

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第8期

Vol.33 No.8

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

|                                                                                |                                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 南海北部大气气相多溴联苯醚的含量及来源 .....                                                      | 李琦路, 李军, 刘向, 徐维海, 张干 (2533)                          |
| 河北张家口市大气污染观测研究 .....                                                           | 邵平, 王莉莉, 安俊琳, 周彦丽, 王跃思 (2538)                        |
| 大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟 .....                                                     | 黄丽华, 莫创荣, 徐永福, 贾龙 (2551)                             |
| 膜生物反应器处理甲苯性能及机制 .....                                                          | 叶杞宏, 魏在山, 肖盼, 李华琴, 张再利, 樊青娟 (2558)                   |
| 厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析 .....                                                          | 张红玉, 邹克华, 杨金兵, 李国学, 杨青原, 张锋 (2563)                   |
| 北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究 .....                                               | 徐志伟, 张心昱, 任玉芬, 孙晓敏, 王效科, 王升忠 (2569)                  |
| 枯、平、丰水期长江3条支流表层水中多氯联苯的分布特征及风险评价 .....                                          | 李昆, 赵高峰, 周怀东, 曾敏, 廖柏寒, 吴正勇, 张盼伟, 柳敏 (2574)           |
| 三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险 .....                                                  | 吴正勇, 赵高峰, 周怀东, 李科林, 李昆, 张盼伟 (2580)                   |
| 东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征 .....                                                  | 陈静, 王琳玲, 朱湖地, 王贝贝, 刘黄诚, 曹梦华, 苗竹, 胡丽, 陆晓华, 刘光虹 (2586) |
| 三峡库区大宁河与磨刀溪重金属污染特征 .....                                                       | 安立会, 张艳强, 郑丙辉, 刘玥, 宋双双, 李子成, 陈浩, 赵兴茹, 林进 (2592)      |
| 长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价 .....                                                 | 王岚, 王亚平, 许春雪, 安子怡 (2599)                             |
| 江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性 .....                                         | 李磊, 王云龙, 蒋玫, 袁璐, 沈新强 (2607)                          |
| 扰动强度对太湖沉积物中磷释放及其形态转化的影响 .....                                                  | 李大鹏, 黄勇 (2614)                                       |
| 干流倒灌异重流对香溪河库湾营养盐的补给作用 .....                                                    | 张宇, 刘德富, 纪道斌, 杨正健, 陈媛媛 (2621)                        |
| 常年淹水和干旱对三峡库区消落带菖蒲生长恢复的影响 .....                                                 | 李强, 高祥, 丁武泉, 朱启红, 欧媛, 刘瑜 (2628)                      |
| 温州城市降雨径流磷的负荷及其初始冲刷效应 .....                                                     | 周栋, 陈振楼, 毕春娟 (2634)                                  |
| 沂蒙山区典型小流域降雨径流的磷素输出特征 .....                                                     | 于兴修, 李振炜, 刘前进, 井光花 (2644)                            |
| 城郊农业区小流域土地利用结构对氮素输出的影响 .....                                                   | 杨峰, 王鹏举, 杨珊珊, 吴金水, 胡荣桂 (2652)                        |
| 基于 AnnAGNPS 模型四岭水库小流域氮磷流失特征的模拟研究 .....                                         | 边金云, 王飞儿, 杨佳, 俞洁, 楼莉萍, 俞丹萍 (2659)                    |
| 基于 GIS 和 L-THIA 模型的深圳市观澜河流域非点源污染负荷变化分析 .....                                   | 白凤姣, 李天宏 (2667)                                      |
| 黄土丘陵区坡面水蚀对降雨和下垫面微观格局的响应 .....                                                  | 卫伟, 贾福岩, 陈利顶, 吴东平, 陈瑾 (2674)                         |
| 强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究 .....                                                       | 周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 张一清 (2680)                            |
| 九龙江下游水源水中新发病原微生物和抗生素抗性基因的定量 PCR 检测 .....                                       | 王青, 林惠荣, 张舒婷, 于鑫 (2685)                              |
| 布吉河丰水期总细菌和氨氧化细菌的定性和定量研究 .....                                                  | 孙海美, 白姣姣, 孙卫玲, 邵军 (2691)                             |
| 曝气生物滤池工艺脱氮性能及反硝化细菌群落结构特征研究 .....                                               | 彭晓兰, 刘聪, 陈吕军 (2701)                                  |
| 城市污水处理厂氧化沟工艺微生物种群分析 .....                                                      | 郭云, 杨殿海, 卢文健 (2709)                                  |
| IC 反应器处理啤酒废水的效能及其微生物群落动态分析 .....                                               | 朱文秀, 黄振兴, 任洪艳, 阮文权 (2715)                            |
| 原子力显微镜液池成像技术应用于微絮凝过滤工艺过程中的实验条件优化 .....                                         | 郑蓓, 葛小鹏, 于志勇, 原盛广, 张文婧, 孙景芳 (2723)                   |
| UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果 .....                 | 李新, 刘勇弟, 孙贤波, 徐宏勇, 钱飞跃, 李欣珏, 李暮 (2728)               |
| 蛋白核小球藻 <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 的异养培养条件优化及污水养殖 .....                   | 王秀锦, 李兆胜, 邢冠岚, 李卓凝, 袁红莉, 杨金水 (2735)                  |
| “Fe <sup>0</sup> /优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 特性及机制研究 .....                           | 戴友芝, 郭丽丽, 史雷, 刘智勇, 高宝钗 (2741)                        |
| 树脂 D201 上粗漆酶的固定化及对孔雀石绿的脱色 .....                                                | 戚绪亮, 刘翔, 刘波, 王林, 王小春, 方超 (2747)                      |
| TiO <sub>2</sub> /PS/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 光催化剂的低温制备及其光催化和磁回收性能 ..... | 王雪姣, 任学昌, 念娟妮, 肖举强, 王刚, 常青 (2752)                    |
| 微波加热下苯的催化氧化性能研究 .....                                                          | 张钰彩, 卜龙利, 王晓晖, 刘海楠, 张浩 (2759)                        |
| 纳米磁粉协同解偶联剂作用下活性污泥性能的研究 .....                                                   | 高丽英, 汤兵, 梁玲燕, 黄绍松, 付丰连, 罗建中 (2766)                   |
| 好氧颗粒污泥沉降选择实验研究与定量描述 .....                                                      | 苏德足, 邓绣坤, 郑丽, 王畅, 金旺江, 沈俊 (2773)                     |
| 超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中水解酶活性变化研究 .....                                               | 叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝建, 许燕滨, 占星星, 刘敬勇 (2780)              |
| 微生物营养剂浓度对生物沥浸法促进城市污泥脱水性能的影响 .....                                              | 宋永伟, 刘奋武, 周立祥 (2786)                                 |
| 实验室条件下蓝藻结皮对低温光照胁迫的响应与微结构变化 .....                                               | 饶本强, 李华, 熊瑛, 兰书斌, 李敦海, 刘永定 (2793)                    |
| 西南地区紫色水稻土活性碳库的季节动态 .....                                                       | 吴艳, 江长胜, 郝庆菊 (2804)                                  |
| 典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究 .....                                                   | 尹春艳, 骆永明, 滕应, 章海波, 陈永山, 赵永刚 (2810)                   |
| 土壤铜硒复合污染中金属形态转化及其对生物有效性的影响 .....                                               | 胡斌, 梁东丽, 赵文龙, 缪树寅 (2817)                             |
| 土壤微生物群落对多环芳烃污染土壤生物修复过程的响应 .....                                                | 张晶, 林先贵, 刘魏魏, 尹睿 (2825)                              |
| 可可毛色二孢菌对焦化厂土壤多环芳烃污染修复 .....                                                    | 张志远, 王翠苹, 刘海滨, 孙红文 (2832)                            |
| 广西茶山铈矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究 .....                                                     | 蔡永兵, 李玲, 魏晓飞, 张国平, 李海霞, 付志平 (2840)                   |
| 北京市近郊区土壤砷累积特征 .....                                                            | 戚洁, 王美娥, 汪自强, 欧阳志云 (2849)                            |
| 抗氧化酶基因作为多环麝香污染分子标志物研究 .....                                                    | 陈春, 周启星, 刘潇威 (2855)                                  |
| 臭氧污染对不同品种小麦干物质与生物量碳积累与分配的影响 .....                                              | 寇太记, 于伟伟, 朱建国, 朱新开 (2862)                            |
| 尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响 .....                                      | 陆英, 程翔, 邢波, 孙中恩, 孙德智 (2868)                          |
| 铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究 .....                                                 | 胡田田, 仓龙, 王玉军, 司友斌, 周东美 (2875)                        |
| pH 和 Ni <sup>2+</sup> 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响 .....                                     | 罗沛, 孙红文, 张鹏 (2882)                                   |
| 铈在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究 .....                                                        | 刘娟, 陈迪云, 张静, 宋刚, 罗定贵 (2889)                          |
| 环丙沙星在潮土中的吸附特性 .....                                                            | 崔皓, 王淑平 (2895)                                       |
| 中高温区水合肼 SNCR 脱硝反应机制和特性研究 .....                                                 | 洪彦, 陈德珍, 王渡, 黄慷 (2901)                               |
| H <sub>2</sub> S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状 .....                                       | 郝郑平, 冀广玉, 张鑫, 曲思秋 (2909)                             |
| 《环境科学》征稿简则 (2550)      《环境科学》征订启事 (2568)      信息 (2684, 2714, 2848, 2916)      |                                                      |

