

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第4期

Vol.33 No.4

**2012**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目 次

碳同位素比技术定量估算城市大气 CO<sub>2</sub> 的来源 ..... 刘卫, 位楠楠, 王广华, 姚剑, 曾友石, 范雪波, 耿彦红, 李燕 (1041)

广州大气降水中稳定同位素对 2008 年初华南地区冰雪灾害期间水汽来源的反映 ..... 廖聪云, 钟巍, 马巧红, 薛积彬, 尹焕玲, 龙昆 (1050)

北京雾霾天气期间气溶胶光学特性 ..... 于兴娜, 李新妹, 登增然登, 德庆央宗, 袁帅 (1057)

白马泉风景区夏季大气 PM<sub>2.5</sub> 中二次有机物的初步研究 ..... 代东决, 李黎, 刘子芳, 赵敏, 冯加良, 赖玮, 曾燕梅, 周宇, 刘露云, 邓仕槐 (1063)

机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性 ..... 乔月珍, 王红丽, 黄成, 陈长虹, 苏雷燕, 周敏, 徐骅, 张钢锋, 陈宜然, 李莉, 陈明华, 黄海英 (1071)

法国梧桐叶片氮含量及氮同位素对城市大气湿沉降氮的响应研究 ..... 王燕丽, 肖化云, 肖红伟 (1080)

胶州湾及邻近海域表层海水中一氧化氮浓度分布及其影响因素探讨 ..... 薛超, 刘春颖, 杨桂朋, 祝陈坚, 张洪海 (1086)

基于不确定性分析的太湖水体多环芳烃的生态风险评价 ..... 郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 冯承莲, 张瑞卿, 李会仙 (1091)

流域水质时空分布特征及其影响因素初析 ..... 黄金良, 黄亚玲, 李青生, 周增荣, 冯媛, 张祯宇 (1098)

潮白河周丛生物群落元素组成与水质变化的生态计量学关系研究 ..... 崔经国, 单保庆, 王帅 (1108)

春季盘溪河水质日变化规律及水质评价 ..... 张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强 (1114)

西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究 ..... 肖琼, 沈立成, 杨雷, 伍坤宇, 陈展图 (1122)

三峡水库开县消落区水域冬季蓄水期间藻类群落结构与水质评价 ..... 郭劲松, 谢丹, 李哲, 陈园, 孙志禹, 陈永柏, 龙曼 (1129)

淀山湖水华高发期浮游植物群落变化特征研究 ..... 徐春燕, 杨洁, 马明睿, 胡雪芹, 由文辉 (1136)

三峡库区典型消落带草本植物氮磷养分浸泡释放实验 ..... 王建超, 朱波, 汪涛, 易礼军 (1144)

沂蒙山区典型小流域特殊降雨的磷素输出特征 ..... 李振炜, 于兴修, 刘前进, 井光花 (1152)

合肥城区地表灰尘氮磷形态分布及生物有效性 ..... 李如忠, 周爱佳, 童芳, 李峰, 钱家忠 (1159)

鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析 ..... 张华俊, 陈修康, 韩博平, 罗勇, 杨浩文, 曾艳, 陈敬安 (1167)

三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价 ..... 敖亮, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (1176)

黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价 ..... 刘志杰, 李培英, 张晓龙, 李萍, 朱龙海 (1182)

竺山湾重金属污染底泥环保疏浚深度的推算 ..... 姜霞, 王雯雯, 王书航, 金相灿 (1189)

雷州近海、流沙湾和深圳湾沉积物 PAHs 污染特征分析 ..... 赵利容, 孙省利, 柯盛 (1198)

中国与印度典型城市道路街尘中多环芳烃与黑碳的对比研究 ..... 潘苏红, 张千, 孙亚莉, 解启来 (1204)

三江平原典型灌区井灌地下水中铁的随水迁移特征 ..... 邹元春, 于晓菲, 霍莉莉, 吕宪国, 姜明 (1209)

海水淡化水在既有管网输配的铁释放控制研究 ..... 田一梅, 刘扬, 赵鹏, 单金林, 杨所印, 刘伟 (1216)

新生态铁的混凝作用探索 ..... 杨雪, 张景成, 关小红 (1221)

饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究 ..... 岳婵媛, 缪恒锋, 任洪艳, 阮文权 (1227)

核壳式磁性碳纳米吸附剂的制备及其对水环境中金霉素的吸附研究 ..... 王懿萱, 张娣, 牛红云, 孟昭福, 蔡亚岐 (1234)

络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究 ..... 秦妹, 邵嘉慧, 何义亮, 李雯奎 (1241)

赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物 ..... 张钰, 顾彦, 杨慧, 何燕, 李瑞萍, 黄应平, 张爱清 (1247)

掺氮 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 诱发可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津研究 ..... 赵璐, 邓一荣, 杜瑛珣, 傅翔 (1252)

O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解水中扑灭通效能研究 ..... 李绍峰, 孙楚 (1260)

Pr-N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 光电催化降解孔雀石绿动力学 ..... 沙爽, 周少奇, 张小娜, 周晓 (1267)

铜陵相思谷尾矿用于处理酸性矿山排水的实验研究 ..... 张楠, 陈天虎, 周跃飞, 黎少杰, 金杰, 王延明 (1272)

聚合铝铁对 A<sup>2</sup>/O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响 ..... 温沁雪, 刘爱翠, 陈志强, 施汉昌, 吕炳南 (1278)

温度对污水脱氮系统污染物去除效果及氧化亚氮释放的影响 ..... 张婷婷, 张建, 杨芳, 谢慧君, 胡振, 李一冉 (1283)

温度对厌氧氨氧化反应器脱氮效能稳定性的影响 ..... 李祥, 黄勇, 郑宇慧, 袁怡, 李大鹏, 潘杨, 张春蕾 (1288)

好氧颗粒污泥处理制糖工业废水厌氧出水的除磷特性研究 ..... 王硕, 于水利, 时文歆, 暴瑞玲, 衣雪松, 李建政 (1293)

除磷颗粒污泥系统中不同粒径颗粒的理化特性分析 ..... 李志华, 张玉蓉, 杨帆, 李胜, 姬晓琴 (1299)

利用氧化亚氮还原酶基因 (nosZ) 评价人工湿地系统中的反硝化菌 ..... 王晓君, 陈少华, 张兆基, 肖俊超 (1306)

紫外诱变法提高好氧反硝化菌降解性能的研究 ..... 于佳佳, 陈浚, 杨宣, 陈建孟 (1313)

1 株异养硝化菌胞外聚合物的研究 ..... 陈哲, 张斌, 湛志强, 邱志刚, 郭迎庆, 李君文, 王景峰 (1318)

氨氮对稀有鮎鲫胚胎及卵黄囊期仔鱼的毒性效应研究 ..... 王志坚, 鲁增辉, 石萍 (1323)

多年蔬菜连作对土壤氨氧化微生物群落组成的影响 ..... 孟德龙, 杨扬, 伍延正, 吴敏娜, 秦红灵, 朱亦君, 魏文学 (1331)

