

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第10期

Vol.37 No.10

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

北京地区空气重污染下雾凇和偏东风对 PM _{2.5} 清除作用	孙兆彬, 廖晓农, 王占山, 李梓铭, 赵秀娟, 花丛 (3679)
降雨对不同粒径气溶胶粒子碰撞清除能力	董群, 赵普生, 陈一娜 (3686)
北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评价	刘丹, 解强, 张鑫, 王海林, 闫志勇, 杨宏伟, 郝郑平 (3693)
浙江省制鞋行业挥发性有机物污染特征及其排放系数	徐志荣, 姚轶, 蔡卫丹, 李嫣, 许明珠, 王浙明 (3702)
2014 年 APEC 期间北京市 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 氧化性损伤能力研究	郭茜, 邵龙义, 王文华, 侯聪, 赵承美, 幸娇萍, 马施民 (3708)
武汉市洪山区夏季 PM _{2.5} 浓度、水溶性离子与 PAHs 成分特征及来源分析	孙焰, 祁士华, 张莉, 邢新丽, 杨丹, 胡天鹏, 瞿程凯 (3714)
基于快速聚类方法分析常州市区 PM _{2.5} 的统计特性	王振, 余益军, 徐圆青, 李艳萍, 夏京, 殷磊 (3723)
PM _{2.5} 在线水溶性离子与滤膜采集-实验室检测的比对分析	杨懂艳, 刘保献, 石爱军, 张大伟, 丁萌萌, 周健楠, 富佳明, 景宽 (3730)
树木模拟燃烧排放烟尘中水溶性离子的组成	刘刚, 黄柯, 李久海, 徐慧 (3737)
轻型汽油车排放颗粒物数浓度和粒径分布特征	樊筱筱, 蒋靖坤, 张强, 李振华, 何立强, 吴烨, 胡京南, 郝吉明 (3743)
基于台架测试的我国船用柴油机废气排放因子	邢辉, 段树林, 黄连忠, 韩志涛, 刘勤安 (3750)
西安城区地表灰尘中邻苯二甲酸酯分布、来源及人群暴露	张文娟, 王利军, 王丽, 史兴民, 卢新卫 (3758)
生活垃圾焚烧厂垃圾的汞含量与汞排放特征研究	段振亚, 苏海涛, 王凤阳, 李智坚, 李韶璞, 王书肖 (3766)
三峡库区消落带土壤中硫酸盐还原菌对汞甲基化作用的影响	陈瑞, 陈华, 王定勇, 向玉萍, 申鸿 (3774)
城市化进程对地下河中溶解态正构烷烃来源的影响	廖昱, 孙玉川, 沈立成, 梁作兵, 王尊波 (3781)
基于 PMF 模型的长江流域水体中多环芳烃来源解析及生态风险评价	王成龙, 邹欣庆, 赵一飞, 李宝杰 (3789)
贡嘎山地区地表水化学特征及水环境质量评价	何晓丽, 吴艳宏, 周俊, 邴海健 (3798)
多元数理统计法研究太子河本溪城市段水体 DOM 紫外光谱特征	钱锋, 吴婕, 于会彬, 宋永会, 张美, 孔令昊, 何孟常 (3806)
地下水中溶解性有机物的垂直分布特征及成因	何小松, 张慧, 黄彩红, 李敏, 高如泰, 李丹, 席北斗 (3813)
昆明市不同功能区排水管道沉积物性质	常海东, 金鹏康, 付博文, 李雪兵, 贾锐珂 (3821)
滇池水生植物分布对沉积物间隙水磷浓度的影响	丁帅, 王圣瑞, 张蕊, 肖焱波, 焦立新, 李乐, 王忠诚, 尹诗诗 (3828)
紫色母岩覆盖层控制底泥磷释放的效果及机制	黄雪娇, 石纹豪, 倪九派, 李振轮 (3835)
排水循环灌溉下稻田磷素时空分布特征	焦平金, 许迪, 朱建强, 于颖多 (3842)
快速高效去除微囊藻的 GO/QPEI 复合纳米材料	李洁, 肖琳 (3850)
一体式生物净化-沉淀池对微污染水体污染物的强化去除性能	王文东, 刘荟, 马翠, 韩雨, 常妮妮 (3858)
生物粉末活性炭-超滤组合工艺对微污染水源水中臭味物质的去除效能及其微生物特性	宣雍祺, 周丽, 邓慧萍, 蔡宙, 李大鹏, 刘刚 (3864)
聚硅酸对不同形态铝沉积行为的影响	赵园园, 张玥, 李素英, 石宝友, 李贵伟, 孙改清 (3870)
典型南方水源氨基酸浓度变化与去除	刘伟, 蔡广强, 卢小艳, 刘丽君, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (3877)
O ₃ /UV 降解含氮杂环化合物喹啉	陈傲蕾, 常凤民, 汪翠萍, 徐恒, 吴静, 左剑恶, 王凯军 (3884)
蒽醌-2-磺酸钠促进 <i>Klebsiella oxytoca</i> GS-4-08 脱色产氢机制与产能分析	胡金梅, 虞磊, 黄天寅 (3891)
2-丁烯醛生产废水中溶解性有机物的分级解析	孙秀梅, 宋广清, 席宏波, 周岳溪, 牛远方 (3899)
不同缺氧段硝酸盐氮浓度条件下连续流单污泥污水处理系统 PHA、TP 代谢	王晓玲, 员东丹, 白莉, 李紫棋, 余勇, 秦旭东, 张晓旭, 赵可 (3906)
长江口邻近海域沉积物中厌氧氨氧化细菌分布特征研究	付璐璐, 甄毓, 贺惠, 张玉, 米铁柱 (3914)
焦化废水活性污泥细菌菌群结构分析	蒙小俊, 李海波, 曹宏斌, 盛宇星 (3923)
黄土高原不同植被类型下土壤细菌群落特征研究	刘洋, 黄懿梅, 曾全超 (3931)
苯酚对活性污泥活性及微型动物群落结构的影响	胡小兵, 饶强, 唐素兰, 姜晶, 谢瑞桃, 郝文静, 钟梅英 (3939)
城市生活污水和生活垃圾渗滤液抗生素抗性基因污染的比较研究	黄福义, 李虎, 安新丽, 欧阳纬莹, 苏建强 (3949)
菌株 <i>Desulfovibrio</i> sp. CMX 的 DNRA 性能和影响因素	谢柄柯, 张玉, 王晓伟, 孙超越, 周集体 (3955)
生活污水灌溉对麦秸还田稻田氨挥发排放的影响	徐珊珊, 侯朋福, 范立慧, 薛利红, 杨林章, 王绍华, 李刚华 (3963)
模拟氮沉降对重庆缙云山马尾松林土壤呼吸和酶活性的季节性影响	曾清苹, 何丙辉, 李源, 夏力文, 杨龙龙, 邓雪梅, 李川 (3971)
生物炭添加和灌溉对温室番茄地土壤反硝化损失的影响	张文娟, 余冬立, Gamareldawla H. D. Agbna, 夏永秋 (3979)
土壤质地对自养固碳微生物及其同化碳的影响	王群艳, 吴小红, 祝贞科, 袁红朝, 隋方功, 葛体达, 吴金水 (3987)
土壤-作物系统中重金属元素吸收、迁移和积累过程模拟	施亚星, 吴绍华, 周生路, 王春辉, 陈浩 (3996)
组配改良剂对稻田系统 Pb、Cd 和 As 生物有效性的协同调控	王英杰, 邹佳玲, 杨文强, 周航, 廖柏寒 (4004)
几种有机物料对设施菜田土壤 Cd、Pb 生物有效性的影响	周贵宇, 姜慧敏, 杨俊诚, 张建峰, 张水勤, 梁雷 (4011)
蒙脱石对有机物料施入土壤磷形态和有效性的影响	宋贤威, 赵秀兰, 张进忠, 胡梦坤, 徐艳昭, 王明禹 (4020)
不同镉浓度及 pH 条件下纳米沸石对土壤镉形态及大白菜镉吸收的影响	秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟芬琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (4030)
黑麦草和牵牛花对铬耐受能力和积累效果的指标表征研究	董冰冰, 陈友媛, 惠红霞, 陆维佳, 杨秀卿, 刘逸凡 (4044)
挥发性甲基硅氧烷的体外代谢行为	黎敏丹, 郑国贸, 万伟, 胡建英 (4054)
中药渣与城市污泥好氧共堆肥的效能	宿程远, 郑鹏, 阮祁华, 覃菁菁, 卢宇翔, 李俊兵 (4062)
《环境科学》征订启事 (3827)	《环境科学》征稿简则 (4053)
信息 (3736, 3930, 4043)	

