

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响	
利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态	周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)
南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究	黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)
北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究	朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)
重庆市主城区 PM _{2.5} 时空分布特征	苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)
大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比	刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)
深圳市大气中全氟化合物的残留特征	庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)
北京上甸子站大气 CO ₂ 及 δ ¹³ C(CO ₂) 本底变化	何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)
梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布	夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)
城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险	刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)
北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估	刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)
西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析	曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)
PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究	王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)
海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价	刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)
曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究	张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)
滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源	薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)
江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价	李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)
城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究	李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)
我国北方温排水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性	刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)
额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征	曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)
太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析	韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)
铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征	冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)
基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究	程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)
重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算	马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)
山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)
伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡河道脱氮机制的影响	邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)
环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征	韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)
藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律	高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)
扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响	陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)
铅改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响	郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)
电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究	章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)
水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用	王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)
多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除	赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)
污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析	乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)
高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析	牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)
连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制	李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)
反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复	吴鹏, 张诗颖, 宋吟玲, 徐乐中, 沈耀良 (1472)
低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响	王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)
低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究	何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)
短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响	杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)
不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子	谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)
塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性	崔海, 张亚红 (1507)
小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响	贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)
鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析	刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)
水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素	王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)
高温纤维素降解菌筛选及产酶特性	罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)
基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发	冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)
养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价	戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)
4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响	金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)
新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应	王兰君, 王金花, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)
水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究	林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)
《环境科学》征订启事 (1218) 《环境科学》征稿简则 (1370) 信息 (1352, 1412, 1498)	

水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用

赖立¹, 谢强^{1,2}, 方文侃¹, 邢明超¹, 吴德意^{1*}

(1. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; 2. 上海交通大学农业与生物学院, 上海 200240)

摘要: 在磁铁矿纳米颗粒表面包被硅壳后再包被水合氧化铝, 制备了具备核壳结构的磁性纳米颗粒除磷吸附剂(磁性氧化铝), 通过 XRD、TEM、VSM、BET 比表面积测定进行了表征。XRD 和 TEM 结果显示了核壳结构的存在, 其饱和磁化强度达 $56.00 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 比表面积达 $47.27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。Langmuir 模型计算的磷最大吸附量为 $12.90 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 且在 25°C 和 50°C 下均保持稳定, 反应快速, 40min 磷去除率达 96% 以上。磁性纳米吸附剂对磷的吸附与 pH 关系密切, 在 pH 为 5~9 时磷去除率达 90% 以上。采用实际污水实验, 最佳投量为 $1.25 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 。吸附-脱附-再生实验结果表明, 磷吸附率随循环次数增加稍有下降, 吸附的磷可以通过 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 脱附, 脱附率为 90% 左右, 且吸附剂可以进行再生, 具有反复利用和回收磷资源的潜力。

关键词: 磁性纳米颗粒; 水合氧化铝; 核壳结构; 磷; 去除; 回收

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1444-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.04.032

Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ Nanoparticles Functionalized with Hydrous Aluminum Oxide

LAI Li¹, XIE Qiang^{1,2}, FANG Wen-kan¹, XING Ming-chao¹, WU De-yi^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: A novel magnetic core/shell structured nano-particle $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ phosphor-removal absorbent functionalized with hydrous aluminum oxides ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) was synthesized. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ was characterized by XRD, TEM, VSM and BET nitrogen adsorption experiment. The XRD and TEM results demonstrated the presence of the core/shell structure, with saturated magnetization and specific surface area of $56.00 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ and $47.27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. In batch phosphor adsorption experiment, the Langmuir adsorption maximum capacity was $12.90 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and nearly 96% phosphor could be rapidly removed within a contact time of 40 min. Adsorption of phosphor on $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ was highly dependent on pH condition, and the favored pH range was 5-9 in which the phosphor removal rate was above 90%. In the treatment of sewage water, the recommended dosage was $1.25 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$. In 5 cycles of adsorption-regeneration-desorption experiment, over 90% of the adsorbed phosphor could be desorbed with $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH, and $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ could be reused after regeneration by pH adjustment with slightly decreased phosphor removal rate with increasing recycling number, which proved the recyclability of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and thereby its potential in recycling of phosphor resources.