生物炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响 ..... 王廷廷, 余向阳, 沈燕, 张超兰, 刘贤进 (1339)

水稻光合同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究:<sup>14</sup>C连续标记法 ..... 聂三安, 周萍, 葛体达, 童成立, 肖和艾, 吴金水, 张杨珠 (1346)

油田污染土壤残油组成与特征参数分析 ..... 王坚, 张旭, 李广贺 (1352)

挥发性氯代烃在湿润土壤中的平衡吸附研究 ..... 孟凡勇, 刘锐, 小林刚, 万梅, 余素林, 陈吕军 (1361)

田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究 ..... 黄锦孙, 韦东普, 郭雪雁, 马义兵 (1369)

中国磷消费结构的变化特征及其对环境磷负荷的影响 ..... 马敦超, 胡山鹰, 陈定江, 李有润 (1376)

基于 3MRA 模型的填埋场安全填埋废物污染物阈值评估方法与应用研究 ..... 袁英, 席北斗, 何小松, 魏自民, 李鸣晓, 姜永海, 苏婧, 安达 (1383)

填埋垃圾初始含水率对渗滤液产量的影响及修正渗滤液产量计算公式 ..... 兰吉武, 詹良通, 李育超, 陈云敏 (1389)

生物反应器填埋场中邻苯二甲酸二丁酯的迁移转化 ..... 方程冉, 龙於洋, 沈东升 (1397)

岩溶区峰丛洼地植被指数的克里格分析 ..... 杨奇勇, 蒋忠诚, 马祖陆, 曹建华, 罗为群, 李文军, 段晓芳 (1404)

《环境科学》征订启事(1062) 《环境科学》征稿简则(1107) 信息(1135, 1215, 1396)

# 核壳式磁性碳纳米吸附剂的制备及其对水环境中金霉素的吸附研究

王懿萱<sup>1,2</sup>, 张娣<sup>1,2</sup>, 牛红云<sup>2</sup>, 孟昭福<sup>1\*</sup>, 蔡亚岐<sup>2</sup>

(1. 西北农林科技大学理学院, 杨凌 712100; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

**摘要:** 采用水热法和热处理法制备了高比表面积核壳式磁性碳纳米吸附剂( $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@C}$ )。该吸附剂具有强磁性内核和石墨碳外壳。考察了 $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@C}$ 对水环境中金霉素(CTC)的去除能力。结果表明, $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@C}$ 对CTC表现出极强的吸附性能,其吸附行为符合准二级动力学模型,24 h内吸附达到平衡。CTC的吸附能力随溶液pH(3.5~7.5)的增加而增加,但当pH在7.5~8.5时吸附能力下降。CTC的吸附随溶液温度的增加而降低,随离子强度的增加而增加。溶液中共存腐殖酸浓度为10~50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,CTC的吸附仅降低了10%~20%。在最佳条件下(pH=7.5,  $T=293\text{ K}$ ),由Langmuir吸附模型拟合的CTC最大吸附容量为909  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,该吸附容量远大于沉积物和矿物对CTC的吸附。吸附CTC后的 $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@C}$ 在磁场作用下可以快速从水样中收集,便于进一步处理,避免对环境的二次污染。这些结果表明, $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@C}$ 可作为水环境中四环素类抗生素去除的一种潜在的高效、绿色吸附剂。

**关键词:** 磁性碳纳米吸附剂; 吸附; 金霉素; 动力学; 绿色吸附剂

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)04-1234-07

## Synthesis of Core/Shell Structured Magnetic Carbon Nanoparticles and Its Adsorption Ability to Chlortetracycline in Aquatic Environment

WANG Yi-xuan<sup>1,2</sup>, ZHANG Di<sup>1,2</sup>, NIU Hong-yun<sup>2</sup>, MENG Zhao-fu<sup>1</sup>, CAI Ya-qi<sup>2</sup>

(1. College of Science, Northwest A & F University, Yangling 712100, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** Magnetic carbon nanoparticles with core/shell structure ( $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@C}$ ) and large surface areas were synthesized via hydrothermal method followed with heat treatment under  $\text{N}_2$  atmosphere. The adsorbent has strongly magnetic cores and graphitized carbon shell. The removal efficiency of chlortetracycline (CTC) from aquatic environment by  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@C}$  was investigated. The results showed that  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@C}$  exhibited ultrahigh adsorption ability to CTC. The adsorption behavior of CTC on  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@C}$  fitted the pseudo-second-order kinetic model, and the adsorption equilibrium was achieved within 24 h. The adsorption ability of CTC increased with solution pH at pH 3.5-7.5, but decreased with further increase of pH (pH 7.5-8.5). CTC adsorption decreased with solution temperature and increased with ionic strength. As the concentration of coexisting humic acid in solution ranged in 10-50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the adsorption ability of CTC on  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@C}$  was only decreased by 10%-20%. Under the optimal conditions (pH=7.5,  $T=293\text{ K}$ ), the maximum adsorption capacity of CTC on  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@C}$  calculated by Langmuir was 909  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , which was significantly higher than those obtained on sediment or minerals. More importantly,  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@C}$  adsorbed with CTC can be collected from water sample under a magnetic field rapidly for special disposal, which avoids secondary pollution of water. These results indicate that  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe@C}$  is a potentially efficient, green adsorbent for removal of tetracycline antibiotics from aquatic environment.

**Key words:** magnetic carbon nano-adsorbent; adsorption; chlortetracycline; kinetics; green adsorbent

抗生素在全球范围内被广泛应用于人类疾病的治疗和动物饲料添加剂<sup>[1]</sup>。四环素是一类广谱抗生素,因其毒副作用小,成本低廉及对多种病原体有良好的抑制和杀灭作用而被广泛使用<sup>[2]</sup>。四环素类抗生素在生物体内代谢率低,50%~80%的四环素在使用后未经代谢被生物体排出体外<sup>[3]</sup>。耐四环素菌和抗性基因在不同的水环境中相继被发现<sup>[4~6]</sup>,可能威胁到人类健康和生态平衡<sup>[7]</sup>。因此,水环境中四环素类抗生素的去除引起人们的广泛关注。

目前,有研究者采用矿物、金属氧化物以及碳纳米材料去除水环境中的四环素类抗生素<sup>[8~12]</sup>。但是这些吸附剂存在一些缺点和不足,主要表现在矿物和金属氧化物对抗生素的吸附容量较低;碳纳米材

收稿日期: 2011-06-10; 修订日期: 2011-09-13

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20837003); 国家自然科学基金重大项目(20890111); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2011CB936001)

作者简介: 王懿萱(1985~),女,硕士研究生,主要研究方向为水环境中抗生素的去除, E-mail: neauwyx@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: zfmeng@126.com