# 铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究

胡田田<sup>1,2</sup>, 仓龙<sup>2</sup>, 王玉军<sup>2</sup>, 司友斌<sup>1\*</sup>, 周东美<sup>2\*</sup>

(1. 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2. 中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008)

**摘要:** 通过吸附动力学试验研究了  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在纳米羟基磷灰石 (Nano-HAP) 上的竞争吸附动力学过程, 比较了吸附前后 Nano-HAP 的 Zeta 电位以及 X 射线衍射图谱等, 对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的竞争吸附机制进行了探讨。结果表明, 单一铅、铜离子存在时,  $\text{Pb}^{2+}$  较  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的吸附量要高; 当铅、铜这 2 种离子共存时,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 表面发生竞争吸附, 铜的吸附量增加, 而铅的吸附量下降。结合 X 射线衍射图谱和动力学反应中  $\text{Ca}^{2+}$  的溶出量, 推测出  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的吸附以静电吸附和表面络合为主, 而  $\text{Pb}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的吸附以溶解-沉淀反应为主,  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的吸附量与  $\text{Ca}^{2+}$  的溶出量线性关系显著 ( $R^2$  为 0.861~0.954)。分别用一级、二级动力学方程、抛物线方程、Elovich 方程、双常数方程和 LJ 方程对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的吸附动力学过程进行了拟合, 其中二级动力学方程和双常数方程拟合结果较好, 说明  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 表面的动力学吸附反应是一个化学反应和物理吸附均占一定比例的复杂的吸附过程。

**关键词:**  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ; 纳米羟基磷灰石; 竞争吸附动力学; Zeta 电位; X 射线衍射图谱

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)08-2875-07

## Competitive Adsorption Kinetics of Aqueous $\text{Pb}^{2+}$ and $\text{Cu}^{2+}$ on Nano-HAP Surfaces

HU Tian-tian<sup>1,2</sup>, CANG Long<sup>2</sup>, WANG Yu-jun<sup>2</sup>, SI You-bin<sup>1</sup>, ZHOU Dong-mei<sup>2</sup>

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

**Abstract:** Competitive adsorption kinetics of aqueous  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  on Nano-HAP surfaces were investigated by performing the adsorption kinetic experiments and comparing the change of  $\zeta$  potentials and XRD-map before and after metal adsorption. The results showed that the adsorption quantity of  $\text{Pb}^{2+}$  on Nano-HAP was higher than that of  $\text{Cu}^{2+}$  in the single system. However, the competitive adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  occurred in the co-existence system of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ . The adsorption quantity of  $\text{Cu}^{2+}$  on Nano-HAP increased, while that of  $\text{Pb}^{2+}$  decreased. The X-ray diffraction (XRD) and adsorption quantities of  $\text{Ca}^{2+}$  surface analysis indicated that dissolution-precipitation is the primary immobilization mechanism for  $\text{Pb}^{2+}$ , while surface complexation and electrostatic adsorption account for  $\text{Cu}^{2+}$  sequestration. The adsorption quantities of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  on Nano-HAP had marked linear relationship with  $\text{Ca}^{2+}$  release from Nano-HAP ( $R^2$  0.861-0.954). The adsorption kinetics were fitted with the equations of first-order, second-order, parabola, Elovich, double constant equation and LJ function, respectively, in which the second-order and power function kinetics equation fitted the results best. According to above results, the adsorption kinetics of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  on Nano-HAP is a complex adsorption processes with both chemical reaction and physical adsorption.

**Key words:**  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ; hydroxyapatite nanoparticles (Nano-HAP); competitive adsorption kinetics;  $\zeta$  potential; XRD-map

羟基磷灰石 (hydroxyapatite, HAP) 是微溶水的弱碱性磷酸钙盐, 分子式为  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , 结构为六方晶格。由于羟基磷灰石具有特殊的晶体化学特征, 对多种金属阳离子具有广泛的吸附固定作用, 且与环境具有良好的协调性, 不易造成二次污染, 已成为一种新型的环境功能矿物材料<sup>[1~3]</sup>。

早在 20 世纪 80 年代, 人们就对 HAP 吸附重金属离子开展了研究。Suzuki 等<sup>[4]</sup> 研究发现羟基磷灰石能有效去除水溶液中的重金属离子。近年来, 国内外科学家在利用人工合成羟基磷灰石 (具有纯度高、颗粒细小、比表面积大等优点) 去除重金属离子方面进行了探索<sup>[5~8]</sup>。通常认为, 水溶液中的某些重

金属阳离子可以保留在羟基磷灰石中, 其行为涉及表面吸附过程、溶解-沉淀反应以及重金属阳离子与羟基磷灰石晶格中  $\text{Ca}^{2+}$  之间的离子交换反应等。然而由于环境体系中常同时存在着多种重金属离子, 因此不同离子在 HAP 表面的竞争吸附机制非常复杂。Corami 等<sup>[8]</sup> 研究发现, HAP 能持续吸附水溶液中的铜离子和锌离子。铜离子和锌离子的吸附率

收稿日期: 2011-10-16; 修订日期: 2012-01-11

基金项目: 环保公益性行业科研专项经费 (201009009); 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2007CB936604)

作者简介: 胡田田 (1988~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污染土壤修复, E-mail: hut871225@hotmail.com