快速高效去除微囊藻的 GO/QPEI 复合纳米材料

李洁, 肖琳*

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210023)

摘要: 本研究合成了一种新型高效的去除铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)的氧化石墨烯/季铵盐聚乙烯亚胺(GO/QPEI)纳米复合材料. GO/QPEI 在 pH 为 4~10 的条件下都具有高效去除 *M. aeruginosa* 的能力, 其去除能力在 2 min 内可达 96% 以上. GO/QPEI 对微囊藻的吸附更符合 Freundlich 方程, 最大吸附量为 5.58×10^{11} cells·mg⁻¹. 吸附动力学表明 GO/QPEI 的假二级吸附反应. GO 纳米片和 QPEI 的协同效应是其高效去除微囊藻的主要机制.

关键词: 氧化石墨烯纳米复合材料; 季铵盐聚乙烯; 快速去除; 铜绿微囊藻

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)10-3850-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.10.024

GO/QPEI Nanocomposite for Fast and High-capacity Removal of *M. Aeruginosa*

LI Jie, XIAO Lin*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: This work described the synthesis of graphene oxide/quaternary ammonium polyethylenimine (GO/QPEI) nanocomposite as a novel and highly efficient *Microcystis aeruginosa* (*M. aeruginosa*) removal material. From pH 4 to 10, the removal efficiency of *M. aeruginosa* by GO/QPEI in 2 min was over 96%. The adsorption isotherm fitted the Freundlich model better and the maximum capacity of GO/QPEI was 5.58×10^{11} cells·mg⁻¹. The kinetic data supported a pseudo-second-order adsorption behavior for GO/QPEI. The enhanced removal of *M. aeruginosa* could be attributed to the synergistic effect of GO nanosheet and the grafted QPEI.

Key words: graphene oxide nanocomposite; quaternary ammonium polyethylenimine; fast removal; *M. aeruginosa*

蓝藻水华目前威胁着水环境健康,造成了很多的恶性后果,包括影响饮用水安全^[1]. 为解决这些危机,很多的技术被用于抑制蓝藻的生长或将蓝藻从水体中去除. 据报道,在蓝藻暴发期,每天约有 1 000 t 的藻被从水体中打捞上来,但是,如何经济高效处置这么巨大数量的含藻水依然是个问题. 另外,水源地蓝藻水华的暴发严重威胁着饮用水水质,因为一些蓝藻释放毒素,例如微囊藻毒素具有肝毒性. 藻源有机质的大量产生和释放也会在后续的消毒过程中产生消毒副产物^[2~4].

离心、膜过滤和混凝沉淀等方法微藻收集常用的方法^[5],在这些方法中混凝沉淀因为能耗低,效率高而在近年来得到越来越多的应用^[6,7]. 在处理藻水过程中,微藻的去除通常是通过阳离子盐,如铁盐和铝盐进行混凝^[8]. 阳离子表面活性剂在对藻进行气浮去除时可以调节气泡表面活性,对铜绿微囊藻的去除率可以达到 64%^[9]. 阳离子聚合物, poly(diallyldimethyl ammonium chloride) 通过桥连作用可以去除 98% 的微囊藻细胞^[10]. 近年来,大量的研究都集中在收集微藻的纳米材料的合成和使用,包括 Fe₃O₄ 纳米颗粒、阳离子 polyarylamide-Fe₃O₄ 复合物、硅包裹 Fe₃O₄ 和 poly 修饰的 Fe₃O₄ 纳米颗

粒^[11~13]. 为了促进分离,这些纳米材料通常含有磁性的 Fe₃O₄ 颗粒. 但是在后续的处理过程中 Fe₃O₄ 可能会转化为铁离子,造成二次污染. 因此,新型的具有高效收集并能快速沉淀/气浮微藻的环境友好材料仍亟待研发.

在去除藻类,包括蓝藻的过程中,电荷中和是其中的重要机制. 聚乙烯亚胺(PEI)含有丰富的胺基,可以中和细胞表面的负电荷,实现藻类去除的目的^[14~17]. 另外,PEI 的表面胺基可以通过季胺化,在所有的 pH 条件下都不影响其表面的正电荷量^[18]. 但至今为止,微藻收集多聚物的合成还主要集中在高分子量多聚物的合成^[19],PEI 还未被用于微藻收集材料和合成. 活性炭和碳纳米管都被广泛用于水处理中污染物的去除^[20,21],病原微生物的消毒^[22~25]以及作为污染物降解催化剂的基质^[26]. 同活性炭和碳纳米管相比,石墨烯(GO)因为具有高的比表面积、平面二维结构、生产成本低和生物相

收稿日期: 2016-03-09; 修订日期: 2016-05-05

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07101006)

作者简介: 李洁(1992~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境生物学, E-mail: 1035227946@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: xiaolin@nju.edu.cn

容性好等特点,但部分研究提出石墨烯可能是一种环境污染物,与其形态、浓度等等条件相关,不过在聚合物改性上的潜力更大^[27],另外,在石墨烯表面丰富的含氧基团可以给表面修饰和与其他材料进行复合提供大量的活性位点,已经被用于导电材料^[28]、药物载体和生物成像材料^[29, 30]。

本研究合成了一种高效去除藻类的 GO/QPEI 纳米复合材料并对其进行了表征。同时对该材料的微囊藻去除能力和起始 pH 值、细胞浓度及作用时间等影响因素进行了研究,并提出了 GO/QPEI 纳米复合材料高效去除藻类的机制。

1 材料与方法

1.1 *Microcystis* 的培养

Microcystis aeruginosa 469 在 BG 11 培养基中, $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, 光/暗比为 12 h/12 h, 光照 $35 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 下培养 7 d 后离心收集并用 PBS 清洗 2 次后用 PBS 重悬,最终细胞浓度为 $8 \times 10^7 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}$ 待用。

1.2 氧化石墨烯 (GO) 制备

GO 通过改良的 Hummer 法^[31]合成。石墨粉 (0.5 g, 99.95% 纯度, $4 \mu\text{m}$, 青岛市天和石墨有限公司)、 NaNO_3 (0.5 g)、 KMnO_4 (3g) 依次加入浓硫酸 (25 mL) 中,并在 35°C 温度下剧烈搅拌 1 h。反应结束后,加入 40 mL 蒸馏水并在 90°C 保温 30 min 后加入 100 mL 蒸馏水。随后加入 30% 的 H_2O_2 至终浓度为 3% 并在搅拌条件下继续反应 4 h。上述复合物经离心收集后用 5% H_2SO_4 /0.5% H_2O_2 冲洗 15 次、5% HCl 冲洗 5 次后用蒸馏水反复冲洗至上清的 pH 值达中性。最后经超声破碎 1 h 后冷冻干燥,得到疏松的浅褐色粉末。