料如碳纳米管、介孔碳虽然对四环素具有很高的吸附容量,但是吸附剂很难从环境中去除,可能造成环境的二次污染等。近年来,碳包覆的磁性纳米材料成为研究的热点。该材料具有高比表面积和核壳式结构,其内核为磁性 Fe 或 Ni 等金属或金属氧化物,外壳则为石墨化的碳单质。碳包覆的磁性纳米材料结合了碳材料强吸附能力和磁性材料易回收的优点,因此该材料在有机污染物去除中应该具有很大的应用前景<sup>[13]</sup>。

目前对碳包覆的磁性纳米材料的研究主要集中在制备及其构型上。该材料主要采用喷雾热裂解<sup>[14]</sup>、弧光放电<sup>[15]</sup>、化学气相凝聚<sup>[16]</sup>、激光辅助照射等方法制备<sup>[17]</sup>。这些制备方法需要较苛刻的实验条件,成本高,产量低;或者需要毒性较强的试剂或溶剂。本研究以无机铁盐和葡萄糖等无毒的化学试剂为前驱体,首先合成了亲水性碳层包覆的磁性纳米四氧化三铁颗粒;然后在氮气保护下对其进行高温处理(850℃),得到石墨化碳层包覆的磁性纳米吸附剂(Fe<sub>3</sub>C/Fe@C)。该制备方法所需设备简单,未引入有毒的试剂,易于大规模生产。将制备的材料用于水体中金霉素的去除,考察了不同酸度、温度、离子强度、共存腐殖酸等条件下金霉素在 Fe<sub>3</sub>C/Fe@C 上的吸附能力,以期为水环境中四环素类抗生素的去除提供一种简单、高效绿色的技术。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

六水合三氯化铁(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)、四水合氯化亚铁(FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl)、无水乙醇、葡萄糖等由北京化学试剂公司提供,均为分析纯。腐殖酸、金霉素(CTC)由 Sigma-Aldrich 公司提供(纯度>98%);实验用水为高纯水。称取 0.1 g CTC,溶解在 100 mL 去离子水中,加少量 NaOH 帮助 CTC 溶解,配制成 1 000 mg·L<sup>-1</sup>的 CTC 储备液。

### 1.2 吸附剂的制备与表征

#### 1.2.1 吸附剂的制备

采用化学共沉淀法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米材料。首先将 2 g FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 5.2 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶解到 25 mL 的预脱氧的去离子水,再加入 0.85 mL 浓盐酸;将以上溶液逐滴加入 250 mL 1.5 mol·L<sup>-1</sup>的 NaOH 溶液,边加边机械搅拌并通氮气保护,老化 30 min。生成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒用去离子水洗至中性,再分散到 100 mL 无水乙醇溶液。取 10 mL Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 溶

液分散到 70 mL 0.5 mol·L<sup>-1</sup>的葡萄糖溶液中,混匀后转移到聚四氟乙烯反应釜中,于 180℃ 加热 4 h;反应完成后,用去离子水和乙醇洗涤产物以去除杂质。最后将反应产物冷冻干燥后,在氮气保护下,于管式炉中 850℃ 高温处理 4 h,即得所需吸附剂。

#### 1.2.2 吸附剂的表征

利用透射电子显微镜(TEM, H-7500, 日立,日本)观察吸附材料的形貌和粒径,其工作电压为 80 kV。吸附材料的磁性能采用振动磁强计(VSM, LDJ9600)室温下测得。采用 N<sub>2</sub> 吸附 BET 法(ASAP2000V3.01A; Micromeritics, Norcross, GA)测定材料的比表面积。红外谱图(FTIR)采用 KBr 压片的方式在 NEXUS670 傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet Thermo, U. S.)采集。使用拉曼光谱仪(RM2000)测定材料的石墨结构和缺陷结构。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对材料的表面化学结构进行分析。利用 X 射线衍射分析仪(XRD)测定材料的晶体结构。

### 1.3 实验方法

采用批量吸附实验的方法,吸附剂的浓度为 0.02 g·L<sup>-1</sup>,溶液体积为 50 mL。溶液酸度用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 和 HCl 调节,离子强度则由 1 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 来控制。当金霉素初始浓度为 20 mg·L<sup>-1</sup>,溶液离子强度 10 mmol·L<sup>-1</sup>时,考察了金霉素的吸附动力学和溶液酸度(pH 3.5~8.5)的影响。当溶液 pH=7.5,离子强度为 10 mmol·L<sup>-1</sup>时,考察不同温度(*T*为 293、313 和 318 K)及不同离子强度(10、20 和 50 mmol·L<sup>-1</sup>)下 CTC 的吸附行为,CTC 的初始浓度梯度为 1、5、10、15、20、25 mg·L<sup>-1</sup>。CTC 初始浓度为 20 mg·L<sup>-1</sup>,pH=7.5,离子强度为 10 mmol·L<sup>-1</sup>,考察溶液中共存腐殖酸(0~50 mg·L<sup>-1</sup>)对 CTC 吸附的影响。各吸附均在 200 r·min<sup>-1</sup>的恒温振荡器中进行,平衡 24 h 后,取 1 mL 样品在 12 000 r·min<sup>-1</sup>的离心机中离心 5 min,上清液用于 CTC 的测定。所有样品均做 3 次平行,结果取平均值。

### 1.4 分析方法

上清液中 CTC 的浓度采用高效液相色谱仪/紫外检测器(美国戴安)测定。分析柱为 C<sub>18</sub>柱(5 μm, 4.6 mm×150 mm)(Diamonsil, 迪马科技);检测波长为 268 nm,流动相由 67% 的草酸溶液(0.01 mol·L<sup>-1</sup>)/22% 乙腈/11% 甲醇组成,流速为 1 mL·min<sup>-1</sup>。

### 1.5 吸附模型

本实验采用 Langmuir 方程来描述 CTC 的等温吸附过程. Langmuir 吸附模型为:

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

式中,  $Q_m$  为饱和吸附时的吸附容量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $K_L$  为 Langmuir 吸附系数( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ),  $q_e$  为固相平衡时的吸附容量( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $c_e$  为液相平衡浓度( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂的理化特性

如图 1(a) 所示, 所制备的碳包覆的磁性纳米材料具有明显的核壳式结构. 其内核的直径约为 20 ~ 40 nm, 外壳直径约 5 ~ 10 nm, 比表面积为  $134 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . XRD 结果表明[图 1(b)], 该材料内核的晶型主要为  $\alpha\text{-Fe}$  和铁碳合金  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 与之前的研究报告一致<sup>[18,19]</sup>, 同时在  $24^\circ$  左右出现了石墨碳的衍射峰. 材料的磁滞回线中有明显的磁滞, 矫顽力为  $10 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ , 饱和磁强度增加至  $123 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ , 说明材料为铁磁性. 该结果与 XRD 结果一致. 根据以上结果, 将该材料简写为  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$ .