\* 通讯联系人, E-mail: ybsi2002@yahoo.com.cn, dmzhou@issas.ac.cn

分别为 97.3% ~ 98.6% 和 94.2% ~ 97.7%。与单一的金属吸附比较,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  在 2 种重金属体系中的吸附能力因为 2 种重金属的竞争性吸附而分别减少了 13% ~ 76% 和 10% ~ 63%。但对于不同离子, 特别是铅离子与其他重金属离子在 HAP 表面的竞争吸附机制仍不甚清楚。

本研究以纳米羟基磷灰石为供试材料, 通过自制的吸附动力学装置研究了  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的竞争吸附动力学, 同时对 Nano-HAP 的表面结构和 Zeta 电位的变化进行了分析, 探讨了  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  共存时的竞争吸附机制。这一研究将有助于更好了解不同金属离子在纳米羟基磷灰石表面的竞争吸附机制, 以期为纳米羟基磷灰石在水处理和污染土壤修复上的应用提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和仪器

纳米羟基磷灰石 (Nano-HAP, 南京埃普瑞纳米材料有限公司); 分析纯硝酸铜、硝酸铅试剂 (国药集团化学试剂有限公司); 超纯水 (瑞士, Milli-Q 超纯水仪制备); 透射电子显微镜 (日本, JEM-2100 型); X 射线衍射仪 (日本, D/max2500VB2 + /PC 型); 比表面积仪 (美国, Micromeritics Accusorb 2100E 型); 原子吸收分光光度计 (日本, HITACHI, Z-2000 型); 土柱; 高压恒流泵 (中国, P230 型); 自动部分收集器 (中国, BS-100A 型); 超声波清洗器 (中国, KQ-3000VDE 型)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 纳米羟基磷灰石的表征

透射电子显微镜 (Transmission electron microscope, TEM): 采用日本 JEM-2100 型高分辨率电子显微镜观察颗粒形貌、粒径大小。测试条件: 加速电压 200 kV。

X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD): 晶相结构用日本 Rigaku 公司 D/max2500VB2 + /PC 型 X 射线衍射仪测定。测试条件:  $\text{CuK}\alpha$  射线, 电压 40 kV, 电流 200 mA。

BET 比表面积分析: 采用美国公司 Accusorb 2100E 型物理吸附仪测定。

#### 1.2.2 吸附动力学试验

试验装置见图 1<sup>[9]</sup>。填充柱高 3.0 cm, 内径 1.2 cm, 两端分别装有醋酸纤维膜和 20  $\mu\text{m}$  尼龙膜。称取 0.5 g Nano-HAP 缓慢倒入柱中, 并夯实。用纯水配制重金属离子的硝酸盐储备液, 储备液 pH 为

5.5, 分别为 0.1  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  单一  $\text{Pb}^{2+}$  溶液、0.1  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  单一  $\text{Cu}^{2+}$  溶液、0.1  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Cu}^{2+}$  和 0.1  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Pb}^{2+}$  复合溶液 [ $n(\text{Cu})/n(\text{P})$  为 1], 同时以纯水为对照。恒温箱保持在 25 $^{\circ}\text{C}$ , 启动高压泵, 溶液通过高压恒流泵自下而上泵入填充柱, 流经填充柱的储备液流速为 1.0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 在一定的时间间隔内用自动部分收集器收集流出液。收集液中  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度用原子吸收分光光度计测量。

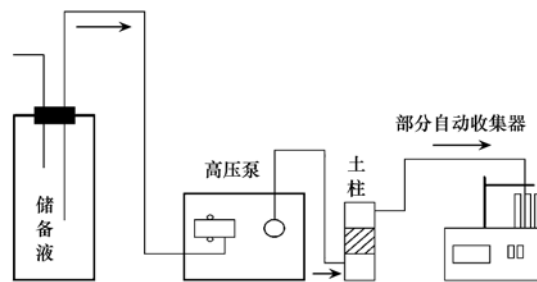


图 1 试验装置示意

Fig. 1 A dynamic adsorption apparatus

#### 1.2.3 Nano-HAP 胶体悬液 Zeta 电位的测量

分别准确称取 0.50 g 试验前、后的 Nano-HAP 粉末 (取出材料柱中反应后的 Nano-HAP, 用去离子水洗净并烘干), 用超纯水定容至 1 L 容量瓶中, 混合摇匀, 超声分散 30 min, 配制成 Nano-HAP 悬液, 静置 2 d 后摇匀吸取上层悬液测量其 Zeta 电位。

### 1.3 数据分析

Nano-HAP 对离子的吸附量根据吸附剂初始浓度与流出液的浓度差求算<sup>[10~13]</sup>。

$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  在 Nano-HAP 上吸附量的计算为:

$$Q_t = V(c_0 - c_t)/m$$

式中,  $Q_t$  为  $t$  时刻 Nano-HAP 吸收重金属离子的量;  $V$  为溶液体积;  $c_0$  为初始  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度;  $c_t$  为  $t$  时刻流出液中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  浓度;  $m$  为材料柱中 Nano-HAP 质量。

累积吸附量为每个时刻的吸附量  $Q_t$  的相加之和。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Nano-HAP 的表征

图 2 是 Nano-HAP 的 TEM 图。Nano-HAP 形状为杆状, 平均粒径长约 140 nm, 直径约 20 nm。XRD 分析结果与羟基磷灰石标准卡片 (JCPDS 9-432) 比对一致。  $n(\text{Ca})/n(\text{P})$  为 1.65, 与羟基磷灰石的特征化学计量比吻合<sup>[14]</sup>。Nano-HAP 的比表面积较普通

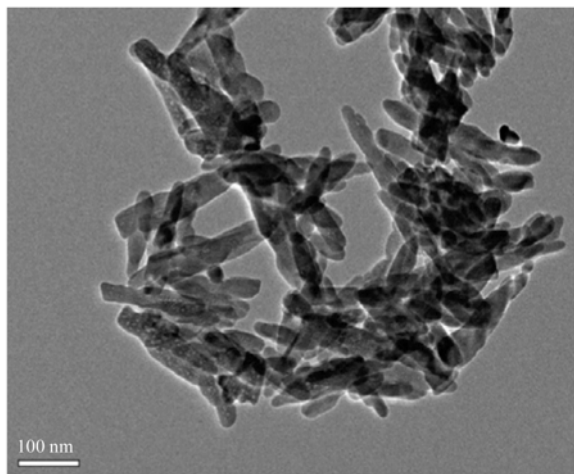


图2 纳米羟基磷灰石的 TEM 照片(100 000 倍)