Key words: magnetic nano-particle; hydrous aluminum hydroxide; core-shell structure; phosphor; removal; recycle

近年来,水体富营养化已成为我国主要环境问题之一。磷是影响水体富营养化的主要原因^[1,2]。同时,磷肥又是当今农业中最重要的肥料资源之一^[3]。在各类(污)水除磷处理反应过程中^[4~19],吸附具有稳定性好,操作简便,成本较低,占地面积小,没有二次污染物生成和可以实现磷回收等优点。其中,(水合)氧化铝或含有(水合)氧化铝的物质用于除磷已有不少研究,结果表明效果良好^[20~23]。然而,与其他粉末状的材料相似,(水合)氧化铝在使用后很难回收再利用。为解决这一问题,近年来人们开始研究磁性吸附材料^[11,13,15~19]用于除磷处理。但直接使用磁铁矿有两大问题:磁铁矿本身除磷效果较为有限^[15,16];且磁铁矿中的 Fe^{2+} 在水中不稳

定,可被氧化成 Fe^{3+} ^[17~19]。本研究在磁铁矿表面包被硅壳后再包被水合氧化铝,制备具备核壳结构的、易于磁分离和反复使用的磁性纳米颗粒吸附剂(磁性氧化铝)用于(污)水除磷。

1 材料与方法

1.1 材料的制备

磁铁矿的制备: Fe^{3+} ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和 Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 以量比 2:1 的比例溶解后置入三颈

收稿日期: 2015-10-08; 修订日期: 2015-11-17

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21507084); 第七期上海大学生创新活动计划项目(S1601AP007003)

作者简介: 赖立(1991~),男,硕士研究生,主要研究方向为水处理吸附剂, E-mail: kkkenny@sjtu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: dywu@sjtu.edu.cn

烧瓶,在搅拌条件下通过共沉淀的方法制备磁铁矿(氮气氛,pH 终点 11.5)。磁铁矿产物用磁铁进行分离,用去离子水(两次)、乙醇(两次)和丙酮(一次)清洗后,置于真空干燥器中室温抽真空干燥,然后研磨,过 80 目筛后备用。

磁铁矿表面的硅层包被:将 10 g 磁铁矿均匀分散于乙醇(1 600 mL)和去离子水(400 mL)的混合溶剂中,在搅拌条件下加入 100 mL 氨水(28%)。然后,将 3.26 mL 正硅酸四乙酯(98.6%)缓缓滴入上述悬浊液中。硅包被产物用磁铁分离后直接包水合氧化铝。

磁性氧化铝的制备:将 0.01 mol AlCl_3 溶于 500 mL 去离子水中并直接倒入上一步得到的硅包被磁铁矿中。然后在搅拌条件下以 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度缓缓加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液直到最终 pH 为 7.6。然后用磁铁进行磁分离,并用去离子水(两次)、乙醇(两次)和丙酮(一次)清洗后,室温风干,研磨,过 80 目筛备用。

1.2 材料的表征

使用 X 射线荧光分析(PW2404, PHILIPS Company)对材料的化学成分进行测定;使用 D8 ADVANCE(BRUKER-AXS)X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, 30 kV, 50 mA)测定矿物结晶成分;使用 Tecnai G2 F20 (FEI)型电子显微镜(200 kV)鉴定表面形貌;BET (Brunauer-Emmett-Teller)比表面积通过 ASAP 2010 M + C (Micromeritics Inc)测定;饱和磁化强度通过振动磁强计(VSM) (Lakeshore)测定。

1.3 吸附实验

吸附等温线:精确称取约 0.1 g 样品置于 250 mL 锥形瓶中,加入初始浓度为 $0 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸二氢钾溶液(本研究中 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 均以 P 计)。在摇床中(25°C 和 50°C)反应 24 h 后,用磁铁进行固液分离,通过磷钼蓝比色法测量上清液磷浓度,计算吸附量,并对实验数据分别用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型进行拟合,计算出相关参数并比较。

Langmuir 等温吸附模型:

$$q_e = Q_{\max} K_L \frac{c_e}{1 + K_L c_e}$$

Freundlich 等温吸附模型:

$$q_e = K_F c_e^{1/n}$$

式中, q_e 为磷吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, c_e 为反应后磷平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, K_L 为与吸附位点与磷结合能力有关的 Langmuir 常数, $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$, $Q_{\max}$ 为最大吸附量,

$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, K_F 为与最大吸附量有关的 Freundlich 常数, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $1/n$ 为与吸附密度有关的常数。

吸附动力学、pH 影响和在实际污水中的投量实验:吸附动力学实验采用的磷溶液初始浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附实验条件除反应时间外与上述相同,即在 $0 \sim 24 \text{ h}$ 之间的不同时间间隔取出样品,测定上清液中的磷浓度,并对实验数据分别用准一级与准二级动力学模型进行拟合。

准一级动力学模型:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{K_1 t}{2.303}$$

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

式中, t 为反应时间, min, q_t 和 q_e 分别为在固定时间段 t 及吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, K_1 为准一级动力参数, min; K_2 为准二级动力学参数, $\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ 。