1.3 QPEI 的制备

聚乙烯亚胺 (PEI, M_r : 10 000) 购自阿拉丁。10 mL 环氧丙烷缓慢加入 30 mL 10% PEI 溶液中,在室温下搅拌反应 12 h 后在 35°C 维持 1 h 以去除未反应的环氧丙烷。在该混合物中加入 11 mL 氯化苄, 55°C 反应 12 h 后用乙醚抽提 2 次,最后在 50°C 真空干燥,得到季胺化的聚乙烯亚胺。

1.4 GO/QPEI 纳米复合材料的制备

在 200 mL 圆底烧瓶中放入 100 mg GO、80 mL SOCl_2 和 1.5 mL 无水 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 并在 70°C 反应 24 h 得到酰氯化氧化石墨烯 (GO-COCl)。纯化后,100 mg 的 GO-COCl 同 40 mg QPEI 在 20 mL 无水 N,N -二甲基甲酰胺中于 90°C 下反

应 12 h。冷却至室温后,离心洗涤得到 GO/QPEI,在 50°C 真空干燥备用。

1.5 GO/QPEI 的表征

扫描电镜 (SEM) 图片使用扫描型电子显微镜 (型号 JEM-200CX, JEOL 公司, 日本)。样品的 FTIR 光谱使用傅立叶变换红外光谱仪 (NEXUS870, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA) 来记录。所有样品制备为溴化钾片剂,扫描波数的范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。基于溶液的 ζ 电位和 DLS 分析使用 Malvern Zetasizer 3000 HSA 在下列条件下进行表征: 温度 25°C ; 水悬浮液; 参考指标液 1.330; 角度 90° 以及波长 660 nm。

1.6 吸附试验和吸附等温线

GO、QPEI 和 GO/QPEI 分别加入 20 mL *M. aeruginosa* 悬液中。所有的试验均在 25°C 下进行。混合物首先搅拌 30 s, 然后沉降 2 min。随后从中层采取水样并进行细胞计数。去除效率 (RE) 用沉降的细胞数与全部细胞数的比值表示。

$$\text{RE}(\%) = (1 - c_t/c_0) \times 100\%$$

式中, c_t ($\text{cells} \cdot \text{mL}^{-1}$) 代表反应后水样中 *M. aeruginosa* 浓度, c_0 ($\text{cells} \cdot \text{mL}^{-1}$) 代表 *M. aeruginosa* 的起始浓度。

在吸附等温线试验中, *M. aeruginosa* 的细胞浓度经稀释成 $1 \sim 8 \times 10^7 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。吸附量 q_e ($\text{cells} \cdot \text{mg}^{-1}$) 根据 *M. aeruginosa* 的浓度进行计算。为了研究起始 pH 值对去除率的影响,起始 pH 值用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调整至 4 ~ 12。 *M. aeruginosa* 细胞和凝聚体的图片用光学显微镜拍摄 (Leica Microsystems CMS GmbH, 德国)。

1.7 吸附动力学

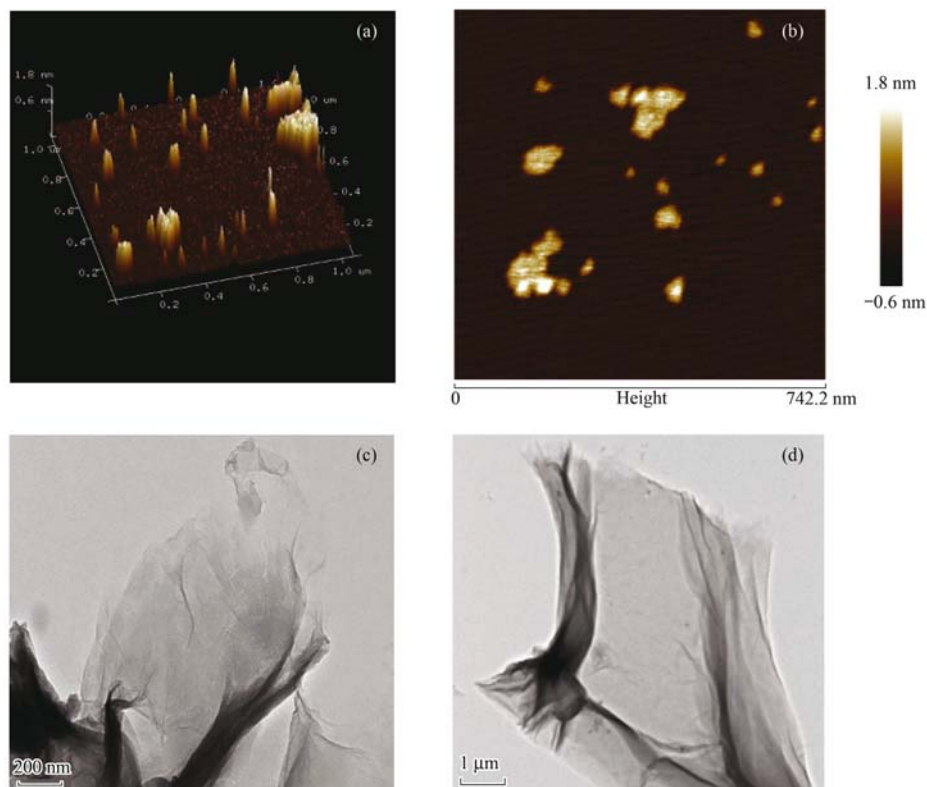
吸附动力学试验在 25°C , pH = 7 的条件下进行。起始藻浓度为 $8 \times 10^7 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}$, 反应体积 10 mL。0.6 mg 的吸附剂加入到藻悬液中后,振荡 30 s, 然后静置,在不同时间从中层采取 1 mL 水样,并进行细胞计数。

2 结果与讨论

2.1 材料的合成和表征

首先,氧化石墨烯通过改良的 Hummers 法合成并通过原子力显微镜和透射电镜进行了确认,图 1 显示的是本研究中合成的氧化石墨烯。

通过红外光谱分析,氧化石墨烯在 1736 、 1623 、 1227 和 1051 cm^{-1} 都显示了较强的伸缩振动峰,分别代表 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩 ($-\text{COOH}$)、 $-\text{OH}$ 键 (吸



(a)和(b)为 AFM; (c)和(d)为 TEM

图 1 氧化石墨烯的 AFM 及 TEM 图像

Fig. 1 AFM and TEM images of pristine GO

附水)、C—O 伸缩(—COOH)以及 C—O—C 伸缩(环氧基)振动(如图 2),表明氧化石墨烯表面带有众多的含氧基团,如羟基、羧基和环氧基等. 同 GO 相比,GO/QPEI 的 FT-IR 光谱在 $1\,601\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,454\text{ cm}^{-1}$ (C=C 苯环振动), $1\,059\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,136\text{ cm}^{-1}$ (季胺盐)^[19]出现了明显的峰,表明 QPEI 成功地结合到了 GO 表面.