利用 FTIR 和拉曼光谱和 XPS 对  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  表

面性质进行分析. 结果表明, 在  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  的红外谱图[图 1(c)] 上可观察到—OH 吸附峰, 且峰的强度较低, 但未观察到明显的  $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$  等基团的特征吸收峰, 表明  $\text{Fe}_3\text{C}@\text{C}$  的表面 C 层具有很高的石墨化程度. 在  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  的拉曼光谱谱图上有 2 个峰[图 1(d)], 一个峰约在  $1580 \text{ cm}^{-1}$  处, 称为 G 峰, 对应石墨结构的峰; 另一个峰约在  $1360 \text{ cm}^{-1}$  处, 称为 D 峰, 是对应缺陷的峰. 这 2 个峰是石墨化碳材料的特征峰, 说明所制备材料的碳覆盖层已经被石墨化. 但是 G 峰强度越高、峰形越尖锐碳材料的石墨化程度越高<sup>[20]</sup>. G 峰的峰形较宽, 表明  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  表面仍然存在着一一定的缺陷位点. XPS 结果表明[图 2(a)]  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  材料表面主要元素组成为 C、O 和 Fe 元素, 各元素所占质量分数分别为 81%、15% 和 4%. 由于 XPS 只能分析材料表面深度为 0.1 ~ 10 nm 范围内的情况, 因此材料表面 Fe 元素含量较低. 对  $\text{C}1\text{s}$  谱[图 2(b)] 进行曲线拟合分峰, 可以拟合出 2 个峰, 对应的官能团为碳原子与碳原子或氢原子形成单键—C—C 或—C—H (284.8 eV) 和碳原子和氧原子形成单键 C—O (286.4 eV), 其含量分别为 80% 和 20%, 即

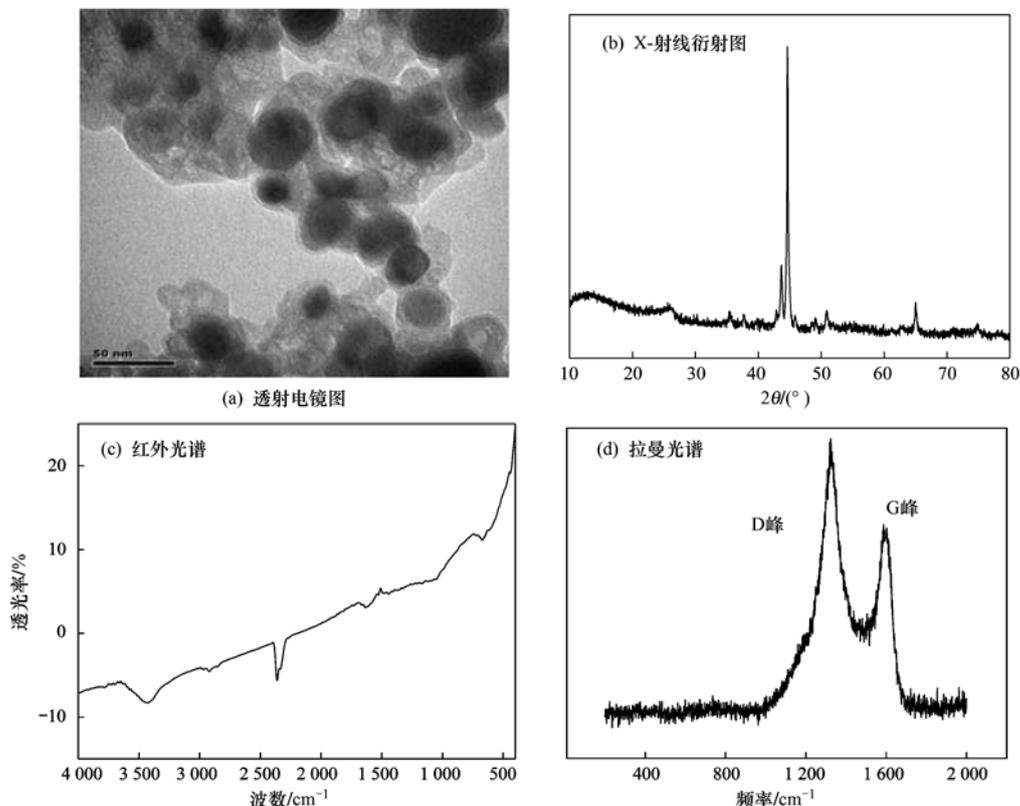
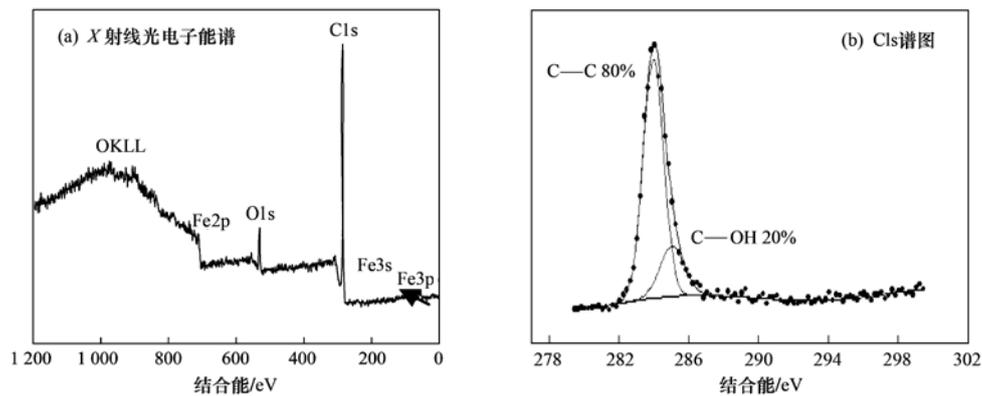


图 1 磁性纳米碳材料  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  的透射电镜、X-射线衍射、红外光谱和拉曼光谱图

Fig. 1 TEM image, XRD, FTIR spectrum and Raman spectrum of  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$

图2 磁性纳米碳材料 $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$ 的 X 射线光电子能谱全谱和  $\text{C}1\text{s}$  谱图Fig. 2 XPS spectrum and  $\text{C}1\text{s}$  spectrum of  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$ 

$\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$ 表面碳层含有约 20% 的羟基官能团, 该结果与 FTIR 和拉曼光谱结果一致. 以上研究结果表明采用水热法和热处理法所制备的磁性碳纳米材料具有较高的石墨化程度. 该制备方法简单、无毒、易于规模化生产.