Fig. 2 TEM imaging of Nano-HAP

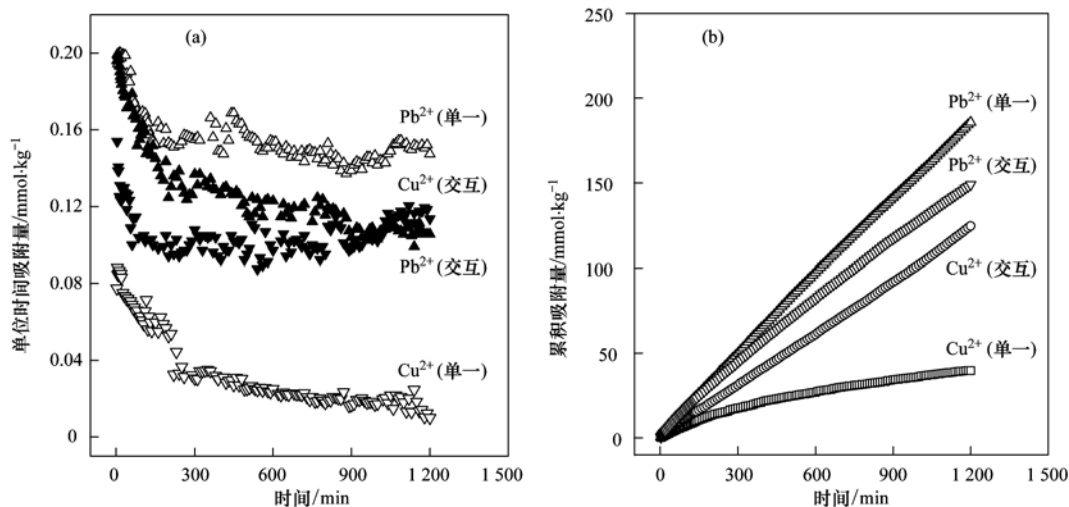
的羟基磷灰石高出很多<sup>[15]</sup>, 为  $154 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

## 2.2 $\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 在 Nano-HAP 上的竞争吸附动力学

图3是  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的吸附动力学曲线. 从图3(a)的单位时间吸附量来看, 随着时间的延长, 无论是在单一还是共存条件下,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 HAP 表面的单位时间吸附量均逐渐减少并达到平衡. 当  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  共存于溶液中时发生了竞争吸附,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附量和平衡时间相对于单一离子存在条件下发生了变化. 吸附达到饱和时, 单位时间吸附量的大小为  $\text{Pb}^{2+}$  (单一)  $>$   $\text{Pb}^{2+}$  (共存)  $>$   $\text{Cu}^{2+}$  (共存)  $>$   $\text{Cu}^{2+}$  (单一). 在吸附反应初期, Nano-HAP 表面的活性吸附点位很多,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  可以同时被吸附在 Nano-HAP 表面上, 随着吸附液的不流入, Nano-HAP 表面的活性吸附点位逐渐

减少, 离子间的竞争吸附加强, 吸附速率快、吸附反应更容易发生的离子被较多的吸附<sup>[16]</sup>. 因此, 在吸附反应后期,  $\text{Cu}^{2+}$  的单位时间吸附量高于  $\text{Pb}^{2+}$ . 图3(b)的结果表明, 随着平衡时间的增加,  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的累积吸附量逐渐增加, 且累积吸附量的大小规律与单位时间吸附量一致. 现有研究表明,  $\text{Pb}^{2+}$  在 HAP 上的吸附过程主要是溶解沉淀<sup>[10,17,18]</sup>, 即  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  进行离子交换并产生含重金属的 HAP 沉淀. 而  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附过程是在 HAP 表面的吸附位点进行表面配位吸附<sup>[8,19]</sup>. 由于两者吸附过程的区别, 二者产生竞争吸附时的影响不同. 当  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  共存时,  $\text{Pb}^{2+}$  的累积吸附量较  $\text{Pb}^{2+}$  单独存在时发生了明显的减少, 表明  $\text{Cu}^{2+}$  的存在竞争了  $\text{Pb}^{2+}$  在 HAP 上的吸附位点. 羟基磷灰石在与  $\text{Pb}^{2+}$  共存时优先生成稳定的铅羟基磷灰石<sup>[20~22]</sup>, 在 HAP 去除  $\text{Pb}^{2+}$  的反应中, 随着  $\text{Pb}^{2+}$  初始浓度的升高, HAP 对  $\text{Pb}^{2+}$  的去除速率降低. 试验中随着储备液不断进入材料柱中, 材料柱中能够与 HAP 反应的  $\text{Pb}^{2+}$  的量不断增加, HAP 对  $\text{Pb}^{2+}$  的去除速率  $\text{Pb}^{2+}$  的量增加而减缓. 同时  $\text{Cu}^{2+}$  的存在竞争了  $\text{Pb}^{2+}$  在 HAP 上的吸附位点, 使得  $\text{Pb}^{2+}$  的累积吸附量较  $\text{Pb}^{2+}$  单独存在时发生了明显的减少, 而  $\text{Cu}^{2+}$  的累积吸附量较  $\text{Cu}^{2+}$  单独存在时发生了显著的增加.

图4是  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的动力学流出曲线. 随着重金属离子吸附量的逐渐增加, Nano-HAP 中可交换的  $\text{Ca}^{2+}$  被置换下来,  $\text{Ca}^{2+}$  的流出量逐渐变大<sup>[10]</sup>. 图4(a)中  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的累积流出量规律与图3(b)中  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的累积吸附量规律相符合, 累计流出量越多的累积吸附量越少. 累积流出量的大小依次为:  $\text{Cu}^{2+}$  (单一)  $>$   $\text{Cu}^{2+}$

图3  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的竞争吸附动力学曲线Fig. 3 Adsorption kinetics of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  on Nano-HAP

(交互) >  $\text{Pb}^{2+}$  (交互) >  $\text{Pb}^{2+}$  (单一). 由图 4(b), 单一  $\text{Pb}^{2+}$  存在时  $\text{Ca}^{2+}$  累积释放量明显高于单一  $\text{Cu}^{2+}$  存在时, 单一  $\text{Cu}^{2+}$  存在时  $\text{Ca}^{2+}$  的溶出量与纯水过柱时接近, 说明  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的吸附过程主要以静电物理吸附为主, 因此没有导致  $\text{Ca}^{2+}$  的大量溶出. 而  $\text{Pb}^{2+}$  存在时,  $\text{Ca}^{2+}$  累积释放量明显增大, 表明  $\text{Pb}^{2+}$  与 HAP 中的  $\text{Ca}^{2+}$  发生了离子

交换, 导致  $\text{Ca}^{2+}$  的大量释放.  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  共存时的  $\text{Ca}^{2+}$  流出量要小于  $\text{Pb}^{2+}$  单独存在时的  $\text{Ca}^{2+}$  流出量, 这表明  $\text{Cu}^{2+}$  的存在影响了  $\text{Pb}^{2+}$  在 Nano-HAP 表面的吸附, 降低了竞争吸附交换出的  $\text{Ca}^{2+}$  的量. 将  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的累积吸附量与 Nano-HAP 上  $\text{Ca}^{2+}$  累积释放量进行拟合, 得到较好的线性方程 (见表 1).

