结果如图 7 所示。

由图 7 看出,随着 Na^+ 、 Ca^{2+} 浓度的升高,DMBC400 对氨氮的吸附量逐渐减小,当溶液共存的 Na^+ 浓度由 0 增加到 $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,DMBC400 对氨氮的吸附量由 $1.532 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 $1.069 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当溶液中的 Ca^{2+} 浓度由 0 增加到 $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,DMBC400 对氨氮的吸附量由 $1.532 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 $1.358 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,随着浓度的增加,对氨氮的吸附量影响趋缓。 Na^+ 、 Ca^{2+} 存在时 DMBC400 对氨氮存在抑制现象主要是由于 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 产生竞争吸附作用,而且随着阳离子浓度的初始浓度增加这种竞争作用随之增强。在相同阳离子浓度情况下, Na^+ 、 Ca^{2+} 对 DMBC400 吸附氨氮的影响大小顺序为 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 。这主要是因为 Na^+ 水合离子半径小于 Ca^{2+} 水合离子半径,与同为一价阳离子的 NH_4^+ 水合离子半径相近, Na^+ 与溶液中的 NH_4^+ 竞争生物炭上的吸附位点作用更强^[4]。

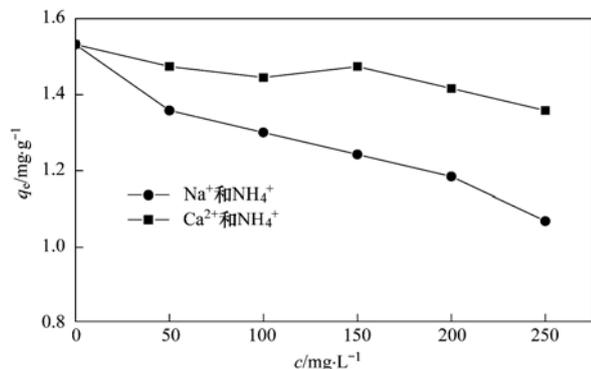


图 7 共存阳离子对 DMBC400 吸附氨氮的影响

Fig. 7 Effects of coexisting cations on NH_4^+ adsorption onto DMBC400

3 结论

(1) 准二级动力学方程很好地描述氨氮在 DMBC400 上的吸附过程,颗粒内扩散方程拟合图形分为两部分,说明 DMBC400 对氨氮的吸附是由表面吸附速率和颗粒内扩散共同控制的。Freundlich 吸附等温方程能很好拟合等温吸附数据,表明 DMBC400 对氨氮的吸附以多分子层不均匀吸附模式为主。

(2) 吸附热力学研究表明,不同温度下该吸附反应的 $\Delta G^0 < 0$ 、 $\Delta H^0 > 0$ 以及 $\Delta S^0 > 0$ 。即牛粪生物炭吸附氨氮的反应为自发过程,其吸附过程为吸热,

吸附过程其固液界面的自由度增加。

(3) 投加量影响试验确定牛粪生物炭吸附氨氮最佳投加量为 $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。pH 值对 DMBC400 吸附氨氮主要是因为 pH 改变了氨氮在水中的存在形式。共存阳离子 Na^+ 和 Ca^{2+} 的存在对氨氮的吸附产生影响,且在 Na^+ 和 Ca^{2+} 浓度相同的条件下,对 DMBC400 吸附氨氮影响大小顺序为 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 。

参考文献:

- [1] 刘炎,石小荣,崔益斌,等. 高浓度氨氮胁迫对纤细裸藻的毒性效应[J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4386-4391.
- [2] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents - A review[J]. Journal of Environmental Management, 2013, **131**: 363-374.
- [3] Andalib M, Nakhla G, Zhu J. High rate biological nutrient removal from high strength wastewater using anaerobic-circulating fluidized bed bioreactor (A-CFBBR) [J]. Bioresource Technology, 2012, **118**: 526-535.
- [4] Huang H M, Xiao X M, Yan B, et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural chinese (chende) zeolite as adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **175** (1-3): 247-252.
- [5] 周珊,陈斌,王佳莹,等. 改性竹炭对氨氮的吸附性能研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2007, **33** (5): 584-590.
- [6] Kim Y J, Choi J H. Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization[J]. Water Research, 2012, **46**(18): 6033-6039.
- [7] 罗仙平,李健昌,严群,等. 处理低浓度氨氮废水吸附材料的筛选[J]. 化工学报, 2010, **61**(1): 216-222.
- [8] Gupta V K, Carrott P J M, Carrott M M L R, et al. Low-cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment—a review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2009, **39**(10): 783-842.
- [9] Wang Z H, Guo H, Shen F, et al. Biochar produced from oak sawdust by lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}) [J]. Chemosphere, 2015, **119**: 646-653.
- [10] Cao X D, Ma L N, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(9): 3285-3291.
- [11] Inyang M, Gao B, Yao Y, et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass[J]. Bioresource Technology, 2012, **110**: 50-56.
- [12] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42** (14): 5137-5143.
- [13] Liu W J, Zeng F X, Jiang H, et al. Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass [J].

- Bioresource Technology, 2011, **102**(17): 8247-8252.
- [14] Hale S E, Alling V, Martinsen V, *et al.* The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars[J]. Chemosphere, 2013, **91**(11): 1612-1619.
- [15] Roberts K G, Gloy B A, Joseph S, *et al.* Life cycle assessment of biochar systems: Estimating the energetic, economic, and climate change potential [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **44**(2): 827-833.
- [16] Lehmann J. A handful of carbon [J]. Nature, 2007, **447**(7141): 143-144.
- [17] Chen B L, Johnson E J, Chefetz B, *et al.* Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials; Role of polarity and accessibility[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(16): 6138-6146.
- [18] Gerente C, Lee V K C, Le Cloirec P, *et al.* Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption-mechanisms and models review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2007, **37**(1): 41-127.
- [19] Arami M, Limaee N Y, Mahmoodi N M. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, **139**(1): 2-10.
- [20] Vadivelan V, Kumar K V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **286**(1): 90-100.
- [21] Zhao Y F, Zhang B, Zhang X, *et al.* Preparation of highly ordered cubic NaA zeolite from halloysite mineral for adsorption of ammonium ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **178**(1-3): 658-664.
- [22] Maszkowska J, Wagil M, Mioduszevska K, *et al.* Thermodynamic studies for adsorption of ionizable pharmaceuticals onto soil [J]. Chemosphere, 2014, **111**: 568-574.
- [23] Karadag D, Koc Y, Turan M, *et al.* A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **144**(1-2): 432-437.
- [24] Widiastuti N, Wu H W, Ang H M, *et al.* Removal of ammonium from greywater using natural zeolite [J]. Desalination, 2011, **277**(1-3): 15-23.
- [25] Qiu Y P, Cheng H Y, Xu C, *et al.* Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead (II) adsorption[J]. Water Research, 2008, **42**(3): 567-574.