## 2.2 金霉素的吸附动力学

以 $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$ 为吸附剂, 考察了其对 CTC 的去除能力. 如图 3(a) 所示, 60 min 内 60% 的 CTC 吸附在材料表面, 600 min 内吸附率可达 90%, 24 h 内吸附达到平衡. 而 CTC 在碳纳米管和介孔碳上的吸附需 72 h 才能达到平衡<sup>[21]</sup>. 该吸附过程符合准二级动力学方程:

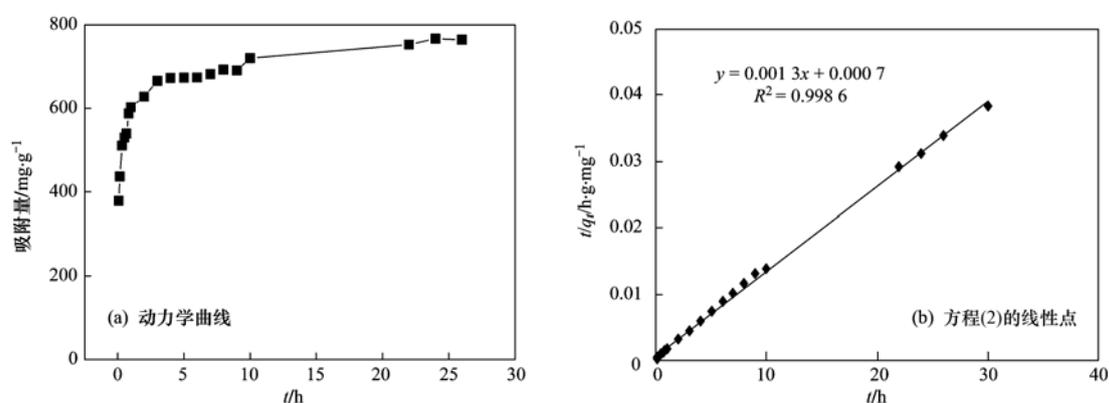
$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{kq_e^2} \quad (2)$$

式中,  $k$  为准二级动力学方程的速率常数,  $q_e$  和  $q_t$  分别代表平衡时或某一时间 $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$ 对氯四环素的吸附量. 通过  $t/q_t$  对  $t$  作图 [图 3(b)], 可求出速率常数  $k$  和初始吸附速率  $kq_e^2$  分别为 0.000 24

$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$  和  $142.85 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ . 进而求得  $q_e$  为  $769.23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

## 2.3 溶液 pH 值的影响

考察了溶液 pH 对 CTC 吸附的影响. 如图 4(a) 所示, pH 为 3.5 ~ 7.5 时 CTC 的吸附率逐渐增加; 当 pH > 7.5 时, 吸附率开始下降. 总体上, 溶液 pH 的改变对 CTC 在 $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$ 表面吸附的影响较小, 吸附率变化范围在 10% 左右. 该规律与 Ji 等<sup>[22]</sup>用碳纳米管和介孔碳吸附 CTC 所观察到的规律相反, 其认为 CTC 在碳纳米材料上的吸附主要基于 CTC 与石墨化碳骨架之间的  $\pi$  电子共轭作用或  $\pi$  电子供给-受体作用. CTC 可看做电子受体, 碳纳米管或石墨碳为电子供体, 在酸性条件下碳材料表面的含氧基团带正电荷, 有利于  $\pi$  电子向 CTC 的传递, 促进 CTC 的吸附. 本研究中,  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  表面含有丰富的含氧基团, 这些基团可能会对 CTC 提供氢键、静电吸引或排斥等作用. CTC 含有一个碱性基团, 2 个酸性基团, 它的  $\text{p}K_{a1} \sim \text{p}K_{a3}$  分别为 3.3、7.68、9.3. 在强酸性溶液中

图3 CTC 在 $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$ 上的吸附动力学曲线和方程(2)的线性点Fig. 3 Kinetic curve of CTC adsorption on  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  and the linear plot of equation (2)

CTC 及吸附剂表面含氧基团均负载正电荷,两者之间存在静电排斥作用; pH 为 3.3~7.68 时,CTC 主要以两性离子形式存在,其净电荷密度逐渐降低,因此与吸附剂的静电排斥作用降低,吸附率逐渐增加; pH = 7.5 时,可能 CTC 与吸附剂表面的静电排斥力最小,所以具有最大的吸附量; pH > 7.68 时 CTC 主要以阴离子形式存在,Fe<sub>3</sub>C/Fe@C 表面一般带负电,因此吸附率下降。

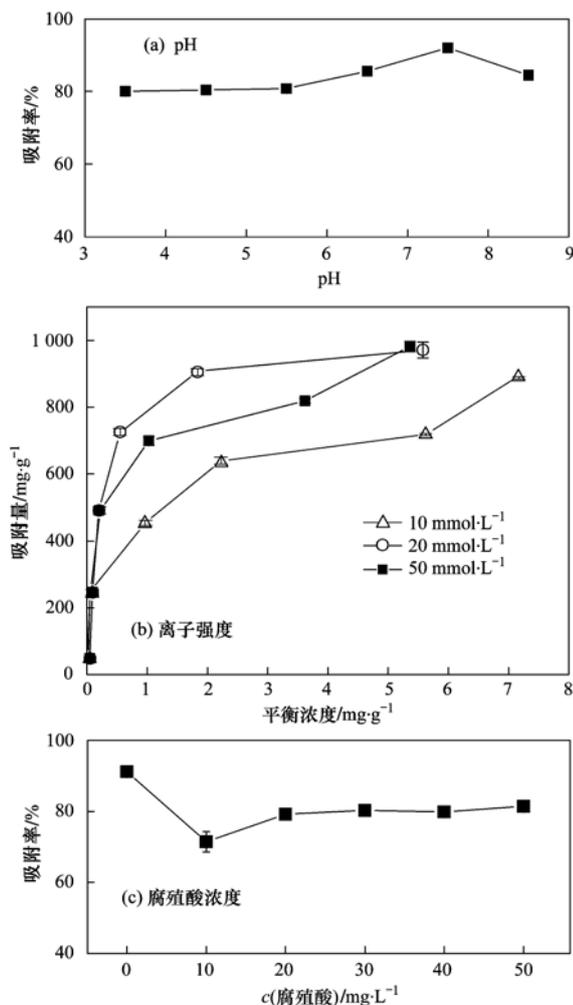


图 4 pH 值、离子强度和腐殖酸浓度对 CTC 在 Fe<sub>3</sub>C/Fe@C 上吸附的影响

Fig. 4 Effects of pH, ionic strength, and humic acid on CTC adsorption onto Fe<sub>3</sub>C/Fe@C

## 2.4 温度的影响

考察了温度对 CTC 在 Fe<sub>3</sub>C/Fe@C 表面吸附的影响. 采用 Langmuir 方程对其吸附等温线进行拟合. 结果表明, 此方程能较好拟合 CTC 在 Fe<sub>3</sub>C/Fe@C 上的吸附(见表 1). 总的来说, CTC 在该吸附剂表面具有很强的吸附能力, 其 Langmuir 结合常数在  $1.5 \times 10^6 \sim 2.1 \times 10^6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间. CTC 的吸

附能力基本上随温度的增加而降低. 该规律与阿特拉津农药在碳纳米管上的吸附规律一致<sup>[23]</sup>. 293 K 时, 由 Langmuir 方程计算的 CTC 最大吸附容量为  $909 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 远高于四环素在累托石 ( $140 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[8]</sup>、坡缕石 ( $61.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[9]</sup> 以及海底沉积物 ( $16.7 \sim 33.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[10]</sup> 上的吸附量. 由于 Fe<sub>3</sub>C/Fe@C 具有很高的磁饱和强度, 在外加磁场作用下, 吸附了 CTC 的吸附剂可以快速从水溶液中回收, 便于进一步处理或吸附剂的再生, 避免了对环境的二次污染.