在 pH 的影响实验研究中,采用的磷溶液初始浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 HCl 与 NaOH 调节溶液 pH 为 $2 \sim 12$ 。在实际污水投量影响实验中,取上海市闵行污水处理厂二沉池出水,磁性氧化铝的投量为 $0.01 \sim 2.0 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 。污水在实验前过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,污水的各离子浓度通过离子色谱仪(METROHM, MICI)和电感耦合等离子发射光谱(PERKINELMER, Optima8000)测定。

吸附剂的吸附-解吸-再生实验:首先进行初始浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液吸附实验,然后磁分离,收集上清液测定平衡磷浓度计算磷吸附量。固相用去离子水清洗 3 遍。脱附实验采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,固液比为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 预先用硅钼蓝比色法测定脱附后 Si 的溶出情况。固液分离同样采用磁铁进行,收集上清液测定脱附液磷浓度。在再生实验中,先用去离子水清洗脱附后的吸附剂一遍,再加入去离子水,调整 pH 到吸附前水平,然后加入磷溶液进入下一循环的吸附实验。吸附-解吸-再生实验一共持续 5 个循环。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

表 1 为磁性氧化铝的元素成分分析。从中可知,通过 X 射线荧光分析测定,磁性氧化铝所含 Fe、Si、Al 氧化物总和为 97.5%, 在制备过程中产生的杂质仅为 2.5%。其中,元素 Si 与元素 Fe 的摩尔分

数为 16.0%，元素 Al 与元素 Fe 的摩尔分数为 34.1%，元素分析结果清晰地说明 TEOS 及水和氧化铝均被成功地负载在纳米磁铁矿颗粒的表面，相

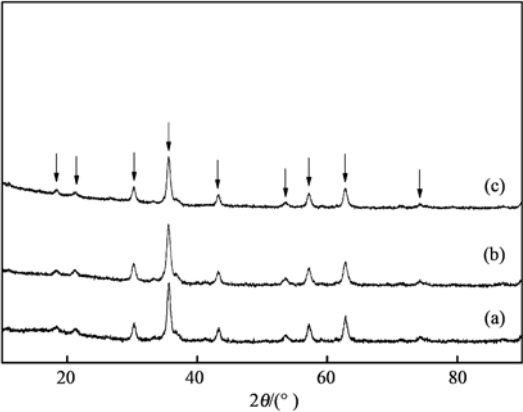
关含量比与添加浓度之差可能来源于材料表面包被的不均匀与磁铁矿颗粒的团聚现象，但这并不影响材料在使用中的除磷效果。

表 1 磁性氧化铝的元素成分分析¹⁾

Table 1 Elemental composition of Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O						
成分	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	杂质	总和
含量/%	72.9	15.8	8.8	1.8	0.7	100.0

1) X 射线荧光分析仪测定元素含量,并以氧化物形式归一化反映

图 1 为磁铁矿、硅包被的磁铁矿和磁性氧化铝的 XRD 图谱。从中可知,XRD 图谱中的强衍射峰出现在 30.1°、35.6°、57.3°、62.9°,这些峰连同其它的可观测到的弱吸收峰均可归属于磁铁矿的特征峰(JCPDS card no. 77-1545)。结果同时表明外层包被硅壳及水合氧化铝没有导致新的吸收峰的出现,说明包被在磁铁矿表层的硅及水合氧化铝为没有特定晶型的物质。



(a) 磁铁矿;(b) 硅包被的磁铁矿;(c) 磁性氧化铝;
箭头所指为磁铁矿的特征峰

图 1 磁铁矿、硅包被的磁铁矿及磁性氧化铝的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of magnetite Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@Al₂O₃·nH₂O

图 2 为磁铁矿、硅包被的磁铁矿和磁性氧化铝的 TEM 图谱。从中可知,磁铁矿为形状规则,边缘

光滑的类圆形或类菱形颗粒,粒径为 10~40 nm。当磁铁矿表面包被硅壳后,颗粒边缘出现了较明显的粗糙结构物质,厚度约为 1 nm。当进一步包被水合氧化铝后,表面结构发生更明显的改变,较深色的外层水合氧化铝与内层较浅色的硅层的边界十分清晰,外层水合氧化铝的厚度约为 2~5 nm,三层壳核结构基本形成。对 Si 和 Al 包被效率的测定证明 98% 以上的添加的硅和铝被成功包被在磁铁矿表面。