GO/QPEI 复合纳米材料和结构和形态特征采用

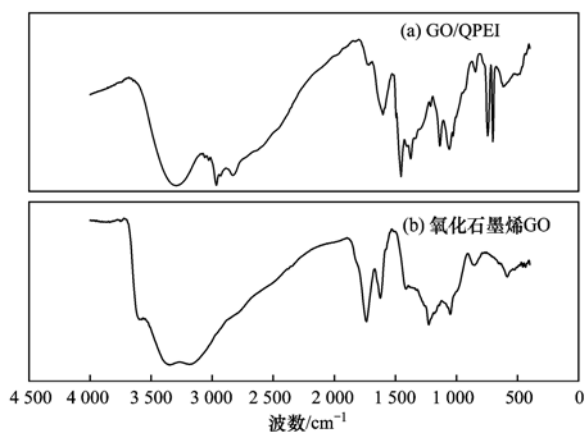


图 2 GO/QPEI 和氧化石墨烯 GO 的 FT-IR 光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of GO/QPEI and pristine GO

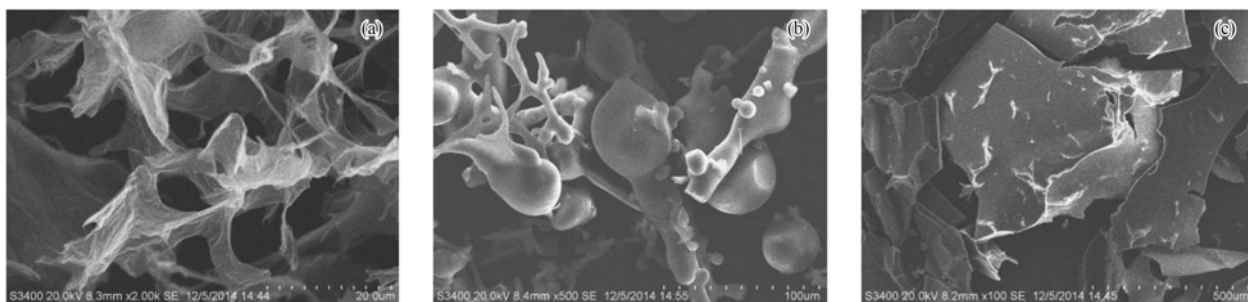
SEM 进行了表征. 如图 3 所示, GO/QPEI [图 3(c)] 显示出与 GO [图 3(a)]类似的 3-D 的纳米片层结构,但片层同 GO 相比更厚,并且观察到一些 QPEI 的聚合物,表明 QPEI 已经成功地复合到 GO 上.

Zeta 电位分析进一步证明了 GO/QPEI 的成功复合. pH 值为 4 时, $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 GO 的 Zeta 电位是 -40.15 mV ,随着 pH 值的升高,GO 的 Zeta 电位在 pH 值为 10 时是 -50 mV ,pH 值为 12 时是 -50.25 mV . 这个结果与前人的研究类似^[32,33]. 但是对于 GO/QPEI,当 pH 值从 4 升高到 12 时,因为季胺基的存在赋予材料大量的正电荷,并不随 pH 值而改变,故其 Zeta 电位从 40 mV 降为 10 mV (图 4),仍然呈现出带正电的性质. 本研究也发现 GO/QPEI 的 Zeta 电位随着 pH 值的升高而降低,这表明 PEI 中仍存在未被季胺化的亚胺基.

同以往的研究类似^[33,34],GO 的水合半径为 $354(\pm 20)\text{ nm}$. 但当与 QPEI 复合后,平均水合半径降至 $134(\pm 5)\text{ nm}$,表明 GO/QPEI 相比 GO 在水体中有更好的分散性.

2.2 *M. aeruginosa* 的去除

GO、QPEI 和 GO/QPEI 对 *M. aeruginosa* 的去



(a) GO、(b) QPEI、(c) GO/QPEI 的放大倍数分别为2 000倍、500 倍、100 倍

图3 GO、QPEI 和 GO/QPEI 的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of GO, QPEI and GO/QPEI

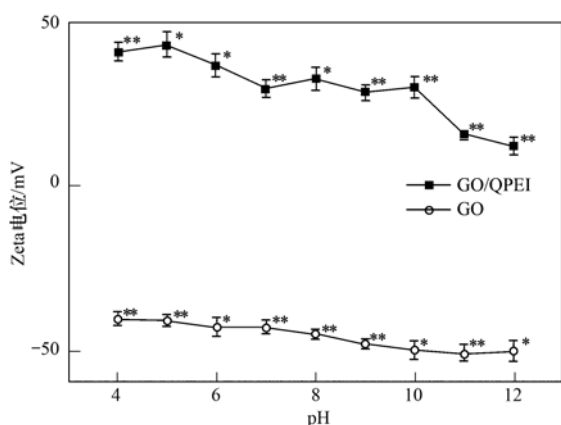
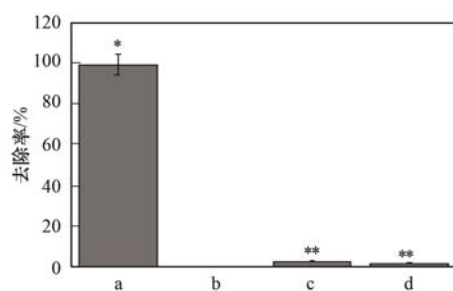


图4 GO 和 GO/QPEI 在不同 pH 条件下的 Zeta 电位变化趋势

Fig. 4 Zeta-potential curves of the GO and

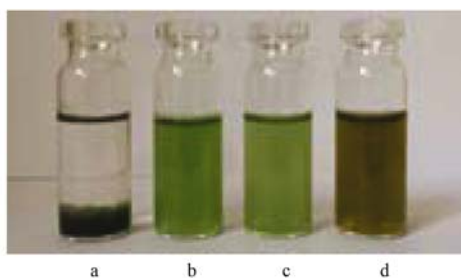
GO/QPEI at different pH values



(a) 为 GO/QPEI; (b) 为对照组; (c) 为 QPEI; (d) 为 GO

图5 各种测试材料的去除效率

Fig. 5 Removal efficiency of tested materials



附能力,并采用 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温线方程进行了拟合,结果如图 7 和表 1 所示. 可以看出 GO/QPEI 对微囊藻的吸附更符合 Freundlich 方程. Freundlich 方程表示吸附并非单层吸附^[35],这也被图 6 中吸附体的显微照片中多层细胞的存在所证实. Langmuir 方程表明了 GO/QPEI 对 *M. aeruginosa* 的最大吸附量. 如表 1 所示,GO/QPEI 的最大吸附量为 5.58×10^{11}

除能力如图 5 所示. 在相同的藻浓度下,未修饰的 GO 的去除能力最差,没有聚合体的形成. 这是因为细胞表面和 GO 都带有负电荷(图 4),彼此电性相斥,形成稳态. QPEI 在与 GO 和 GO/QPEI 相同的吸附剂浓度下也未形成藻的聚合体. 即使将 QPEI 浓度提高 10 倍,也仅有少量的藻聚合体缓慢形成,并且颗粒较小,仍有大量的细胞留存在水体中.

同 GO 和 QPEI 相比,GO/QPEI 能够快速有效地对微囊藻细胞进行吸附絮凝. 大的丝状絮凝体在 2 min 内快速形成并沉降(图 5 和图 6),对微囊藻的去除率达到 99% 以上,表明 GO/QPEI 纳米复合材料能够从水体中高效去除 *M. aeruginosa*.

2.3 吸附等温线

本研究分析了 GO/QPEI 对 *M. aeruginosa* 的吸

cells·mg⁻¹, 这表明 GO/QPEI 的絮凝剂量仅为 0.18×10^{-11} mg·cell⁻¹, 远远低于现在普遍采用的铁盐和铝盐^[36]. 这个结果表明 GO/QPEI 在 *M. aeruginosa* 的去除中具有巨大的潜力,可以被用作收集和去除水体中蓝藻的新型材料. 另外,GO/QPEI 还具有很高的生物相容性,在使用过程中没有有害离子的释放,优于铁盐、铝盐和一些阳离子聚合物.