CTC 吸附过程中的自由能可以由其在固/液两相的分配系数 ( $K_o$ ) 计算而得到

$$\Delta G = -RT \ln K_o \quad (3)$$

其中  $K_o$  可通过公式(4) 计算求得:

$$K_o = \frac{a_s}{a_e} = \frac{v_s q_e}{v_e c_e} \quad (4)$$

式中,  $a_s$  和  $a_e$  分别是吸附质在固相吸附剂和平衡溶液相的活度,  $v_s$  和  $v_e$  分别为活度系数,  $q_e$  为吸附质在吸附平衡时固相吸附剂上的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $c_e$  为平衡溶液中吸附质的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ). 当吸附达到平衡, 溶液中吸附质的浓度足够低且趋近于零时有:

$$K_o = \frac{q_e}{c_e} \quad (5)$$

通过  $\ln(q_e/c_e)$  对  $q_e$  作图, 所得线性方程在  $y$  轴上的截距可求得  $\ln K_o$ .

焓变由下列公式求得:

$$\ln K_o = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{constant} \quad (6)$$

通过  $\ln K_o$  对  $1/T$  做线性回归, 所得线性方程的斜率可以求得焓变  $\Delta H$ .

熵变  $\Delta S$  可以通过公式(8) 求得:

$$\Delta S^0 = -(\Delta G^0 - \Delta H^0)/T \quad (7)$$

通过上述方法得到热力学函数的结果见表 1. 自由能变化均为负值, 说明吸附是一个自发过程, 温度越高, 磁性碳纳米吸附剂对四环素的吸附力越小. 焓变  $\Delta H$  为负值, 证明了四环素的吸附过程为一个放热过程, 进一步说明升高温度不利于四环素在磁性碳纳米吸附剂上的吸附, 这与实验结果一致. 吸附过程中熵的变化是体系中溶质的吸附与溶剂的解吸共同作用的结果, 吸附是熵减少的过程, 解吸过程熵增大.  $\Delta S < 0$ , 表明吸附体系中, 溶质分子进入固相的强度大于溶剂分子进入液相的强度.  $\Delta H$  的变化值略大于  $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 说明除  $\pi$  电子共轭作用外, CTC 在吸附剂表面吸附过程中存在着化学吸附<sup>[24]</sup>.

这些化学吸附可能来源于吸附剂表面的含氧基团对 CTC 提供的不可逆吸附。

### 2.5 离子强度的影响

图 4(b) 为不同离子强度下 CTC 在吸附剂表面的吸附情况 ( $T = 308 \text{ K}$ )。当离子强度为 10、20 和 50  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 由 Langmuir 方程拟合的最大吸附容量分别为 833、1 100 和 1 000  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $K_L$  分别为  $1.2 \times$

$10^6$ 、 $2.2 \times 10^6$  和  $5.0 \times 10^6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 由此可见, CTC 的吸附能力随着溶液中 NaCl 浓度的增加而逐渐增加。说明离子强度对 CTC 在  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  上的吸附有辅助作用。文献 [25, 26] 的研究也发现增加离子强度有利于离子型化合物在碳质类吸附剂上的吸附, 这可能是由于平衡离子种类的增加加强了表面电荷的静电屏蔽作用。

表 1 不同温度下 Langmuir 方程拟合的吸附参数和热力学参数

Table 1 Parameters of Langmuir isotherm models and thermodynamic parameters for CTC adsorption on  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$

T/K	Langmuir 方程			热力学参数			
	$Q_{\max}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$R^2$	$\ln k$	$\Delta G$ / $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S$ / $\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$	$\Delta H$ / $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
293	909	2 083 333	0.982	9.27	-22.9	-124	-59.0
303	1 000	1 428 571	0.962	8.32	-20.5	-127	
308	833	1 666 667	0.970	8.13	-20.0	-127	

### 2.6 腐殖酸的影响

自然水体中存在着大量的天然有机质 (NOM), 它们可以与目标物竞争吸附剂上的吸附位点, 或者同吸附剂竞争目标物, 使目标物不能有效地被吸附剂吸附, 从而降低吸附剂对目标物的去除效率 [27]。所以, 开发大容量、抗 NOM 干扰的吸附剂对于水环境中污染物的去除是非常必要的。水体中 70% 的 NOM 由腐殖酸构成 [28], 因此本研究以腐殖酸为代表, 来考察 NOM 对 CTC 吸附能力的影响。结果如图 4(c) 所示, 当腐殖酸浓度为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, CTC 的吸附率下降至未添加腐殖酸时的 80%; 当腐殖酸浓度进一步增加时, CTC 的吸附率回升至未添加时的 90% 左右。该结果表明, 腐殖酸在吸附剂表面也有较强的吸附能力, 与 CTC 之间存在着竞争吸附; 吸附在  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  表面的腐殖酸也可以吸附 CTC。总之, 水体中大量共存腐殖酸对 CTC 的吸附去除效率的影响较低, 其吸附率仅下降了 10% ~ 20%, 说明  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  具有较强的抗腐殖酸干扰能力。

### 3 结论

(1) 本研究采用水热法和热处理法, 成功合成了石墨化碳层包覆的磁性纳米材料 ( $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$ )。该制备方法简单、无毒、易于规模化生产。

(2)  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  对 CTC 表现出优越的吸附性能。其吸附行为符合准二级动力学模型, 24 h 内吸附达到平衡。CTC 在  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  上的吸附满足 Langmuir 吸附模型,  $\text{pH} = 7.5$ ,  $T = 293 \text{ K}$  时, 由方程计算的最大吸附容量为  $909 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) CTC 的吸附能力随 pH 的增加先增加后降低, 随温度增加而降低, 随离子强度的增加而增加。

$\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  具有很强的抗腐殖酸干扰能力, 水溶液中共存腐殖酸浓度为  $10 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, CTC 的吸附仅降低了 10% ~ 20%。 $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{C}$  是水环境中四环素类抗生素去除的一种潜在的高效、绿色吸附剂。

#### 参考文献:

- [1] Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment—a review—Part I [J]. Chemosphere, 2009, 75(4): 417-434.
- [2] 胡佳, 王江涛. 四环素在海洋沉积物上的吸附 [J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(2): 320-324.
- [3] Halling-Sørensen B, Sengeløv G, Tjørnelund J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2002, 42(3): 263-271.
- [4] 王冉, 魏瑞成, 刘铁铮, 等. 兽药金霉素在畜禽粪便上的吸附特征研究 [J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1363-1368.
- [5] Hu J Y, Shi J C, Chang H, et al. Phenotyping and genotyping of antibiotic-resistant *Escherichia coli* isolated from a natural river basin [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(9): 3415-3420.
- [6] Zhang X X, Wu B, Zhang Y, et al. Class 1 integronase gene and tetracycline resistance genes *tetA* and *tetC* in different water environments of Jiangsu Province, China [J]. Ecotoxicology, 2009, 18(6): 652-660.
- [7] Ferber D. From pigs to people: the emergence of a new superbug [J]. Science, 2010, 329(5995): 1010-1011.
- [8] Chang P H, Jean J S, Jiang W T, et al. Mechanism of tetracycline sorption on rectorite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 339(1-3): 94-99.
- [9] Xu X R, Li X Y. Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments [J]. Chemosphere, 2010, 78(4): 430-436.
- [10] Chang P H, Li Z H, Yu T L, et al. Sorptive removal of