表 2 为磁铁矿、硅包被的磁铁矿和磁性氧化铝的比表面积和饱和磁化强度。从中可知,磁铁矿比表面积达 65.78 m²·g⁻¹。包被硅壳后由于颗粒变大,比表面积略微有所下降,为 62.14 m²·g⁻¹,进一步包被水合氧化铝后比表面积降至 47.12 m²·g⁻¹。此外,磁铁矿饱和磁化强度达 62.55 emu·g⁻¹。在包被硅壳及水合氧化铝后饱和磁化强度分别降至 54.45 emu·g⁻¹和 56.00 emu·g⁻¹。在包被硅壳后再包被水合氧化铝反而使得磁化强度微增,其原因有待进一步研究。重要的是虽然由于硅壳及水合氧化铝等非磁性物质的包被使得饱和磁化强度稍有下降,但其绝对值仍然相当高,完全具备了良好的磁分离性能。

2.2 吸附等温线

磁性氧化铝的磷等温吸附线示于图 3,通过 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型线性拟合的相

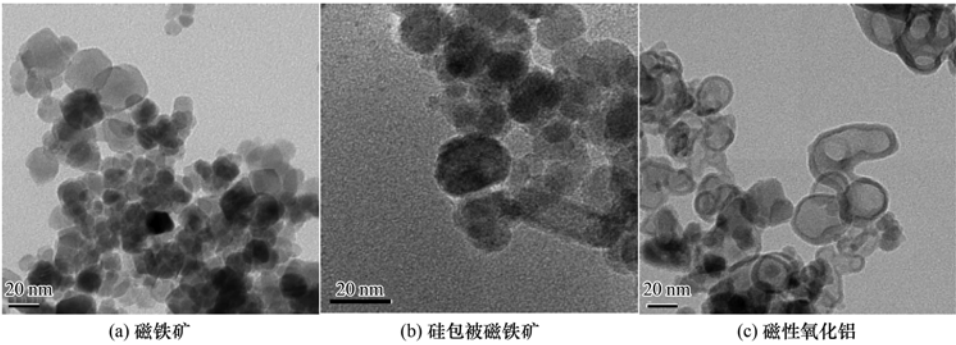


图 2 磁铁矿、硅包被磁铁矿及磁性氧化铝的透射电镜图

Fig. 2 TEM images of Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@SiO₂@Al₂O₃·nH₂O

表 2 磁铁矿、硅包被的磁铁矿及磁性氧化铝的
比表面积及饱和磁化强度

Table 2 BET surface areas and saturated magnetization of Fe_3O_4 , silica coated Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		
材料	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	饱和磁化强度 $/\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$
磁铁矿	65.78	62.55
硅包被磁铁矿	62.14	54.45
磁性氧化铝	47.21	56.00

关数据示于表 3。从中可见在 25℃ 下和 50℃ 下, Langmuir 模型的相关系数 [$r^2 = 0.995(25^\circ\text{C})/0.998(50^\circ\text{C})$] 均高于 Freundlich 模型 [$r^2 = 0.966(25^\circ\text{C})/0.972(50^\circ\text{C})$]。在 25℃ 和 50℃ 下, 由 Langmuir 等温吸附模型计算的最大吸附量分别为 $12.90 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $14.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 温度的提升对于磁性氧化铝对磷的最大吸附量有略微的提升作用。表 4 是磁性氧化铝与文献中一些磁性吸附剂, 含铝吸附剂及铁铝复合吸附剂的最大吸附量的比较, 反映出磁性氧化铝具有较好的除磷潜力。且磁性氧化铝的最大优势是吸附后极易进行固液磁分离, 从而可反复使用。虽然前人^[15, 16]报道了磁铁矿对磷有一定的吸附效果(表 4), 但其无法克服在实际应用时磁铁矿中的 Fe^{2+} 易氧化的弊端。为了判断磁性氧化铝的包被情况以及铁和铝在除磷方面的贡献, 本实验同时测定了磁铁矿及硅包被的磁铁矿在 25℃ 下的磷最大吸附量, 其值分别为 $11.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (磁铁矿) 和 $1.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (硅包被的磁铁矿)。由此可以看出, 虽然磁铁矿对磷有一定吸附效果, 但在包被了 TEOS 以后, 磁铁矿被 Si 层牢牢地覆盖, 虽然失去了吸附能力, 但被包面硅层充分的保护, 磁性氧化铝的除磷能力几乎全部来源于表面的水合氧化铝。