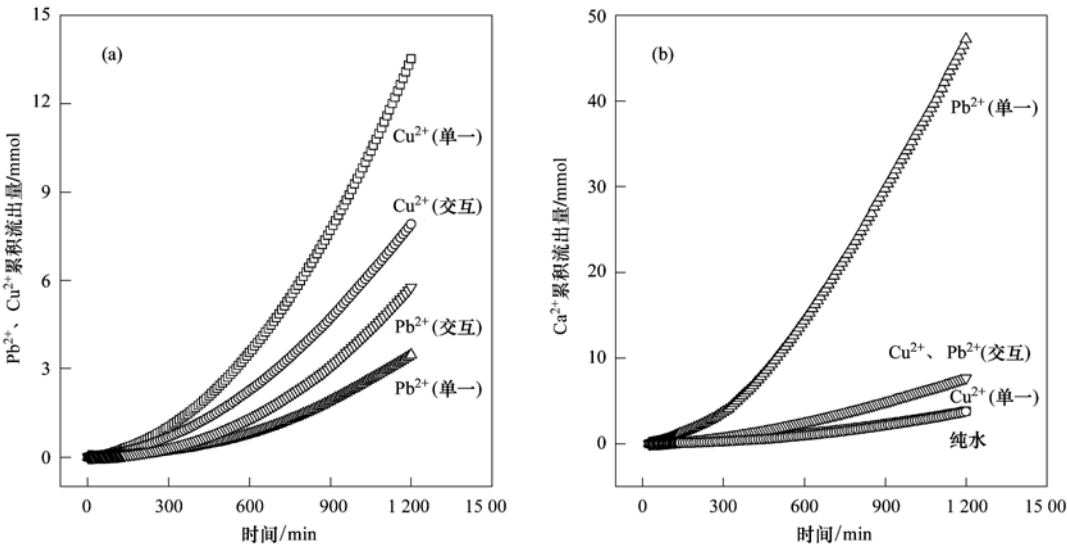


图 4  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的动力学流出曲线

Fig. 4 Effluent concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  on Nano-HAP

表 1  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 吸附量 (y) 与流出液中  $\text{Ca}^{2+}$  溶出量 (x) 的线性关系

Table 1 Liner relationships between  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption quantities on Nano-HAP and  $\text{Ca}^{2+}$  release quantities from Nano-HAP

| 重金属                   | 线性方程                    | $R^2$  |
|-----------------------|-------------------------|--------|
| $\text{Cu}^{2+}$ (单一) | $y = 0.0007x + 12.7716$ | 0.8610 |
| $\text{Pb}^{2+}$ (单一) | $y = 0.0056x + 30.8888$ | 0.9542 |
| $\text{Cu}^{2+}$ (交互) | $y = 0.0030x + 23.7655$ | 0.9415 |
| $\text{Pb}^{2+}$ (交互) | $y = 0.0035x + 35.9409$ | 0.9030 |

2.3 试验前后 Nano-HAP 表面的 Zeta 电位变化

Nano-HAP 吸附  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  后, 其表面的 Zeta 电位发生了一定变化 (见表 2). 纯水对照试验中, 由于大量的  $\text{Ca}^{2+}$  随流出液流出, Nano-HAP 表面扩散双电层中正电荷减少, 因此 Zeta 电位与原始 Nano-HAP 相比负电位增加. 单一  $\text{Cu}^{2+}$  吸附时, Nano-HAP 表面的 Zeta 电位电负性略有增加, 但与纯水处理相比无显著差异, 这表明  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 表面主要是静电吸附为主, 这种吸附并未改变扩散双电层内表面的正电荷数量, 因此 Zeta 电位变化很小. 单一  $\text{Pb}^{2+}$  吸附时, Nano-HAP 表面的 Zeta 电位电负性明显减小. 这表明大量的  $\text{Pb}^{2+}$  扩散到 Nano-HAP 表面

扩散双电层的内表面, 从而导致正电荷增加, 整个 Nano-HAP 的负电位降低. 当  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  共存时, Nano-HAP 表面的 Zeta 电位较原始 Nano-HAP 的电负性升高, 但与单一  $\text{Cu}^{2+}$  处理比较接近, 表明  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  共存时  $\text{Cu}^{2+}$  影响了  $\text{Pb}^{2+}$  进入到 HAP 表面扩散双电层的内表面, 从而导致 Zeta 电位变化较小.

表 2 吸附动力学反应后 Nano-HAP 胶体 Zeta 电位

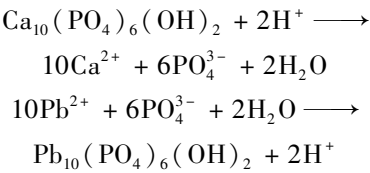
Table 2  $\zeta$ -potentials change of Nano-HAP colloids after adsorption kinetics

| 样品编号 | 反应体系                                | Nano-HAP 的 Zeta 电位/mV | pH   |
|------|-------------------------------------|-----------------------|------|
| 1    | 原始 Nano-HAP                         | $-16.9 \pm 0.6$       | 6.98 |
| 2    | 纯水                                  | $-19.0 \pm 0.9$       | 7.19 |
| 3    | $\text{Cu}^{2+}$                    | $-19.9 \pm 1.2$       | 6.92 |
| 4    | $\text{Pb}^{2+}$                    | $-2.88 \pm 0.40$      | 7.19 |
| 5    | $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Pb}^{2+}$ | $-18.4 \pm 0.50$      | 7.23 |

2.4 试验前后 Nano-HAP 的 XRD 特征分析

对反应前后的 Nano-HAP 的 XRD (图 5) 分析可看出, Nano-HAP 对  $\text{Pb}^{2+}$  发生吸附反应后, Nano-HAP 中有新的物相——羟基磷铅石 [ $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HPY, JCPDS24-586] 形成<sup>[16,23]</sup>. Nano-HAP 的除铅过程与其溶解及随后产生的 HPY 沉淀有关,

证实了 Nano-HAP 除铅过程是以溶解-沉淀为主<sup>[24]</sup>. 对于  $\text{Pb}^{2+}$  的溶解-沉淀过程可用如下的化学反应式表述<sup>[25,26]</sup>：



Nano-HAP 在吸附了  $\text{Cu}^{2+}$  后,没有新的物相生成,并且对 Nano-HAP 的结晶性和晶格结构也没有产生显著影响. 图 5 进一步证明,  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的吸附是在 HAP 表面发生单层的静电物理吸附,与 HAP 表面的特殊位点进行表面络合配位. 从图 5 中可以看出,在有  $\text{Cu}^{2+}$  存在发生竞争吸附时生成的 HPY 的量比  $\text{Pb}^{2+}$  单独存在时少,说明金属阳离子之间发生竞争吸附影响  $\text{Pb}^{2+}$  溶解-沉淀的量.

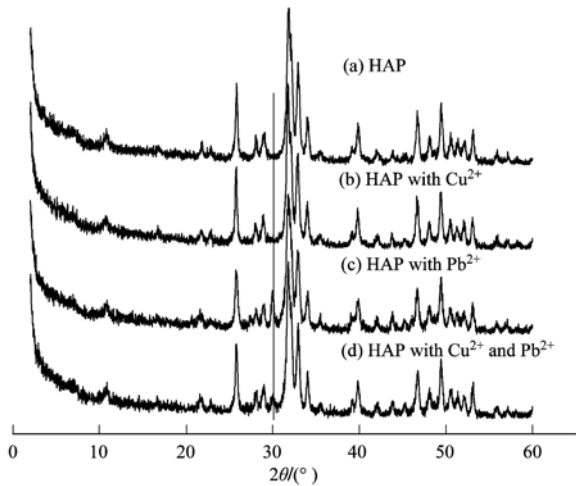


图 5 反应后 Nano-HAP 的 X 射线衍射 (XRD)  
Fig. 5 XRD pattern of Nano-HAP after adsorption