- tetracycline from water by palygorskite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **165**(1-3): 148-155.
- [11] Ji L L, Chen W, Zheng S R, *et al.* Adsorption of sulfonamide antibiotics to multiwalled carbon nanotubes [J]. *Langmuir*, 2009, **25**(19): 11608-11613.
- [12] Gu C, Karthikeyan K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(8): 2660-2667.
- [13] Pyrzyńska K, Bystrzejewski M. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, **362**(1-3): 102-109.
- [14] Wang J N, Zhang L, Yu F, *et al.* Synthesis of carbon encapsulated magnetic nanoparticles with giant coercivity by a spray pyrolysis approach [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, **111**(8): 2119-2124.
- [15] Byeon J H, Kim J W. Morphology and structure of aerosol carbon-encapsulated metal nanoparticles from various ambient metal-carbon spark discharges [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2010, **2**(4): 947-951.
- [16] Wang Z H, Zhang Z D, Choi C J, *et al.* Structure and magnetic properties of Fe (C) and Co (C) nanocapsules prepared by chemical vapor condensation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **361**(1-2): 289-293.
- [17] Park J B, Jeong S H, Jeong M S, *et al.* Synthesis of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles by pulsed laser irradiation of solution [J]. *Carbon*, 2008, **46**(11): 1369-1377.
- [18] Huo J P, Song H H, Chen X H. Preparation of carbon-encapsulated iron nanoparticles by co-carbonization of aromatic heavy oil and ferrocene [J]. *Carbon*, 2004, **42**(15): 3177-3182.
- [19] Ma C, Luo B, Song H H, *et al.* Preparation of carbon-encapsulated metal magnetic nanoparticles by an instant pyrolysis method [J]. *New Carbon Materials*, 2010, **25**(3): 199-204.
- [20] Lim S F, Zheng Y M, Zou S W, *et al.* Characterization of copper adsorption onto an alginate encapsulated magnetic sorbent by a combined FT-IR, XPS, and mathematical modeling study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(7): 2551-2556.
- [21] Ji L L, Liu F L, Xu Z Y, *et al.* Adsorption of pharmaceutical antibiotics on template-synthesized ordered micro- and mesoporous carbons [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(8): 3116-3122.
- [22] Ji L L, Chen W, Duan L, *et al.* Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(7): 2322-2327.
- [23] Yan X M, Shi B Y, Lu J J, *et al.* Adsorption and desorption of atrazine on carbon nanotubes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **321**(1): 30-38.
- [24] Whitehouse B G. The effects of temperature and salinity on the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons [J]. *Marine Chemistry*, 1984, **14**(4): 319-332.
- [25] Vinu A, Hossain K Z, Kumar G S, *et al.* Adsorption of L-histidine over mesoporous carbon molecular sieves [J]. *Carbon*, 2006, **44**(3): 530-536.
- [26] Fontecha-Cámara M A, López-Ramón M V, Álvarez-Merino M A, *et al.* Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber [J]. *Langmuir*, 2007, **23**(3): 1242-1247.
- [27] Illés E, Tombácz E. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **295**(1): 115-123.
- [28] Mamba B B, Krause R W, Malefetsé T J, *et al.* Humic acid as a model for natural organic matter (NOM) in the removal of odorants from water by cyclodextrin polyurethanes [J]. *Water SA*, 2009, **35**(1): 117-120.