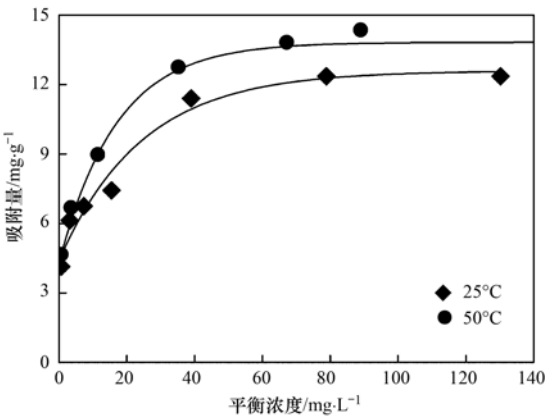


图 3 磁性氧化铝的磷吸附等温线
Fig. 3 Phosphor adsorption isotherm of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

表 3 磁性氧化铝的等温吸附模型的相关参数¹⁾
Table 3 Parameters of phosphor adsorption by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

温度/℃	模型	参数	数值
25	Langmuir 模型	$Q_{\max}$	12.90
		K_L	0.238
		r^2	0.995
	Freundlich 模型	K_F	4.610
		$1/n$	0.078
		r^2	0.966
50	Langmuir 模型	$Q_{\max}$	14.32
		K_L	0.296
		r^2	0.998
	Freundlich 模型	K_F	5.387
		$1/n$	0.212
		r^2	0.972

1) r^2 为相关系数

表 4 磷吸附能力对比

Table 4 Comparison of phosphor adsorption capacities
of tested materials

材料	温度/℃	$Q_{\max}/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	文献
磁性氧化铝	25	12.9	本研究
磁性氧化铝	50	14.32	本研究
磁铁矿	30	5.03	[15]
磁铁矿	25	5.20	[16]
给水厂铁铝泥	30	45.45 (以正磷酸盐计)	[7]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	25	0.32 ~ 0.736	[21]
氧化铁	21 ~ 22	8.21	[31]
合成氧化铝	22	35.03	[32]
水铁矿	22	42.78	[32]
针铁矿	22	6.42	[32]
天然沸石	25	2.61	[33]
铝-硅纳米颗粒	25	8.8	[34]

2.3 吸附动力学

磁性氧化铝的磷去除率随时间变化曲线示于图 4, 通过准一级和准二级动力学模型拟合的相关数据示于表 5。如图 4 所示, 磁性氧化铝除磷速率较快, 40 min 后去除率达到 95%, 在这之后去除率基本达到平衡, 稳定在 96% ~ 97%。由表 5 拟合结果

表 5 磁性氧化铝的吸附动力学模型的相关参数

Table 5 Parameters of adsorption kinetics models for phosphor
adsorption by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

模型	参数	数值
准一级模型	q_e	0.157
	K_1	0.002
	r^2	0.294
准二级模型	q_e	1.828
	K_2	0.171
	r^2	0.999

1) r^2 为相关系数

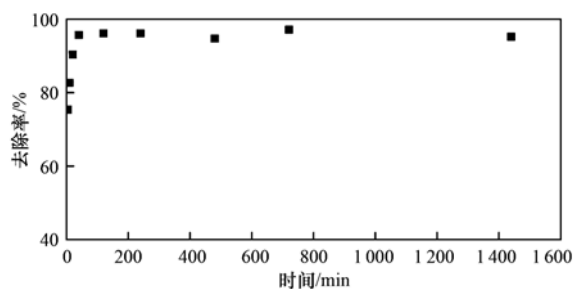


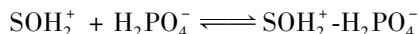
图4 磁性氧化铝对磷的去除率随时间的变化曲线

Fig. 4 Phosphor removal rate of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as function of contact time

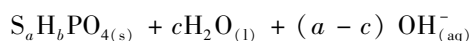
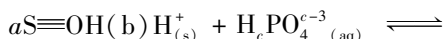
表明,比起准一级动力学方程($r^2 = 0.294$)准二级动力学模型对磁性氧化铝磷吸附动力学实验数据的拟合更好,相关系数高达 0.999,这说明该吸附过程为化学吸附,吸附速度与电子对的共用有关^[24].

2.4 pH 的影响

磷与(水合)氧化铝的吸附机制可归因于磷酸根离子与表面羟基的相互作用. 这一作用来自两个方面:①磷与吸附剂通过静电引力形成至少一层水分子存在的外层表面复合物,也称静电吸附;②磷直接和吸附剂通过形成新的共价键而引起的无水分子存在的内层表面复合物,也称配位吸附,吸附过程伴随着表面羟基的释放. 静电吸附的吸附机制为:



配位吸附的机制可表达为:



式中, S 为金属原子(Fe 或 Al), OH^- 为羟基, a 、 b 、 c 为系数,其中 c 为磷酸根离子所含的质子数,取值 ≤ 3 ^[27].