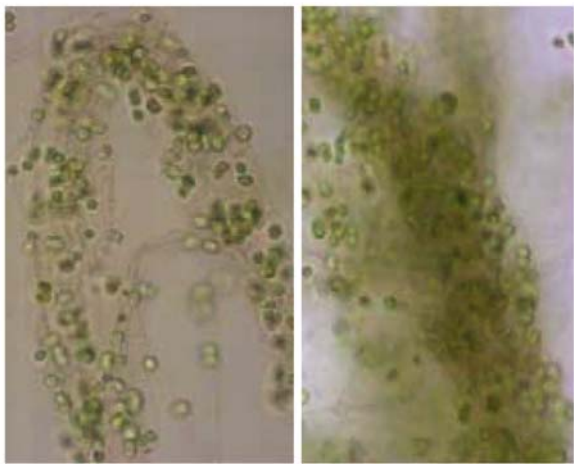
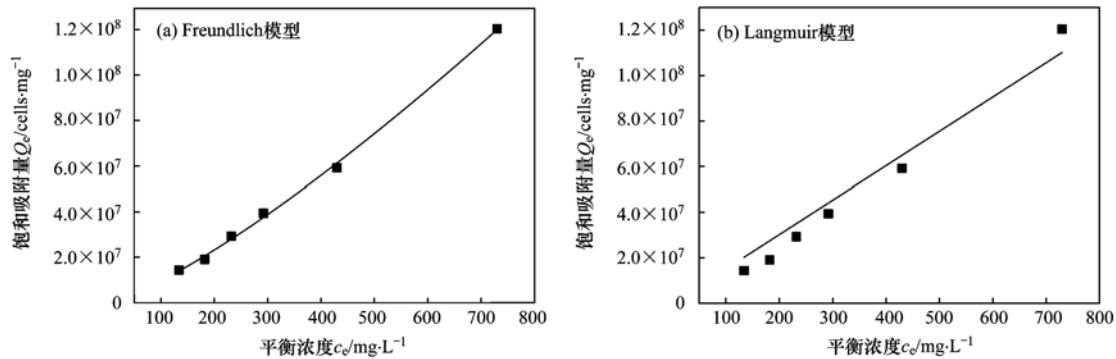


图 6 光学显微镜下 GO/QPEI-假单胞菌细胞团聚体的表征
Fig. 6 Light microscope photos of GO/QPEI-
M. aeruginosa cells aggregates



条件: GO/QPEI 剂量为 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 25°C 以及 pH 为 5.0

图 7 *M. aeruginosa* 吸附的 Freundlich 模型和 Langmuir 模型

Fig. 7 Adsorption isotherms of *M. aeruginosa* cells on GO/QPEI fitted to the Freundlich model and Langmuir model

表 1 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温线参数

Table 1 Parameters of Freundlich and Langmuir sorption isotherms

项目	Freundlich 模型			Langmuir 模型		
	K_f	$1/n$	R^2	$q_m/\text{cells}\cdot\text{mg}^{-1}$	k_a	R^2
GO/QPEI	2.79×10^5	1.27	0.998	5.58×10^{11}	2.71×10^7	0.952

表 2 假一级和假二级模型参数

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

项目	$q_{e, \text{exp}}$	假一级模型			假二级模型		
		k_1/min^{-1}	$q_e(\text{cal})^{1)}/\text{cells}\cdot\text{mg}^{-1}$	r^2	$k_2/\text{mg}\cdot(\text{cells}\cdot\text{min})^{-1}$	$q_e(\text{cal})^{2)}/\text{cells}\cdot\text{mg}^{-1}$	r^2
GO/QPEI	$3.14\text{E}+7$	1.736 75	$3.09\text{E}+7$	0.998 87	$1.11\text{E}-07$	$3.14\text{E}+7$	0.999 92

1) 试验数据; 2) 计算数据

的吸附是一个化学反应机制.

2.5 pH 值对 *M. aeruginosa* 去除的影响

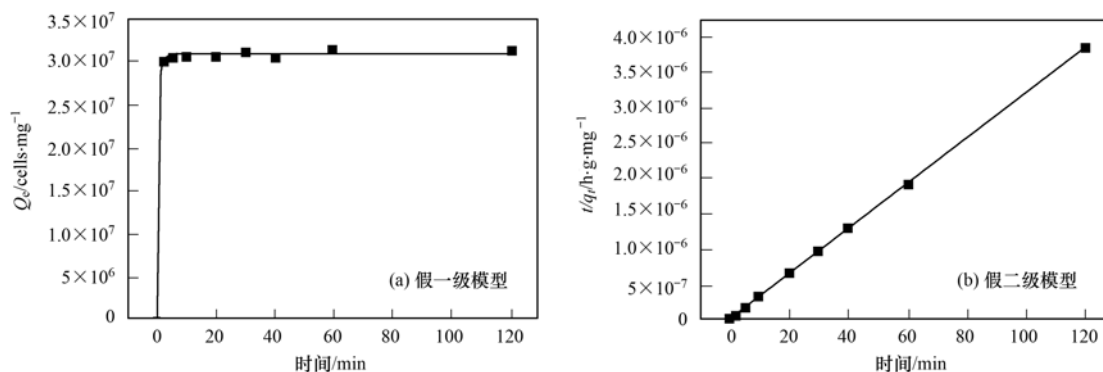
在自然水体中,藻类的生长会造成水体中 pH 值的升高,而 pH 值是影响吸附剂吸附能力的重要因素.在不同的 pH 值下,吸附剂表面基团会解离、

2.4 吸附动力学

图 8 所示为在 0 ~ 120 min GO/QPEI 所吸附的 *M. aeruginosa* 的量. 从中可见, GO/QPEI 对 *M. aeruginosa* 的吸附反应迅速,在 2 min 内即可达到吸附平衡. GO/QPEI 的快速高效的特性表明该材料在去除蓝藻中具有非常大的竞争力,尤其在应急情况下.

如 Ofomaja 等^[37]的研究所示,吸附动力学在很大程度上取决于吸附剂的理化性质. 假一级和假二级模型被用来验证 GO/QPEI 对蓝藻的吸附动力学模型和限速步骤,以找出最适合的操作条件. 如图 8 和表 2 所示,假二级方程拟合后相关系数达到 0.999 以上,能够充分描述 GO/QPEI 对微囊藻的吸附. 此外,从假二级方程模拟得到的吸附能力与试验结果能够很好地拟合,这表明 GO/QPEI 对微囊藻

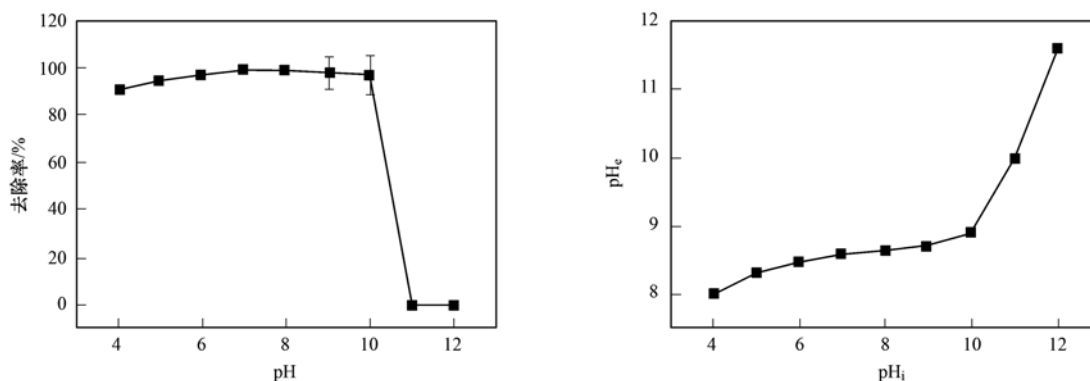
质子化或羟基化,从而使吸附剂表面呈现不同的基团特性和带电性质^[38]. 在本文中,研究了从 pH 4.0 ~ 12.0 的起始 pH 值对 *M. aeruginosa* 去除的影响,结果如图 9 所示. 当 pH 从 4.0 变化到 10.0, GO/QPEI 对微囊藻的去除率都能维持在 96% 以上. 这