2.5 对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的吸附动力学数据的方程拟合

分别对单一离子环境和复合离子环境中的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的吸附动力学过程进行了拟合,采用一级动力学方程、二级动力学方程、Elovich 方程、抛物线扩散方程、双常数方程和 LJ 方程<sup>[10,26-28]</sup>等,见表 4、5. 单一离子环境和复合离子环境中的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 表面的吸附反应的动力学模型并不一致,总体上模型的拟合度排序为:二级动力学方程 > 双常数方程 > 抛物线扩散方程 > LJ 方程 > Elovich 方程 > 一级动力学方程,二级动力学方程和双常数方程能较好地拟合  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的吸附过程,相关系数  $R^2 > 0.99$ . 按照模型的动力学特征,符合二级动力学方程,说明该反应过程具有反应级数为 2 的化学反应的动力学特征;符合双常数模型,说明反应是一个复杂的动力学过程,反应过程具有吸附的特征,具有反应速率呈幂函数指数级增长的特征<sup>[29]</sup>. 说明,单一离子环境和复合离子环境中的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 表面的吸附动力学是一个化学反应和物理吸附均占一定比例的复杂的吸附过程.

| 表 4 供拟合的动力学方程 <sup>1)</sup>          |                          |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Table 4 Adsorption kinetic equations |                          |
| 模型名称                                 | 模型                       |
| 一级动力学方程                              | $\ln Q_t = \ln Q_0 + at$ |
| 二级动力学方程                              | $1/Q_t = a + b/t$        |
| Elovich 方程                           | $Q_t = a + b \ln t$      |
| 抛物线扩散方程                              | $Q_t = a + b t^{1/2}$    |
| 双常数方程                                | $\ln Q_t = a + b \ln t$  |
| LJ 方程                                | $t/Q_t = at + b$         |

1)  $Q_t$  为某一时刻的吸附量;  $a$ 、 $b$  为模型参数;  $t$  为时刻;  $Q_0$  是平衡吸附量

表 5  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的吸附动力学拟合方程

| Table 5 Adsorption kinetic equations of $\text{Pb}^{2+}$ and $\text{Cu}^{2+}$ on the Nano-HAP |                                         |                                          |                                         |                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 拟合方程                                                                                          | $\text{Cu}^{2+}$ (单一)                   | $\text{Cu}^{2+}$ (交互)                    | $\text{Pb}^{2+}$ (单一)                   | $\text{Pb}^{2+}$ (交互)                   |
| 一级动力学方程                                                                                       | $y = 0.0021x + 1.619$<br>$R^2 = 0.6297$ | $y = 0.0026x + 2.064$<br>$R^2 = 0.7504$  | $y = 0.0026x + 2.496$<br>$R^2 = 0.7182$ | $y = 0.0025x + 2.455$<br>$R^2 = 0.7084$ |
| 二级动力学方程                                                                                       | $y = 12.53x + 0.0102$<br>$R^2 = 0.9984$ | $y = 6.541x + 0.0098$<br>$R^2 = 0.9989$  | $y = 5.560x - 0.0010$<br>$R^2 = 0.9993$ | $y = 5.074x + 0.0041$<br>$R^2 = 0.9999$ |
| Elovich 方程                                                                                    | $y = 8.975x - 28.49$<br>$R^2 = 0.8587$  | $y = 26.66x - 94.87$<br>$R^2 = 0.7227$   | $y = 40.47x - 142.7$<br>$R^2 = 0.7471$  | $y = 32.52x - 112.2$<br>$R^2 = 0.7717$  |
| 抛物线扩散方程                                                                                       | $y = 1.307x - 4.911$<br>$R^2 = 0.9971$  | $y = 4.125x - 30.22$<br>$R^2 = 0.9474$   | $y = 6.206x - 43.31$<br>$R^2 = 0.9617$  | $y = 4.936x - 31.27$<br>$R^2 = 0.9732$  |
| 双常数方程                                                                                         | $y = 0.7908x - 1.787$<br>$R^2 = 0.9871$ | $y = 0.9314x - 1.8245$<br>$R^2 = 0.9992$ | $y = 0.9516x - 1.511$<br>$R^2 = 0.9995$ | $y = 0.8970x - 1.332$<br>$R^2 = 0.9992$ |
| LJ 方程                                                                                         | $y = 0.0147x + 12.56$<br>$R^2 = 0.9857$ | $y = 0.0013x + 8.531$<br>$R^2 = 0.4243$  | $y = 0.0009x + 5.492$<br>$R^2 = 0.8337$ | $y = 0.0022x + 5.708$<br>$R^2 = 0.9032$ |

### 3 结论

(1) 单一  $\text{Pb}^{2+}$  和单一  $\text{Cu}^{2+}$  存在时,  $\text{Pb}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的累积吸附量要高于  $\text{Cu}^{2+}$ ; 当  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  共存时, 两者在 Nano-HAP 表面发生竞争吸附,  $\text{Cu}^{2+}$  的累积吸附量增加, 而  $\text{Pb}^{2+}$  的累积吸附量下降。

(2)  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的吸附机制存在明显不同.  $\text{Pb}^{2+}$  的吸附过程是化学吸附, 即  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  进行离子交换并产生含重金属的 HAP 沉淀, 而  $\text{Cu}^{2+}$  的固定过程是在 HAP 表面发生静电物理吸附, 即与 HAP 表面的特殊位点进行表面络合配位. 不同的吸附机制影响了  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  共存时在 Nano-HAP 上的竞争吸附行为。

(3) 分别用一级、二级动力学方程、抛物线方程、Elovich 方程、双常数方程和 LJ 方程对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 上的吸附动力学过程进行了拟合, 其中二级动力学方程和双常数方程拟合结果较好, 说明  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  在 Nano-HAP 表面的吸附反应的动力学是一个化学反应和物理吸附均占一定比例的复杂的吸附过程。