CONTENTS

Pollution of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matters of Shenzhen	SUN Jian-lin, CHANG Wen-jing, CHEN Zheng-xia, <i>et al.</i> (1513)
Emission Characteristics of VOCs from Typical Restaurants in Beijing	CUI Tong, CHENG Jing-chen, HE Wan-qing, <i>et al.</i> (1523)
Characteristics Analysis of Sulfur Dioxide in Pearl River Delta from 2006 to 2010	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (1530)
Comparison Test Between PM _{2.5} Continuous Monitoring System and Manual Sampling Analysis for PM _{2.5} in Ambient Air	WANG Qiang, ZHONG Qi, CHI Ying, <i>et al.</i> (1538)
Determination and Emission of Condensable Particulate Matter from Coal-fired Power Plants	PEI Bing (1544)
Potential Carbon Fixation Capability of Non-photosynthetic Microbial Community at Different Depth of the South China Sea and Its Response to Different Electron Donors	FANG Feng, WANG Lei, XI Xue-fei, <i>et al.</i> (1550)
Remote Sensing Estimation of Chlorophyll-a Concentration in Inland Lakes Based on GOCI Image and Optical Classification of Water Body	FENG Chi, JIN Qi, WANG Yan-nan, <i>et al.</i> (1557)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Qingshuijiang River Basin at Wet Season in Guizhou Province	LÜ Jie-mei, AN Yan-ling, WU Qi-xin, <i>et al.</i> (1565)
Temporal-spatial Variation and Source Identification of Hydro-chemical Characteristics in Shima River Catchment, Dongguan City	GAO Lei, CHEN Jian-yao, WANG Jiang, <i>et al.</i> (1573)
Response and Control Factors of Groundwater to Extreme Weather, Jiguan Cave, Henan Province, China	LIU Xiao, YANG Yan, PENG Tao, <i>et al.</i> (1582)
Impact of Rocky Desertification Treatment on Underground Water Chemistry and Dissolved Inorganic Carbon Isotope in Karst Areas	XIAO Shi-zhen, XIONG Kang-ning, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (1590)
Difference of Karst Carbon Sink Under Different Land Use and Land Cover Areas in Dry Season	ZHAO Rui-yi, LIANG Zuo-bing, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (1598)
Vertical Migration Characteristics of Organochlorine Pesticides in Overlying Soil in Karst Terranes and Its Impact on Groundwater	SUN Yu-chuan, WANG Yong-qi, LIANG Zuo-bing, <i>et al.</i> (1605)
Pollution Status and Migration of Mercury in the Sediments of Nansi Lake in Shandong Province	CAO Fei-fei, YANG Li-yuan, PANG Xu-gui, <i>et al.</i> (1615)
Response of Sediment Micro Environment and Micro Interface to Physical Disturbance Intensity Under the Disturbance of <i>Chironomus plumosus</i>	SHI Xiao-dan, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1622)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition and Associated Impact on N Transport in the Watershed of Red Soil Area in Southern China	HAO Zhuo, GAO Yang, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1630)
Effect of Different Purple Parent Rock on Removal Rates of Nitrogen, Phosphorus and Organics in Landscape Water	HUANG Xue-jiao, LIU Xiao-chen, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1639)
Effects of <i>Litchi chinensis</i> Defoliation on Growth and Photosynthesis of <i>Microcystis aeruginosa</i>	WANG Xiao-xiong, JIANG Chen-chun, LI Jin-wei, <i>et al.</i> (1648)
Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to Green Algae	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (1655)
Formation Mechanism of the Disinfection By-product 1,1-Dichloroacetone in Drinking Water	DING Chun-sheng, MENG Zhuang, XU Yang-yang, <i>et al.</i> (1662)
Degradation Kinetics and Formation of Disinfection By-products During Linuron Chlorination in Drinking Water	LING Xiao, HU Chen-yan, CHENG Ming, <i>et al.</i> (1668)
Interference for Various Quench Agents of Chemical Disinfectants on Detection of Endotoxin Activities in Water	ZHANG Can, LIU Wen-jun, SHI Yun, <i>et al.</i> (1674)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Dairy Manure Biochar	MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, DIAO Jing-ru, <i>et al.</i> (1678)
Absorption of Uranium with Tea Oil Tree Sawdust Modified by Succinic Acid	ZHANG Xiao-feng, CHEN Di-yun, PENG Yan, <i>et al.</i> (1686)
Effect of Membrane Wettability on Membrane Fouling and Chemical Durability of SPG Membranes	ZHANG Jing, XIAO Tai-min, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (1694)
TiO ₂ -Induced Photodegradation of Levofloxacin by Visible Light and Its Mechanism	GUO Hong-sheng, LIU Ya-nan, QIAO Qi, <i>et al.</i> (1700)