图 5 为磁性氧化铝对磷去除率和磁性氧化铝表面水合氧化铝溶出率随 pH 的变化曲线. 从中可知,磁性氧化铝对磷的吸附效果在 pH 范围为 5~9 时最大,在 pH 小于 5 和大于 9 时均出现明显的下降. 在碱性环境下,磁性氧化铝表面由于去质子化作用而不带正电荷,甚至带负电荷,不会产生与磷酸根的静电引力作用. 同时,由于内层络合物的形成是伴随着吸附剂表面羟基释放的反应,随着溶液中 OH^- 离子的增加,络合反应平衡左移,配位吸附反应受到抑制. 在酸性环境下,虽然络合反应和静电同时发生作用,但由图 5 可知,表面水合氧化铝在 pH 小于 5 时开始发生溶解,这是导致磷酸根在低 pH 条件下吸附减少的主要原因. 从实验结果来看,磁性氧化铝对水中磷酸根的吸附依存于 pH,最适 pH 为 5~

9. 值得指出的是,该 pH 范围也正好是一般的污水的 pH 值范围.

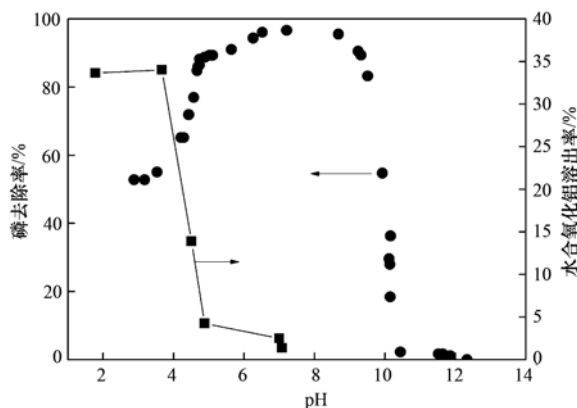


图5 磁性氧化铝对磷去除率和磁性氧化铝表面水合氧化铝溶出率随 pH 的变化曲线

Fig. 5 Phosphor removal rate and hydrous aluminum leachate of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as function of pH

2.5 实际污水处理中投加量的影响

图 6 为在实际污水处理中磷吸附量与去除率随投量的变化曲线. 从中可知,随着投加量的增加,单位质量吸附剂的磷吸附量呈现先增加后减少的趋势,但磷去除率不断提升. 当投加量从 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,磷的去除率从低于 10% 增加到了高于 90%,但随着投加量的进一步增加,去除率增加趋势逐渐变缓,从 $1.25 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 增加到 $2 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 仅使去除率增加不到 5%. 在实际生活污水处理中, $1.25 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 是一个比较经济的投量. 同时,在投量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在实际污水中的磷去除率仅为 75%,与在去离子水实验中的 97% 相比,下降了近 20%. 污水中的共存离子应该是导致磷去除率降低的主要原因.

2.6 吸附-解吸-再生实验

虽然磁性氧化铝显示出较好的磷吸附能力,但

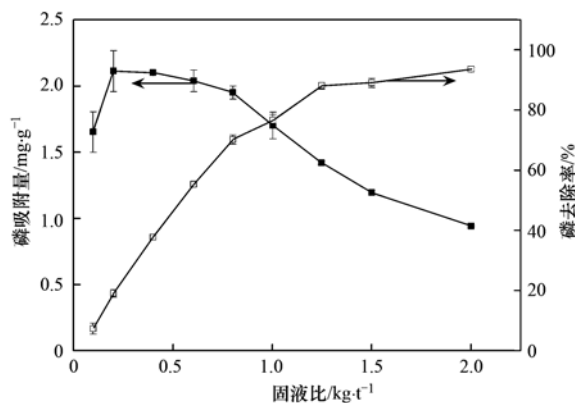


图6 在实际污水处理中磷吸附量与去除率随投量的变化曲线

Fig. 6 Phosphor absorbed and phosphor removal rate in function of ratio of solid to liquid in the treatment of actual wastewater