条件: GO/QPEI 剂量为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 25°C 以及 pH 为 5.0, *M. aeruginosa* 的初始浓度为 $8 \times 10^7 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}$

图 8 *M. aeruginosa* 吸附的假一级模型和假二级模型

Fig. 8 Adsorption kinetics of *M. aeruginosa* cells on GO/QPEI fitted to the pseudo-first-order model and pseudo-second-order model



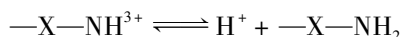
M. aeruginosa 的初始浓度为 $8 \times 10^7 \text{ cells} \cdot \text{mL}^{-1}$

图 9 初始 pH 对 GO/QPEI 去除 *M. aeruginosa* 效率的影响

Fig. 9 Effect of initial pH on *M. aeruginosa* removal efficiency of GO/QPEI

种高效的去除率一方面是因为 GO/QPEI 表面大量的季胺基与亚胺基提供了众多的带正电荷的活性位点与微囊藻表面的负电荷发生了离子反应。

在酸性条件下, PEI 的亚胺基和 GO 上的一些阴离子基团通过质子化而呈现电正性, 从而促进了吸附能力。除季胺基 ($-\text{X}-\text{N}^+$) 在所有的 pH 条件下都呈现电正性外, GO/QPEI 的电荷变化可以被简化为:



式中 $-\text{X}$ 代表吸附表面。

在碱性条件下, 只有 QPEI 中的季胺基对 GO/QPEI 表面的正电荷有贡献, 所以在吸附絮凝过程中的电荷中和作用有一定程度的削弱。在 pH 为 11 和 12 时, GO/QPEI 和 *M. aeruginosa* 便不再形成聚集体, 此时混合物的 Zeta 电位分别为 -10.34 和 -11.37 。这个结果也表明电荷中和作用^[37] 依然是 GO/QPEI 去除 *M. aeruginosa* 过程中的主要机制。考虑到在自然水体中藻华暴发情况下水体中的 pH

范围多为 8.0 ~ 10.0, 表明 GO/QPEI 可以被用来进行自然水体中微囊藻的高效快速去除。

如上所述, 电荷中和作用是在吸附絮凝过程中的主要机制。但该机制并不能解释 QPEI 和 GO/QPEI 在吸附絮凝能力上的差异。QPEI 同样具有较高的正电荷, 但其对微囊藻的去除活性却很低 (图 5)。同时, 与其他高分子材料不同, GO/QPEI 的大小仅为 134 nm, 相对于 $3.0 \mu\text{m}$ 微囊藻细胞来说, 其架桥能力较弱^[10], 因此笔者推测除了电荷中和和桥联作用外还存在其他的作用机制。GO 是一个二维片层结构, 但通过彼此间的层叠可以形成一个三维结构 3-D^[39], 并且通常情况下这种碳层的层叠现象所形成的三维结构较为紧实。因此, 笔者提出 GO/QPEI 能够快速去除微囊藻的另一个作用机制是 GO 片层与 QPEI 的联合作用。如图 10 所示, 其中片层的材料为 GO, 聚合物为 QPEI, 首先 GO 作为一个有高比表面积模板结合上 QPEI, 这保证了 GO/QPEI 可以提供大量的活性位点同藻细胞结合; 然后结合

在 GO/QPEI 上的藻细胞在 2-D GO 的协助下彼此间通过架桥作用形成可以快速沉淀的大絮凝丝,加速了微囊藻的去除. 显微照片也显示了结合有大量藻细胞的大絮凝丝的形成(图 6). 最后,GO 的堆叠能够协助絮凝体在水体中的清扫作用. 清扫作用通常是在金属盐类的絮凝作用机制,但 GO/QPEI 因为 GO 的二维结构而表现出更强的清扫作用.

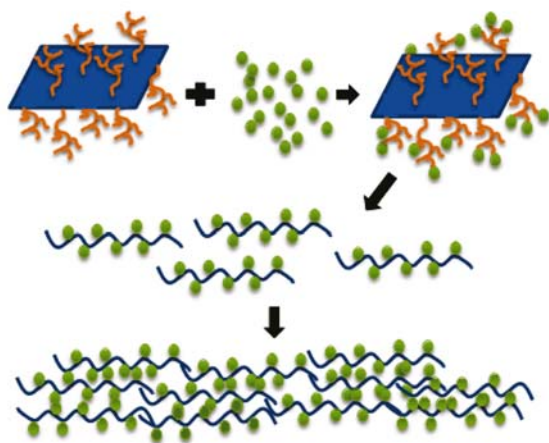


图 10 GO/QPEI 去除 *M. aeruginosa* 效率的影响的协同效应

Fig. 10 Proposed synergistic effect of GO/QPEI on *M. aeruginosa* removal

3 结论

本文研究了 GO/QPEI 纳米复合材料的合成,对其进行了表征并分析该纳米复合材料对微囊藻的去除能力和机制. GO/QPEI 在 pH 为 4~10 的条件下都具有高效去除 *M. aeruginosa* 的能力,其去除能力在 2 min 内可达 96% 以上. GO/QPEI 对微囊藻的吸附更符合 Freundlich 方程,最大吸附量为 $5.58 \times 10^{11} \text{ cells} \cdot \text{mg}^{-1}$. 吸附动力学符合假二级方程,表明 GO/QPEI 对微囊藻的吸附是一个化学反应. GO/QPEI 所具有的二维性质和正电性是其高效去除微囊藻的主要机制.

参考文献:

- [1] Fleming L E, Rivero C, Burns J, *et al.* Blue green algal (cyanobacterial) toxins, surface drinking water, and liver cancer in Florida[J]. *Harmful Algae*, 2002, **1**(2): 157-168.
- [2] Huang J, Graham N, Templeton M R, *et al.* A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation[J]. *Water Research*, 2009, **43**(12): 3009-3018.
- [3] Wang Z, Xu B, Lin Y L, *et al.* A comparison of iodinated trihalomethane formation from iodide and iopamidol in the presence of organic precursors during monochloramination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **257**: 292-298.
- [4] Zhang Q, Liu B, Liu Y. Effect of ozone on algal organic matters as precursors for disinfection by-products production [J]. *Environmental Technology*, 2014, **35**(14): 1753-1759.
- [5] Christenson L, Sims R. Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels, and bioproducts [J]. *Biotechnology Advances*, 2011, **29**(6): 686-702.
- [6] Rawat I, Kumar R R, Mutanda T, *et al.* Biodiesel from microalgae: a critical evaluation from laboratory to large scale production[J]. *Applied Energy*, 2013, **103**: 444-467.
- [7] Grima E M, Belarbi E H, Fernández F G A, *et al.* Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics[J]. *Biotechnology Advances*, 2003, **20**(7-8): 491-515.
- [8] Jarvis P, Sharp E, Pidou M, *et al.* Comparison of coagulation performance and floc properties using a novel zirconium coagulant against traditional ferric and alum coagulants [J]. *Water Research*, 2012, **46**(12): 4179-4187.
- [9] Henderson R K, Baker A, Parsons S A, *et al.* Characterisation of algogenic organic matter extracted from cyanobacteria, green algae and diatoms[J]. *Water Research*, 2008, **42**(13): 3435-3445.
- [10] Henderson R K, Parsons S A, Jefferson B. Polymers as bubble surface modifiers in the flotation of algae [J]. *Environmental Technology*, 2010, **31**(7): 781-790.
- [11] Xu L, Guo C, Wang F, *et al.* A simple and rapid harvesting method for microalgae by in situ magnetic separation [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(21): 10047-10051.
- [12] Wang S K, Wang F, Hu Y R, *et al.* Magnetic flocculant for high efficiency harvesting of microalgal cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(1): 109-115.
- [13] Lim J K, Chieh D C J, Jalak S A, *et al.* Rapid magnetophoretic separation of microalgae[J]. *Small*, 2012, **8**(11): 1683-1692.
- [14] Appelhans D, Komber H, Quadir M A, *et al.* Hyperbranched PEI with various oligosaccharide architectures: synthesis, characterization, ATP complexation, and cellular uptake properties [J]. *Biomacromolecules*, 2009, **10**(5): 1114-1124.
- [15] Elfinger M, Pfeifer C, Uezguen S, *et al.* Self-assembly of ternary insulin-polyethylenimine (PEI)-DNA nanoparticles for enhanced gene delivery and expression in alveolar epithelial cells [J]. *Biomacromolecules*, 2009, **10**(10): 2912-2920.
- [16] Höbel S, Loos A, Appelhans D, *et al.* Maltose-and maltotriose-modified, hyperbranched poly(ethylene imine)s (OM-PEIs): physicochemical and biological properties of DNA and siRNA complexes[J]. *Journal of Controlled Release*, 2011, **149**(2): 146-158.
- [17] Liang S C, Yu H, Xiang J, *et al.* New naphthalimide modified polyethylenimine nanoparticles as fluorescent probe for DNA detection [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, **97**: 359-365.
- [18] Demirci S, Sahiner N. PEI-based ionic liquid colloids for versatile use: biomedical and environmental applications [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, **194**: 85-92.
- [19] Yap R K L, Whittaker M, Diao M, *et al.* Hydrophobically-associating cationic polymers as micro-bubble surface modifiers in dissolved air flotation for cyanobacteria cell separation[J]. *Water Research*, 2014, **61**: 253-262.
- [20] De Volder M F L, Tawfik S H, Baughman R H, *et al.* Carbon nanotubes: present and future commercial applications [J]. *Science*, 2013, **339**(6119): 535-539.

- [21] Rao G P, Lu C, Su F S. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review[J]. Separation and Purification Technology, 2007, **58**(1): 224-231.
- [22] Li Q L, Mahendra S, Lyon D Y, *et al.* Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications[J]. Water Research, 2008, **42**(18): 4591-4602.
- [23] Akhavan O, Ghaderi E. Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria[J]. ACS Nano, 2010, **4**(10): 5731-5736.
- [24] Hu W B, Peng C, Luo W J, *et al.* Graphene-based antibacterial paper[J]. ACS Nano, 2010, **4**(7): 4317-4323.
- [25] Liu S B, Zeng T H, Hofmann M, *et al.* Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress[J]. ACS Nano, 2011, **5**(9): 6971-6980.
- [26] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, **253**(2): 337-358.
- [27] Chang Y L, Yang S T, Liu J H, *et al.* In vitro toxicity evaluation of graphene oxide on A549 cells[J]. Toxicology Letters, 2011, **200**(3): 201-210.
- [28] Yin Z Y, Sun S Y, Salim T, *et al.* Organic photovoltaic devices using highly flexible reduced graphene oxide films as transparent electrodes[J]. ACS Nano, 2010, **4**(9): 5263-5268.
- [29] Kim H, Lee D, Kim J, *et al.* Photothermally triggered cytosolic drug delivery via endosome disruption using a functionalized reduced graphene oxide[J]. ACS Nano, 2013, **7**(8): 6735-6746.
- [30] Maji S K, Sreejith S, Mandal A K, *et al.* Immobilizing gold nanoparticles in mesoporous silica covered reduced graphene oxide: a hybrid material for cancer cell detection through hydrogen peroxide sensing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, **6**(16): 13648-13656.
- [31] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, **80**(6): 1339.
- [32] Li S H, Mulloor J J, Wang L Y, *et al.* Strong and selective adsorption of lysozyme on graphene oxide[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, **6**(8): 5704-5712.
- [33] Shih C J, Lin S, Sharma R, *et al.* Understanding the pH-dependent behavior of graphene oxide aqueous solutions: a comparative experimental and molecular dynamics simulation study[J]. Langmuir, 2012, **28**(1): 235-241.
- [34] Chowdhury I, Duch M C, Mansukhani N D, *et al.* Colloidal properties and stability of graphene oxide nanomaterials in the aquatic environment[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(12): 6288-6296.
- [35] Zhou L, Gao C, Xu W J. Magnetic dendritic materials for highly efficient adsorption of dyes and drugs[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, **2**(5): 1483-1491.
- [36] Gonzalez-Torres A, Putnam J, Jefferson B, *et al.* Examination of the physical properties of *Microcystis aeruginosa* flocs produced on coagulation with metal salts[J]. Water Research, 2014, **60**: 197-209.
- [37] Ofomaja A E, Unuabonah E I, Oladoja N A. Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia* wood sawdust[J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(11): 3844-3852.
- [38] Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **157**(2-3): 220-229.
- [39] Xu C, Xu Y L, Zhu J L. Photocatalytic antifouling graphene oxide-mediated hierarchical filtration membranes with potential applications on water purification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, **6**(18): 16117-16123.