Performance of Novel Macromolecule Flocculant in the Treatment of Wastewater Containing Cr(VI) Ions	WANG Gang, DU Feng-ling, CHANG Qing, <i>et al.</i> (1707)
On-line Estimation for the Amount of Stored PHA in Activated Sludge Based on OUR-HPR Measurements	ZENG Shan-wen, WANG Ze-yu, GAO Jing, <i>et al.</i> (1713)
Formation Mechanism of Self-forming Dynamic Membrane During Separation of High-concentration Sewage Sludge Fermented for Acid Production	HUANG Shuai, LIU Hong-bo, YIN Bo, <i>et al.</i> (1720)
Influence of Air Flux on Municipal Sludge Biodrying in a Pilot Scale Test	ZHANG Yu, HAN Rong, LU Wen-jing, <i>et al.</i> (1727)
Extraction of Heavy Metals from Sludge Using Biodegradable Chelating Agent <i>N,N</i> -bis(carboxymethyl) Glutamic Acid Tetrasodium	WU Qing, CUI Yan-rui, TANG Xiao-xiao, <i>et al.</i> (1733)
Biodiversity and Function Analyses of BIOLAK Activated Sludge Metagenome	TIAN Mei, LIU Han-lu, SHEN Xin, <i>et al.</i> (1739)
Characteristics of Nitrogen Removal by a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterium YL	LIANG Xian, REN Yong-xiang, YANG Lei, <i>et al.</i> (1749)
Biodegradation Characteristics and Kinetics of <i>p</i> -nitrophenol by Strain <i>Arthrobacter</i> sp. CN2	REN Lei, SHI Yan-hua, JIA Yang, <i>et al.</i> (1757)
Biodegradation of Pyrene by Intact Cells and Spores of <i>Brevibacillus brevis</i>	LIU Zhi-chen, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i> (1763)
Investigation of Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in Landfill	LI Lei, XU Jing, ZHAO You-cai, <i>et al.</i> (1769)
Investigation of Antibiotic Resistance of Indigenous Bacteria and Abundance of Class I Integron in Matrix of Constructed Wetlands of Different Configurations	MAI Xiao-bei, TAO Ran, YANG Yang, <i>et al.</i> (1776)
Effects of Nitrate and CH ₄ on Anaerobic Oxidation of BETX in Landfill Cover Soils	LIU Rong, LONG Yan, WANG Li-li, <i>et al.</i> (1785)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Planted Larch Forest in Shanxi Plateau	YAN Jun-xia, LI Hong-jian, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (1793)
Effects of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration and Temperature Sensitivity in Spring Maize Field in Semi-Arid Regions on Loess Plateau	JIANG Ji-shao, GUO Sheng-li, WANG Rui, <i>et al.</i> (1802)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in the Street Dusts in Xuanwei and Their Health Risk Assessment	ZHANG Wen-chao, LÜ Sen-lin, LIU Ding-yu, <i>et al.</i> (1810)
Spatial Distribution of Magnetic Properties of Street Dust in Baoji City and Its Implications of Environment	ZHANG Jun-hui, WANG Jin, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (1818)
Effect of Long-term Fertilizer Application on the Stability of Organic Carbon in Particle Size Fractions of a Paddy Soil in Zhejiang Province, China	MAO Xia-li, LU Kou-ping, SUN Tao, <i>et al.</i> (1827)
Effects of Different Reclaimed Scenarios on Soil Microbe and Enzyme Activities in Mining Areas	LI Jun-jian, LIU Feng, ZHOU Xiao-mei (1836)
Soil Microorganism Characteristics and Soil Nutrients of Different Wetlands in Sanjinag Plain, Northeast China	XIAO Ye, HUANG Zhi-gang, WU Hai-tao, <i>et al.</i> (1842)
Strengthening Effects of Sodium Salts on Washing Kerosene Contaminated Soil with Surfactants	HUANG Zhao-lu, CHEN Quan-yuan, ZHOU Juan, <i>et al.</i> (1849)
Effects and Biological Response on Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil	YANG Qian, WU Man-li, NIE Mai-qian, <i>et al.</i> (1856)
Enhanced Phytoextraction of Heavy Metals from Contaminated Soils Using <i>Sedum alfredii</i> Hance with Biodegradable Chelate GLDA	WEI Ze-bin, CHEN Xiao-hong, WU Qi-tang, <i>et al.</i> (1864)
Speciation Characteristics and Bioavailability of Heavy Metals in Oasis Soil Under Pb, Zn Combined Stress	JIN Cheng, ZHAO Zhuan-jun, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (1870)
Influence of Sulfur on the Formation of Fe-Mn Plaque on Root and Uptake of Cd by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.)	WANG Dan, LI Xin, WANG Dai-chang, <i>et al.</i> (1877)
Effects of Ozone on Photosynthesis of Several Plants	LI Miao-miao (1888)
A Method Research on Environmental Damage Assessment of a Truck Rollover Pollution Incident	CAI Feng, ZHAO Shi-bo, CHEN Gang-cai, <i>et al.</i> (1902)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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5月15日 第36卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 5 May 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