在实际应用中是否能回收磷资源, 以及是否能反复使用也是十分重要的问题. 在脱附实验中, 脱附剂为常用的 NaOH. 为探究表面包被的 TEOS 在碱性条件下的情况, 使用硅钼蓝比色测定了脱附后的溶液中的 Si 含量. 结果表明 $38.33\% \pm 8.47\%$ 的表面 Si 溶出, 但值得注意的是, 脱附液中硅含量的增加并未显著影响材料的下一轮的吸附性能. 所以, 可以合理地推断表面溶出的硅是未被水合氧化铝包被的部分, 这来源于材料的不均匀包被, 元素分析结果也证实了这一点. 图 7 为在吸附-解吸-再生实验中磷在各循环中的吸附量和脱附量. 从中可知, 随着循环次数的增加磁性氧化铝的磷吸附量呈现逐渐降低的趋势, 当初次使用时, 磷去除率达到 93.89%, 在解吸和再生后的第二个循环中, 去除率降至 84.45%, 在之后的 3 个循环中, 去除率稳定在 71.13% ~ 78.39%. 结果表明, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 足以用来脱附被吸附的磷, 在首次脱附实验中脱附率达到了 92.96%, 在之后的两次实验中, 脱附率均达到 92% 以上. 在最后两次的脱附实验中, 脱附率分别为 86.46% 和 88.65%, 仍显示出较强的脱附效果. 从 5 个循环的吸附-解吸-再生的实验结果总体来看, 磁性氧化铝对磷的吸附效果在 5 个循环中虽然略有下降, 但仍保持着相当高吸附效果, 同时用磁铁可进行快速高效的磁分离, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 脱附率在 5 个循环内均保持了较高水平, 显示磁性氧化铝的良好稳定性和在实际应用中反复利用并回收磷资源的潜力.

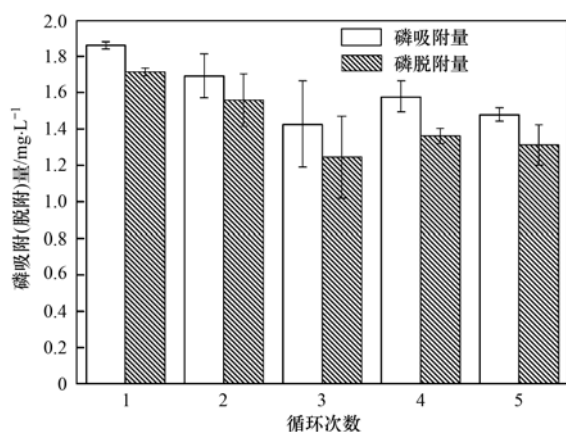


图 7 在吸附-解吸-再生实验中磷在各循环中的吸附量和脱附量

Fig. 7 Phosphor removal rate and desorptive rate in each cycle of the adsorption-regeneration-desorption study

3 结论

通过共沉淀和表面包被得到的磁性氧化铝具备核壳结构, 饱和磁化强度较高, 磁分离效果显著, 比

表面积为 $47.21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 该材料 25°C 下的 Langmuir 最大磷吸附量为 $12.90 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 且去除较快速, 温度的升高对其最大吸附量略有提升作用. 磁性氧化铝在 pH 为 5 ~ 9 的范围内吸附效果最好, 离子竞争和表面水合氧化铝的溶出是造成其分别在碱性和酸性条件下吸附率降低的主要原因. 在实际污水处理中, 最佳投量为 $1.25 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$. 使用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 可以成功地对吸附后的磁性氧化铝进行解吸, 磁性氧化铝显示出良好的磷回收和反复利用的性质.

参考文献:

- [1] Manuel Jr C M. Ecology concepts and applications [M]. (2nd ed.). New York: McGraw-Hill Inc., 2002.
- [2] Cooke G D, Welch E B, Peterson S A, et al. Restoration and management of lakes and reservoirs [M]. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [3] Rittmann B E, Mayer B, Pual W, et al. Capturing the lost phosphorus [J]. Chemosphere, 2011, **84**(6): 846-853.
- [4] 张树楠, 贾兆月, 肖润林, 等. 生态沟渠底泥属性与磷吸附特性研究 [J]. 环境科学, 2013, **34**(3): 1101-1106.
- [5] 魏泽军, 谢建平, 黄玉明. 潜流人工湿地演变对废水中有机物、氮及磷去除的影响 [J]. 环境科学, 2012, **33**(11): 3812-3819.
- [6] Ge H Q, Batstone D J, Keller J. Biological phosphorus removal from abattoir wastewater at very short sludge ages mediated by novel PAO clade *Comamonadacea* [J]. Water Research, 2015, **69**: 173-182.
- [7] 王昌辉, 裴元生. 给水处理厂废弃铁铝泥对正磷酸盐的吸附特征 [J]. 环境科学, 2011, **32**(8): 2371-2377.
- [8] Guan Q Y, Hu X Z, Wu D Y, et al. Phosphate removal in marine electrolytes by zeolite synthesized from coal fly ash [J]. Fuel, 2009, **88**(9): 1643-1649.
- [9] Rajeswari A, Amalraj A, Pius A. Removal of phosphate using chitosan-polymer composites [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, **3**(4): 2331-2341.
- [10] Conidi D, Parker W J. The effect of solids residence time on phosphorus adsorption to hydrous ferric oxide floc [J]. Water Research, 2015, **84**: 323-332.
- [11] Buzza C, Pacheco L L, Robbie K. Nanomaterials and Nanoparticles: sources and toxicity [J]. Biointerphases, 2007, **2**(4): MR17-MR71.
- [12] Chouyyok W, Wiacek R J, Pattamakomsan K, et al. Phosphate removal by anion binding on functionalized nanoporous sorbents [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(8): 3073-3078.
- [13] Mandel K, Hutter F, Gellermann C, et al. Modified superparamagnetic nanocomposite microparticles for highly selective Hg^{II} or Cu^{II} separation and recovery from aqueous solutions [J]. Applied Materials & Interfaces, 2012, **4**(10): 5633-5642.
- [14] Mascolo M C, Pei Y B, Ring T A. Room temperature Coprecipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH

- window with different bases[J]. *Materials*, 2013, **6**(12): 5549-5567.
- [15] Yoon S Y, Lee C G, Park J A, *et al.* Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **236**: 341-347.
- [16] Daou T J, Begin-Colin S, Grenèche J M, *et al.* Phosphate adsorption properties of magnetite-based nanoparticles [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, **19**(18): 4994-4505.
- [17] Pan G, Li L, Zhao D Y, *et al.* Immobilization of non-point phosphorus using stabilized magnetite nanoparticles with enhanced transportability and reactivity in soils [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(1): 35-40.
- [18] Sarkar A, Biswas S K, Pramanik P. Design of a new nanostructure comprising mesoporous ZrO_2 shell and magnetite core ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mZrO}_2$) and study of its phosphate ion separation efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**(21): 4417-4424.
- [19] Mandel K, Drenkova-Tuhtan A, Hutter F, *et al.* Layered double hydroxide ion exchangers on superparamagnetic microparticles for recovery of phosphate from waste water[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(5): 1840-1848.
- [20] Liu R P, Liu B, Zhu L J, *et al.* Effects of fluoride on the removal of cadmium and phosphate by aluminum coagulation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **32**: 118-125.
- [21] 柳飞, 张延一, 严玉鹏, 等. 不同结构有机磷在(氢)氧化铝表面的吸附与解吸特征[J]. *环境科学*, 2013, **34**(11): 4482-4489.
- [22] Xie J, Lin Y, Li C J, *et al.* Removal and recovery of phosphate from water by activated aluminum oxide and lanthanum oxide [J]. *Powder Technology*, 2015, **269**: 351-357.
- [23] Ayoub G M, Koopman B, Pandya N. Iron and aluminum hydroxy (oxide) coated filter media for low-concentration phosphorus removal[J]. *Water Environment Research*, 2001, **73**(4): 478-485.
- [24] 李垒, 潘纲, 陈灏. 复合纳米 Fe_3O_4 的制备及其控磷效能的研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(3): 678-683.
- [25] Li H, Ru J Y, Yin W, *et al.* Removal of phosphate from polluted water by lanthanum doped vesuvianite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(1): 326-330.
- [26] Long F, Gong J L, Zeng G M, *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**(2): 448-455.
- [27] 孟文娜, 谢杰, 吴德意, 等. 活性氧化铝对水中磷的去除与回收研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 231-236.
- [28] Aliahmad M, Moghaddam N N. Synthesis of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles[J]. *Materials Science-Poland*, 2013, **31**(2): 264-268.
- [29] Chen Y H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **553**: 194-198.
- [30] Babaeiveli K, Khodadoust A P, Bogdan D. Adsorption and removal of arsenic (V) using crystalline manganese (II, III) oxide: kinetics, equilibrium, effect of pH and ionic strength[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2014, **49**(13): 1462-1473.
- [31] Zeng L, Li X M, Liu J D. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings[J]. *Water Research*, 2004, **38**(5): 1318-1326.
- [32] Borggaard O K, Raben-Lange B, Gimsing A L, *et al.* Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides[J]. *Geoderma*, 2005, **127**(3-4): 270-279.
- [33] Sakadevan K, Bavor H J. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems [J]. *Water Research*, 1998, **32**(2): 393-399.
- [34] Arshadi M, Zandi H, Akbari J, *et al.* Ferrocene functionalized nanoscale mixed-oxides as a potent phosphate adsorbent from the synthetic and real (*Persian gulf*) waters[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **450**: 424-433.

CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} in Chongqing Urban Areas	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO ₂ and δ ¹³ C(CO ₂) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caofeidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanoparticles Functionalized with Hydrous Aluminum Oxide	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppes	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources: Method Proposed and Case Demonstration	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

《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)

2016年4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 15, 2016

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