CONTENTS

Scavenging Effect of Rime and East Wind on PM _{2.5} Under Air Heavy Pollution in Beijing	SUN Zhao-bin, LIAO Xiao-nong, WANG Zhan-shan, <i>et al.</i> (3679)
Impact of Collision Removal of Rainfall on Aerosol Particles of Different Sizes	DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (3686)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of VOCs During the Haze Period in the Winter in Beijing	LIU Dan, XIE Qiang, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (3693)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Shoe-making Industry in Zhejiang Province	XU Zhi-rong, YAO Yi, CAI Wei-dan, <i>et al.</i> (3702)
Oxidative Capacity of the PM ₁₀ and PM _{2.5} in Beijing During 2014 APEC	GUO Qian, SHAO Long-yi, WANG Wen-hua, <i>et al.</i> (3708)
Concentration, Water-Soluble Ionic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Composition and Sources of PM _{2.5} During Summer in Hongshan District, Wuhan	SUN Yan, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (3714)
Statistical Characteristics of Urban Changzhou PM _{2.5} Based on <i>k</i> -means Analysis	WANG Zhen, YU Yi-jun, XU Pu-qing, <i>et al.</i> (3723)
Comparison Test Between On-line Monitoring of Water-soluble Ions and Filter-based Manual Methods for PM _{2.5}	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, SHI Ai-jun, <i>et al.</i> (3730)
Chemical Composition of Water-soluble Ions in Smoke Emitted from Tree Branch Combustion	LIU Gang, HUANG Ke, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (3737)
Number Concentration and Size Distribution of Particles Emitted by Light-duty Gasoline Vehicles	FAN Xiao-xiao, JIANG Jing-kun, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (3743)
Testbed-Based Exhaust Emission Factors for Marine Diesel Engines in China	XING Hui, DUAN Shu-lin, HUANG Lian-zhong, <i>et al.</i> (3750)
Distribution, Source and Human Exposure of Phthalic Acid Esters (PAEs) in Surface Dust in Urban Area of Xi'an City, China	ZHANG Wen-juan, WANG Li-jun, WANG Li, <i>et al.</i> (3758)
Mercury Emission Characteristics and Mercury Concentrations of Municipal Solid Waste in Waste Incineration Plants	DUAN Zhen-ya, SU Hai-tao, WANG Feng-yang, <i>et al.</i> (3766)
Role of Sulfate-Reducing Bacteria in Mercury Methylation in Soil of the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Rui, CHEN Hua, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3774)
Impact of Urbanization on the Sources of Dissolved <i>n</i> -alkane in Underground River	LIAO Yu, SUN Yu-chuan, SHEN Li-cheng, <i>et al.</i> (3781)
Source Apportionment and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water from Yangtze River, China; Based on PMF Model	WANG Cheng-long, ZOU Xin-qing, ZHAO Yi-fei, <i>et al.</i> (3789)
Hydro-chemical Characteristics and Quality Assessment of Surface Water in Gongga Mountain Region	HE Xiao-li, WU Yan-hong, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (3798)
UV-Visible Spectra Properties of DOM from Taizi River in Benxi City Section by Multivariable Analysis	QIAN Feng, WU Jie-yun, YU Hui-bin, <i>et al.</i> (3806)
Vertical Distribution Characteristics of Dissolved Organic Matter in Groundwater and Its Cause	HE Xiao-song, ZHANG Hui, HUANG Cai-hong, <i>et al.</i> (3813)
Sediment Characteristics of Sewer in Different Functional Areas of Kunming	CHANG Hai-dong, JIN Peng-kang, FU Bo-wen, <i>et al.</i> (3821)
Concentration of Phosphorus in Sediments Interstitial Water as Affected by Distribution of Aquatic Plants in Dianchi Lake	DING Shuai, WANG Sheng-rui, ZHANG Rui, <i>et al.</i> (3828)
Efficiency and Mechanism of Capping with Purple Parent Rocks to Control Phosphorus Release from Sediments	HUANG Xue-jiao, SHI Wen-hao, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (3835)
Temporal and Spatial Distribution of Phosphorus in Paddy Fields Under Cyclic Irrigation of Drainage Water	JIAO Ping-jin, XU Di, ZHU Jian-qiang, <i>et al.</i> (3842)
GO/QPEI Nanocomposite for Fast and High-capacity Removal of <i>M. Aeruginosa</i>	LI Jie, XIAO Lin (3850)
Enhanced Pollutant Removal Performance of an Integrated Biological Settling Tank from Micro-polluted Water Bodies	WANG Wen-dong, LIU Hui, MA Cui, <i>et al.</i> (3858)
Odorants Removal and Microbial Characteristics in Treatment of Micro-polluted Source Water with Biological Powdered Activated Carbon-Ultrafiltration Combined Process	XUAN Yong-qi, ZHOU Li, DENG Hui-ping, <i>et al.</i> (3864)
Effect of Polysilicic Acid on the Deposition Behavior of Different Aluminum Species	ZHAO Yuan-yuan, ZHANG Yue, LI Su-ying, <i>et al.</i> (3870)
Concentration Variation and Removal of Amino Acids in Typical Drinking Sources in the South of China	LIU Wei, CAI Guang-qiang, LU Xiao-yan, <i>et al.</i> (3877)
Degradation of the Nitrogenous Heterocyclic Compound Quinoline by O ₃ /UV	CHEN Ao-lei, CHANG Feng-min, WANG Cui-ping, <i>et al.</i> (3884)
Impact of Anthraquinone-2-sulfonic Acid on the MO Decolorization, Hydrogen Production and Energy Creation During Anaerobic Fermentation of <i>Klebsiella oxytoca</i> GS-4-08 with Sucrose	HU Jin-mei, YU Lei, HUANG Tian-yin (3891)
Classification and Analysis of Dissolved Organic Matter in 2-Buternal Manufacture Wastewater	SUN Xiu-mei, SONG Guang-qing, XI Hong-bo, <i>et al.</i> (3899)
Concentration of Nitrate in Main Anoxic Stage and PHA, TP Metabolism for Nitrogen and Phosphorus Removal in Single Sludge System with Continuous Flow	WANG Xiao-ling, YUAN Dong-dan, BAI Li, <i>et al.</i> (3906)
Distribution Characteristics of Anaerobic Ammonia Oxidation Bacteria in Sediments from the Adjacent Seas of Yangtze Estuary	FU Lu-lu, ZHEN Yu, HE Hui, <i>et al.</i> (3914)
Bacterial Community Composition of Activated Sludge from Coking Wastewater	MENG Xiao-jun, LI Hai-bo, CAO Hong-bin, <i>et al.</i> (3923)
Soil Bacterial Communities Under Different Vegetation Types in the Loess Plateau	LIU Yang, HUANG Yi-mei, ZENG Quan-chao (3931)
Effects of Phenol on Activity and Microfauna Community Structure of Activated Sludge	HU Xiao-bing, RAO Qiang, TANG Su-lan, <i>et al.</i> (3939)
Comparative Investigation of Antibiotic Resistance Genes Between Wastewater and Landfill Leachate	HUANG Fu-yi, LI Hu, AN Xin-li, <i>et al.</i> (3949)
Performance and Influencing Factors of Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium Process by the Strain <i>Desulfonitrospira</i> sp. CMX	XIE Bing-ke, ZHANG Yu, WANG Xiao-wei, <i>et al.</i> (3955)
Effect of Straw Incorporation and Domestic Sewage Irrigation on Ammonia Volatilization from Paddy Fields	XU Shan-shan, HOU Peng-fu, FAN Li-hui, <i>et al.</i> (3963)
Seasonal Effect of Simulated Nitrogen Deposition on Soil Respiration and Soil Enzyme Activity in Masson Pine Forest in Mt. Jinyun, Chongqing, China	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, LI Yuan, <i>et al.</i> (3971)
Effects of Biochar Amendment and Irrigation on Denitrification Losses in Greenhouse Tomato Fields	ZHANG Wen-juan, SHE Dong-li, Gamareldawla H. D. Agbna, <i>et al.</i> (3979)
Effects of Soil Texture on Autotrophic CO ₂ Fixation Bacterial Communities and Their CO ₂ Assimilation Contents	WANG Qun-yan, WU Xiao-hong, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (3987)
Simulation of the Absorption, Migration and Accumulation Process of Heavy Metal Elements in Soil-crop System	SHI Ya-xing, WU Shao-hua, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (3996)
Synergetic Control of Bioavailability of Pb, Cd and As in the Rice Paddy System by Combined Amendments	WANG Ying-jie, ZOU Jia-ling, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (4004)
Effects of Different Organic Materials on Bio-availability of Cd, Pb in a Contaminated Greenhouse Soil	ZHOU Gui-yu, JIANG Hui-min, YANG Jun-cheng, <i>et al.</i> (4011)
Effect of Montmorillonite on Fractions and Availability of Phosphorus in Soils Applied with Organic Fertilizer	SONG Xian-wei, ZHAO Xiu-lan, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (4020)
Effect of Nano Zeolite on Chemical Fractions of Cd in Soil and Uptake by Chinese Cabbage at Different Soil pH and Cadmium Levels	QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (4030)
Characterization of Cr Tolerance and Accumulation in <i>Lolium perenne</i> L. and <i>Pharbitis purpurea</i> (L.) Voigt	DONG Bing-bing, CHEN You-yuan, HUI Hong-xia, <i>et al.</i> (4044)
<i>In vitro</i> Metabolism of Volatile Methyl Siloxanes	LI Min-dan, ZHENG Guo-mao, WAN Yi, <i>et al.</i> (4054)
Efficiency of Aerobic Co-composting of Urban Sludge and Chinese Medicinal Herbal Residues	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, RUAN Qi-hua, <i>et al.</i> (4062)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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10月15日 第37卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 10 Oct. 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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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