#### 参考文献:

- [1] Ge Z G, Baguenard S, Lim L Y, *et al.* Hydroxyapatite-chitin materials as potential tissue engineered bone substitutes [J]. *Biomaterials*, 2004, **25**(6): 1049-1058.
- [2] Ijntema K, Heuvelsland W J M, Dirix C A M C, *et al.* Hydroxyapatite microcarriers for biocontrolled release of protein drugs[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1994, **112**(3): 215-224.
- [3] 刘羽, 彭明生. 磷灰石在废水治理中的应用[J]. *安全与环境学报*, 2001, **1**(1): 9-12.
- [4] Suzuki T, Hatsushika T, Hawakawa Y. Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers[J]. *Journal of Chemical Society (Faraday Transaction I)*, 1981, **77**(6): 1059-1062.
- [5] 刘斌, 寇小丽, 王奎, 等. 人工合成羟基磷灰石对水溶液中  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  离子的固定作用[J]. *应用化工*, 2005, **34**(7): 415-418.
- [6] 齐勇, 刘羽, 胥焕岩. 羟基磷灰石吸附水溶液中  $\text{Zn}^{2+}$  影响因素的研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, **7**(5): 82-85.
- [7] 韩松, 冯如彬, 张杰. 羟基磷灰石对水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附动力学研究[J]. *河北工程大学学报 (自然科学版)*, 2007, **24**(1): 77-79, 98.
- [8] Corami A, Mignardi S, Ferrini V. Copper and zinc decontamination from single-and binary-metal solutions using hydroxyapatite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **146**(1-2): 164-170.
- [9] Wang Y J, Cui Y X, Zhou D M, *et al.* Adsorption kinetics of glyphosate and copper (II) alone and together on two types of soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, **73**(6): 1995-2001.
- [10] 王玉军, 周东美, 孙瑞娟, 等. 土壤中铜、铅离子的竞争吸附动力学[J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(5): 555-559.
- [11] Ngah W S W, Fatinathan S. Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, **91**(4): 958-969.
- [12] Chaturvedi P K, Seth C S, Misra V. Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite) [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(7): 1109-1114.
- [13] Corami A, Mignardi S, Ferrini V. Cadmium removal from single-and multi-metal (Cd + Pb + Zn + Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **317**(2): 402-408.
- [14] Smičiklas I, Dimović S, Plečaš I, *et al.* Removal of  $\text{Co}^{2+}$  from aqueous solutions by hydroxyapatite[J]. *Water Research*, 2006, **40**(12): 2267-2274.
- [15] Rodríguez-Lorenzo L M, Vallet-Regí M. Controlled crystallization of calcium phosphate apatites[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, **12**(8): 2460-2465.
- [16] 邹卫华, 韩润平, 陈宗璋, 等. 锰氧化物/石英砂 (MOCS) 对铜和铅离子的动态吸附[J]. *应用化学*, 2006, **23**(3): 299-304.
- [17] 钱功明, 杨昌柱, 罗惠华, 等. HAP 去除水溶性铅离子作用机理研究[J]. *非金属矿*, 2006, **29**(4): 50-52.
- [18] Ma Q Y, Samuel J T, Terry J L, *et al.* Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe (II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, **28**(7): 1219-1228.
- [19] Corami A, D'Acapito F, Mignardi S, *et al.* Removal of Cu from aqueous solutions by synthetic hydroxyapatite: EXAFS investigation[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2008, **149**(2): 209-213.
- [20] 周吉峙, 徐霞, 张怡, 等. 铅羟基磷灰石的形成与稳定性[J]. *无机材料学报*, 2009, **24**(2): 259-263.
- [21] Jang S H, Jeong Y G, Min B G, *et al.* Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **159**(2-3): 294-299.
- [22] Jang S H, Min B G, Jeong Y G, *et al.* Removal of lead ions in aqueous solution by hydroxyapatite/polyurethane composite foams [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(3): 1285-1292.
- [23] 胥焕岩, 刘羽, 彭明生. 羟基磷灰石的除铅行为及作用机理研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2007, **26**(增刊): 128-130.
- [24] Zhang Z Z, Li M Y, Chen W, *et al.* Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using