## CONTENTS

Quantitative Estimation Source of Urban Atmospheric CO <sub>2</sub> by Carbon Isotope Composition .....	LIU Wei, WEI Nan-nan, WANG Guang-hua, <i>et al.</i> (1041)
Moisture Sources of Guangzhou During the Freezing Disaster Period in 2008 Indicated by the Stable Isotopes of Precipitation .....	LIAO Cong-yun, ZHONG Wei, MA Qiao-hong, <i>et al.</i> (1050)
Optical Properties of Aerosol During Haze-Fog Episodes in Beijing .....	YU Xing-na, LI Xin-mei, DENG Zen-grandeng, <i>et al.</i> (1057)
Secondary Organic Tracers in Summer PM <sub>2.5</sub> Aerosols from Baima Spring Scenic Area, Yaan, Sichuan Province .....	DAI Dong-jue, LI Li, LIU Zi-fang, <i>et al.</i> (1063)
Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust .....	QIAO Yue-zhen, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1071)
<i>Platanus orientalis</i> Foliar N% and δ <sup>15</sup> N Responses to Nitrogen of Atmospheric Wet Deposition in Urban Area .....	WANG Yan-li, XIAO Hua-yun, XIAO Hong-wei (1080)
Distribution and Controlling Factors of Nitric Oxide Concentrations in Surface Seawater of Jiaozhou Bay and Adjacent Waters .....	XUE Chao, LIU Chun-ying, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (1086)
Uncertainty Characterization Approaches for Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Taihu Lake .....	GUO Guang-hui, WU Feng-chang, HE Hong-ping, <i>et al.</i> (1091)
Preliminary Analysis of Spatiotemporal Variation of Water Quality and Its Influencing Factors in the Jiulong River Watershed .....	HUANG Jin-liang, HUANG Ya-ling, LI Qing-sheng, <i>et al.</i> (1098)
Ecological Stoichiometric Relationships of Periphyton Community Elemental Composition and Variations of Water Quality in the Chaobai River .....	..... CUI Jing-guo, SHAN Bao-qing, WANG Shuai (1108)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality of Panxi River in Spring .....	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (1114)
Weathering Seasonal Variations in Karst Valley in Southwest China .....	XIAO Qiong, SHEN Li-cheng, YANG Lei, <i>et al.</i> (1122)
Algal Community Structure and Water Quality Assessment on Drawdown Area of Kaixian Waters in Three Gorges Reservoir During Winter Storage Period .....	..... GUO Jing-song, XIE Dan, LI Zhe, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics of Phytoplankton Community Changes in Dianshan Lake During Peak Period of Algal Blooms .....	XU Chun-yan, YANG Jie, MA Ming-rui, <i>et al.</i> (1136)
Nitrogen and Phosphorus Release from Herbaceous Vegetation Under Simulated Inundation Experiment of Water-Level Fluctuation Zone in the Three Gorges Reservoir Area .....	..... WANG Jian-chao, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (1144)
Output Characteristics of Non-point Phosphorus from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area Under the Special Rainfall .....	LI Zhen-wei, YU Xing-xiu, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (1152)
Distribution and Bioavailability of Nitrogen and Phosphorus Species in the Urban Dusts from Hefei City .....	LI Ru-zhong, ZHOU Ai-jia, TONG Fang, <i>et al.</i> (1159)
Distribution and Pollution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Hedi Reservoir .....	ZHANG Hua-jun, CHEN Xiu-kang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (1167)
Heavy Metals Distribution and Risk Assessment of Sediments in the Riverine Wetland of Sanmenxia Reservoir .....	AO Liang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1176)
Regional Distribution and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in Surface Sediments from Coastal Wetlands of the Yellow River Delta .....	..... LIU Zhi-jie, LI Pei-ying, ZHANG Xiao-long, <i>et al.</i> (1182)
Calculation of Environmental Dredging Depth of Heavy Metal Polluted Sediments in Zhushan Bay of Taihu Lake .....	JIANG Xia, WANG Wen-wen, WANG Shu-hang, <i>et al.</i> (1189)
Characteristics of PAHs Pollution in Sediments from Leizhou Coastal Marine Area, Liusha Bay and Shenzhen Bay .....	ZHAO Li-rong, SUN Sheng-li, KE Sheng (1198)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Road Dusts from Typical Cities of China and India .....	PAN Su-hong, ZHANG Gan, SUN Ya-li, <i>et al.</i> (1204)
Waterborne Iron Migration by Groundwater Irrigation Pumping in a Typical Irrigation District of Sanjiang Plain .....	ZOU Yuan-chun, YU Xiao-fei, HUO Li-li, <i>et al.</i> (1209)
Research on Controlling Iron Release of Desalted Water Transmitted in Existing Water Distribution System .....	TIAN Yi-mei, LIU Yang, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (1216)
Exploration of Newly-Formed Ferric as the Coagulant .....	YANG Xue, ZHANG Jing-cheng, GUAN Xiao-hong (1221)
Degradation of Medroxyprogesterone in Drinking Water by Ozone Oxidation .....	YUE Chan-yuan, MIAO Heng-feng, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (1227)
Synthesis of Core/Shell Structured Magnetic Carbon Nanoparticles and Its Adsorption Ability to Chlortetracycline in Aquatic Environment .....	..... WANG Yi-xuan, ZHANG Di, NIU Hong-yun, <i>et al.</i> (1234)
Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Complexation-Ultrafiltration Process .....	QIN Shu, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang, <i>et al.</i> (1241)
Degradation of Organic Pollutants by Photo-Fenton-Like System with Hematite .....	ZHANG Yu, GU Yan, YANG Hui, <i>et al.</i> (1247)
Study on the Degradation of Atrazine in Photo-Fenton-Like System Under Visible Light Irradiation Promoted by N-doped Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	ZHAO Lu, DENG Yi-rong, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1252)
Degradation of Prometon by O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	LI Shao-feng, SUN Chu (1260)
Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Malachite Green by Pr-N Co-doped TiO <sub>2</sub> Photocatalyst .....	SHA Shuang, ZHOU Shao-qi, ZHANG Xiao-na, <i>et al.</i> (1267)
Experimental Study on Acid Mine Drainage Treatment Using Mine Tailings of Xiangsi Valley, Tongling, China .....	ZHANG Nan, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (1272)
Effect of Polymeric Aluminum-iron on EPS and Bio-flocculation in A <sup>2</sup> /O System .....	WEN Qin-xue, LIU Ai-cui, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Temperature on Pollutant Removal and Nitrous Oxide Emission of Wastewater Nitrogen Removal System .....	ZHANG Ting-ting, ZHANG Jian, YANG Fang, <i>et al.</i> (1283)
Effect of Temperature on Stability of Nitrogen Removal in the ANAMMOX Reactor .....	LI Xiang, HUANG Yong, ZHENG Yu-hui, <i>et al.</i> (1288)
Phosphorus Removal Characteristics by Aerobic Granules in Normal Molasses Wastewater After Anaerobic Treatment .....	WANG Shuo, YU Shui-li, SHI Wen-xin, <i>et al.</i> (1293)
Physicochemical Characteristics of Granules with Different Size in a Granular Sludge System for Phosphorus Removal .....	LI Zhi-hua, ZHANG Yu-rong, YANG Fan, <i>et al.</i> (1299)
Denitrifying Bacteria of Constructed Wetland System Based on Nitrous Oxide Reductase Gene ( <i>nosZ</i> ) .....	WANG Xiao-jun, CHEN Shao-hua, ZHANG Zhao-ji, <i>et al.</i> (1306)
Improving Degradation Ability of an Aerobic Denitrifier by Ultraviolet Mutagenesis .....	YU Jia-jia, CHEN Jun, YANG Xuan, <i>et al.</i> (1313)
Characteristics of the Extracellular Polymeric Substances of a Heterotrophic Nitrifying Bacterium Strain .....	CHEN Zhe, ZHANG Bin, SEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1318)
Study on Toxic Effects of Ammonia on Embryonic and Yolk-sac Stage Larvae of Rare minnow .....	..... WANG Zhi-jian, LU Zeng-hui, SHI Ping (1323)
Effects of Continuous Cropping of Vegetables on Ammonia Oxidizers Community Structure .....	MENG De-long, YANG Yang, WU Yan-zheng, <i>et al.</i> (1331)
Impact of Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Chlorantraniliprole in Soils .....	WANG Ting-ting, YU Xiang-yang, SHEN Yan, <i>et al.</i> (1339)
Quantifying Rice ( <i>Oryza sativa</i> L.) Photo-assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous <sup>14</sup> C Labeling .....	NIE San-an, ZHOU Ping, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1346)
Compositions and Diagnostic Ratios of Heavily Degraded Crude Oil Residues in Contaminated Soil in Oilfields .....	WANG Jian, ZHANG Xu, LI Guang-he (1352)
Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Humid Soils .....	MENG Fan-yong, LIU Rui, Kobayashi Takeshi, <i>et al.</i> (1361)
Toxicity and Accumulation of Copper and Nickel in Wheat Plants Cropped on Alkaline and Acidic Field Soils .....	HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, <i>et al.</i> (1369)
Change Traits of Phosphorous Consumption Structure in China and Their Effects on Environmental Phosphorous Loads .....	MA Dun-chao, HU Shan-ying, CHEN Ding-jiang, <i>et al.</i> (1376)
Research Based on 3MRA Model About the Risk Assessment Methods and Applications of the Landfill Waste .....	YUAN Ying, XI Bei-dou, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (1383)
Impacts of Initial Moisture Content of MSW Waste on Leachate Generation and Modified Formula for Predicting Leachate Generation .....	LAN Ji-wu, ZHAN Liang-tong, LI Yu-chao, <i>et al.</i> (1389)
Transformation of Dibutyl Phthalate in Bioreactor Landfill .....	FANG Cheng-ran, LONG Yu-yang, SHEN Dong-sheng (1397)
Kriging Analysis of Vegetation Index Depression in Peak Cluster Karst Area .....	YANG Qi-yong, JIANG Zhong-cheng, MA Zu-lu, <i>et al.</i> (1404)

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军  
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明  
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年4月15日 33卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 4 Apr. 15, 2012

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@cees. 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@cees. 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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人