- nano-hydroxyapatite [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158** (2): 514-519.
- [25] Macropoulos E, Rossi A M, Costa A M. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36** (7): 1625-1629.
- [26] 刘继芳, 曹翠华, 蒋以超, 等. 重金属离子在土壤中的竞争吸附动力学初步研究 II. 铜与镉在褐土中竞争吸附动力学 [J]. *土壤肥料*, 2000, (3): 10-15.
- [27] 管逢宇, 霍守亮, 席北斗, 等. 啤酒酵母去除水中  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附动力学和解吸特性 [J]. *生态环境学报*, 2009, **18** (6): 2108-2112.
- [28] 刘继芳, 蒋以超. 锌螯合物在土壤中的吸附动力学机理模型初探 [J]. *土壤学报*, 1993, **30** (增刊): 25-31.
- [29] 廖华丰. 重金属污染土壤修复淋洗剂遴选研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2009. 38-39.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                          |                                                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Levels and Sources of Gaseous Polybrominated Diphenyl Ethers in Air over the Northern South China Sea .....                                                              | LI Qi-lu, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (2533)                  |
| Observation and Analysis of Air Pollution in Zhangjiakou, Hebei .....                                                                                                    | SHAO Ping, WANG Li-li, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2538)            |
| Smog Chamber Simulation of Ozone Formation from Atmospheric Photooxidation of Propane .....                                                                              | HUANG Li-hua, MO Chuang-rong, XU Yong-fu, <i>et al.</i> (2551)     |
| Mechanism and Performance of a Membrane Bioreactor for Treatment of Toluene Vapors .....                                                                                 | YE Qi-hong, WEI Zai-shan, XIAO Pan, <i>et al.</i> (2558)           |
| Analysis of Odor Pollutants in Kitchen Waste Composting .....                                                                                                            | ZHANG Hong-yu, ZOU Ke-hua, YANG Jin-bing, <i>et al.</i> (2563)     |
| Spatial Changes and Sources of Nitrate in Beijing Urban Ecosystem Surface Water .....                                                                                    | XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2569)         |
| Distribution Characteristics and Potential Risk of PCBs in Surface Water from Three Tributaries of Yangtze River in Different Periods .....                              | LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2574)        |
| Distribution Characteristics and Potential Risks of Phenols in the Rainy Season Surface Water from Three Gorges Reservoir .....                                          | WU Zheng-yong, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2580) |
| Spatial Distribution of Perfluorooctanoic Acids and Perfluorinate Sulphonates in Surface Water of East Lake .....                                                        | CHEN Jing, WANG Lin-ling, ZHU Hu-di, <i>et al.</i> (2586)          |
| Characteristics of Heavy Metal Pollution in Daninghe River and Modaoxi River of Three Gorges Reservoir Areas .....                                                       | AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2592)   |
| Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Yangtze River .....                                             | WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, <i>et al.</i> (2599)          |
| Analysis of the Source, Potential Biological Toxicity of Heavy Metals in the Surface Sediments from Shellfish Culture Mudflats of Rudong Country, Jiangsu Province ..... | LI Lei, WANG Yun-long, JIANG Mei, <i>et al.</i> (2607)             |
| Effect of Disturbance Intensity on Phosphorus Release and Its Transformation in the Sediment from Taihu Lake .....                                                       | LI Da-peng, HUANG Yong (2614)                                      |
| Effects of Intrusions from Three Gorges Reservoir on Nutrient Supply to Xiangxi Bay .....                                                                                | ZHANG Yu, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2621)              |
| Influence of Perennial Flooding and Drought on Growth Restoration of <i>Acorus calamus</i> in Water-level-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir .....           | LI Qiang, GAO Xiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i> (2628)            |
| Pollution Load and the First Flush Effect of Phosphorus in Urban Runoff of Wenzhou City .....                                                                            | ZHOU Dong, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan (2634)                      |
| Output Characteristics of Rainfall Runoff Phosphorus Pollution from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area .....                                           | YU Xing-xiu, LI Zhen-wei, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (2644)       |
| Influence of Land Use Structure on Nitrogen Output in the Watershed of Suburban Agriculture Regions .....                                                                | YANG Feng, WANG Peng-ju, YANG Shan-shan, <i>et al.</i> (2652)      |
| Simulation of Nitrogen and Phosphorus Loss in Siling Reservoir Watershed with AnnAGNPS .....                                                                             | BIAN Jin-yun, WANG Fei-er, YANG Jia, <i>et al.</i> (2659)          |
| GIS and L-THIA Based Analysis on Variations of Non-point Pollution in the Guanlan River Watershed, Shenzhen .....                                                        | BAI Feng-jiao, LI Tian-hong (2667)                                 |
| Response of Sloping Water Erosion to Rainfall and Micro-earth Pattern in the Loess Hilly Area .....                                                                      | WEI Wei, JIA Fu-yan, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2674)            |
| Comparison Study of Enhanced Coagulation on Humic Acid and Fulvic Acid Removal .....                                                                                     | ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji, YE He-xiu, <i>et al.</i> (2680)     |
| Real-time PCR Detection and Quantification of Emerging Waterborne Pathogens (EWPs) and Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in the Downstream Area of Jiulong River .....  | WANG Qing, LIN Hui-rong, ZHANG Shu-ting, <i>et al.</i> (2685)      |
| Quantitative and Qualitative Analysis of Total Bacteria and Ammonia-oxidizing Bacteria in Buji River in Wet Season .....                                                 | SUN Hai-mei, BAI Jiao-jiao, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (2691)     |
| Study on the Nitrogen Removal Performance and the Characteristics of Denitrification Bacterial Community Structure of Biological Aerated Filter .....                    | PENG Xiao-lan, LIU Cong, CHEN Li-jun (2701)                        |
| Analysis of Microbial Community Structure at Full-scale Wastewater Treatment Plants by Oxidation Ditch .....                                                             | GUO Yun, YANG Dian-hai, LU Wen-jian (2709)                         |
| Performance and Microbial Community Dynamic Characteristics of an Internal Circulation Reactor Treating Brewery Wastewater .....                                         | ZHU Wen-xiu, HUANG Zhen-xing, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (2715)   |
| Coupling AFM Fluid Imaging with Micro-Flocculation Filtration Process for the Technological Optimization .....                                                           | ZHENG Bei, GE Xiao-peng, YU Zhi-yong, <i>et al.</i> (2723)         |
| Study on Removal Effect of Different Organic Fractions from Bio-treated Effluent of Dye Wastewater by UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Process .....                     | LI Xin, LIU Yong-di, SUN Xian-bo, <i>et al.</i> (2728)             |
| Optimization of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 Photoheterotrophic Culture and Its Use in Wastewater Treatment .....                                                    | WANG Xiu-jin, LI Zhao-sheng, XING Guan-lan, <i>et al.</i> (2735)   |
| Characteristics and Mechanism of 2,4,6-TCP Degradation by the "Fe <sup>0</sup> /Enriched-Bacteria" System .....                                                          | DAI You-zhi, GUO Li-li, SHI Lei, <i>et al.</i> (2741)              |
| Immobilization of Crude Laccase onto Anion Exchange Resin and Its Application in Decoloration of Malachite Green .....                                                   | QI Xu-liang, LIU Xiang, LIU Bo, <i>et al.</i> (2747)               |
| Low-Temperature Preparation of TiO <sub>2</sub> /PS/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> and Its Photocatalytic Activity and Magnetic Recovery .....                           | WANG Xue-jiao, REN Xue-chang, NIAN Juan-ni, <i>et al.</i> (2752)   |
| Study on Catalytic Oxidation of Benzene by Microwave Heating .....                                                                                                       | ZHANG Yu-cai, BO Long-li, WANG Xiao-hui, <i>et al.</i> (2759)      |
| Synergistic Effects of Nano-sized Magnetic Particles and Uncoupler to the Characteristics of Activated Sludge .....                                                      | GAO Li-ying, TANG Bing, LIANG Ling-yan, <i>et al.</i> (2766)       |
| Experimental and Modeling Research on the Settlement of Aerobic Granular Sludge .....                                                                                    | SU Kui-zu, DENG Xiu-kun, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2773)            |
| Analysis of Hydrolytic Enzyme Activities on Sludge Aerobic/Anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment .....                                                          | YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2780)             |
| Effect of Microbial Nutrient Concentration on Improvement of Municipal Sewage Sludge Dewaterability Through Bioleaching .....                                            | SONG Yong-wei, LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang (2786)                    |
| Response of the Artificial Cyanobacterial Crusts to Low Temperature and Light Stress and the Micro-structure Changes Under Laboratory Conditions .....                   | RAO Ben-qiang, LI Hua, XIONG Ying, <i>et al.</i> (2793)            |
| Seasonal Dynamics of Soil Active Carbon Pool in a Purple Paddy Soil in Southwest China .....                                                                             | WU Yan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2804)                      |
| Pollution Characteristics and Accumulation of Antibiotics in Typical Protected Vegetable Soils .....                                                                     | YIN Chun-yan, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (2810)       |
| Transformation and Influences of Copper and Selenium Fractions on Heavy Metals Bioavailability in Co-contaminated Soil .....                                             | HU Bin, LIANG Dong-li, ZHAO Wen-long, <i>et al.</i> (2817)         |
| Response of Soil Microbial Community to the Bioremediation of Soil Contaminated with PAHs .....                                                                          | ZHANG, Jing, LIN Xian-gui, LIU Wei-wei, <i>et al.</i> (2825)       |
| Bioremediation of PAHs Contaminated Soil from Beijing Coking Plant by <i>Lasiodiplodia theobromae</i> .....                                                              | ZHANG Zhi-yuan, WANG Cui-ping, LIU Hai-bin, <i>et al.</i> (2832)   |
| Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China .....                                                       | CAI Yong-bing, LI Ling, WEI Xiao-fei, <i>et al.</i> (2840)         |
| Accumulation Characteristics of Arsenic in Suburban Soils of Beijing .....                                                                                               | QI Jie, WANG Mei-e, WANG Zi-qiang, <i>et al.</i> (2849)            |
| Antioxidant Enzyme Gene Expression as Molecular Biomarkers of Exposure to Polycyclic Musks .....                                                                         | CHEN Chun, ZHOU Qi-xing, LIU Xiao-wei (2855)                       |
| Effects of Ozone Pollution on the Accumulation and Distribution of Dry Matter and Biomass Carbon of Different Varieties of Wheat .....                                   | KOU Tai-ji, YU Wei-wei, ZHU Jian-guo, <i>et al.</i> (2862)         |
| Influence of Reaction Time of Urea Hydrolysis-Based Co-precipitation on the Structure of ZnAl Layered Double Hydroxides and the Phosphate Adsorption .....               | LU Ying, CHENG Xiang, XING Bo, <i>et al.</i> (2868)                |
| Competitive Adsorption Kinetics of Aqueous Pb <sup>2+</sup> and Cu <sup>2+</sup> on Nano-HAP Surfaces .....                                                              | HU Tian-tian, CANG Long, WANG Yu-jun, <i>et al.</i> (2875)         |
| Effects of pH and Ni <sup>2+</sup> on Sorption Behavior of Phenanthrene on Engineered Nano-Silica .....                                                                  | LUO Pei, SUN Hong-wen, ZHANG Peng (2882)                           |
| Adsorption Characteristics and Mechanism of Uranium on Attapulgite .....                                                                                                 | LIU Juan, CHEN Di-yun, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2889)            |
| Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin in Ustic Cambosols .....                                                                                                     | CUI Hao, WANG Shu-ping (2895)                                      |
| Kinetic Mechanism and Characteristics Researches for Hydrazine-based NO <sub>x</sub> Removal at Moderate to High Temperatures .....                                      | HONG Liu, CHEN De-zhen, WANG Du, <i>et al.</i> (2901)              |
| Current Research Situation of H <sub>2</sub> S Selective Catalytic Oxidation Technologies and Catalysts .....                                                            | HAO Zheng-ping, DOU Guang-yu, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (2909)      |

# 《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8月15日 33卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 8 Aug. 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)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清华大学环境学院                                                                                                                               | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>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<br>北京市2871信箱(海淀区双清路<br>18号, 邮政编码:100085)<br>电话:010-62941102, 010-62849343<br>传真:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE )<br>P. O. Box 2871, Beijing 100085, China<br>Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版     | 科 学 出 版 社<br>北京东黄城根北街16号<br>邮政编码:100717                                                                                                                             | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street,<br>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<br>电话:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencep. com                                                                                                | Distributed      | by | Science Press<br>Tel:010-64017032<br>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<br>(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