

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 ₂ O ₂ 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 ⁰ /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 ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ 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)
广西茶山梯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)
臭气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 ²⁺ 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响	罗沛, 孙红文, 张鹏 (2882)
铀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 ₂ 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)	

pH 和 Ni^{2+} 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响

罗沛, 孙红文*, 张鹏

(南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 为了揭示菲在人工纳米氧化硅上的吸附行为, 采用批量平衡实验对比研究了灼烧前后纳米氧化硅对菲的吸附, 考察了 pH 值和重金属离子 (Ni^{2+}) 对吸附行为的影响, 并应用位点能量分布模型分析了菲吸附行为的变化. 结果表明, 吸附数据可用 Freundlich 模型较好地拟合, 高温灼烧后纳米氧化硅对菲的吸附增加, $\lg K_F$ 由 1.48 增加到 2.43; 吸附的非线性也增加, 结合孔分布及表面积变化, 说明纳米氧化硅对菲的吸附为孔填充与表面吸附共同作用, 内部孔对菲的吸附起主要作用. pH 值的变化没有显著改变原始纳米氧化硅对菲的吸附; 但是显著影响灼烧后纳米氧化硅对菲的吸附, 吸附随着 pH 值的增加而降低, pH 值由 4.0 增加到 8.0, $\lg K_F$ 减少了 73.7%. 主要因为提高 pH 值, 可明显增加灼烧纳米氧化硅的表面电荷, 降低孔的可及性. 不同浓度的 Ni^{2+} 对菲吸附的影响不同, 在 Ni^{2+} 低浓度时 ($< 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 表现为吸附抑制; 在 Ni^{2+} 高浓度时, 对低浓度菲 ($50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 表现为促进吸附, 对高浓度菲 ($500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 吸附的抑制程度不再增加. 这是多个机制共同作用的结果.

关键词: 纳米氧化硅; 菲; 吸附; 金属离子; pH; 能量分布

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)08-2882-07

Effects of pH and Ni^{2+} on Sorption Behavior of Phenanthrene on Engineered Nano-Silica

LUO Pei, SUN Hong-wen, ZHANG Peng

(Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: In order to reveal the sorption behavior of phenanthrene (PHE) on engineered nano-silica, batch equilibriums were conducted to study the effects of heating, solution pH, and heavy metal ion (Ni^{2+}) on PHE sorption, and a site energy distribution model was used to analyze the changes of sorption behavior. The results demonstrated that the sorption isotherm of PHE could be fitted well by the Freundlich model. The sorption capacity of the original nano-silica (PNS) was enhanced by heating (heated nano-silica, HNS), with the Freundlich adsorption coefficient ($\lg K_F$) increasing from 1.48 to 2.43. The nonlinearity of sorption isotherm increased after heating. The sorption characteristics together with pore distribution and surface area analysis suggested that PHE sorption on nano-silica was a combination of pore-filling and surface sorption, with the microspores and mesopores of nano-silica playing a major role. While changes in solution pH did not show a significant effect on the sorption of PHE on PNS, the sorption of PHE on HNS decreased significantly with increasing pH, with $\lg K_F$ reducing by 73.7% when pH increased from 4.0 to pH 8.0. The pH caused differences in sorption capacity could be mainly explained by zeta potentials of nanoparticles. High pH enhanced the charge of nanoparticles, and reduced the pore accessibility. The effect of Ni^{2+} on PHE sorption on HNS varied with its concentration. At low concentration ($< 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), Ni^{2+} suppressed PHE sorption, while at a higher concentration, Ni^{2+} enhanced the sorption of PHE at a lower concentration ($50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), and the inhibition on the sorption of PHE at a higher concentration ($500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) did not increase further. This complex pattern was a result of concurrence of multiple processes.

Key words: nano-silica; phenanthrene; sorption; metal ion; pH; energy distribution

随着纳米材料的广泛使用, 纳米材料将会不可避免地进入到环境中. 研究已经发现, 纳米材料具有巨大的比表面积, 影响其它污染物的迁移转化过程^[1, 2]. 目前对碳基纳米材料的研究很多, 碳基纳米材料表面的高度疏水性, 对疏水性有机污染物吸附能力很强, 吸附系数多在 $10^3 \sim 10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上^[2-5]. 而纳米金属氧化物因其亲水性表面, 对疏水性有机物污染物的吸附能力较低, 研究也很少. Fang 等^[6]研究了纳米 SiO_2 对菲的吸附, 发现纳米 SiO_2 对菲的吸附主要是疏水性作用, 且随 pH 值的

增加而降低. Wang 等^[7]对比了非纳米和纳米 Al_2O_3 、 ZnO 和 TiO_2 对芘的吸附, 发现纳米金属氧化物的比表面积对芘的吸附起主要作用, 吸附还受纳米颗粒团聚性和表面含水层厚度的影响, 但没有进一步分析其机制. Yang 等^[8, 9]讨论了腐殖酸负载纳米 TiO_2 、 ZnO 和 Al_2O_3 对菲的吸附, 发现吸附行为

收稿日期: 2011-10-10; 修订日期: 2012-01-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(20737002)

作者简介: 罗沛(1987~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: luopei2000@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

与负载腐殖酸的性质和含量有关. 纳米氧化物对于疏水性有机污染物的吸附及其机制尚需进一步加强. 对纳米材料进行高温处理以及改变水化学条件,可改变纳米氧化物的特定性质,有利于深入认识纳米氧化物对疏水性有机污染物的吸附机制.

本研究选取目前应用较为广泛的商品化纳米氧化硅作为吸附剂,疏水性有机污染物菲作为目标污染物,研究了纳米氧化硅对菲的吸附行为,考察了高温灼烧、pH 值和重金属离子(Ni^{2+}) 等对吸附行为的影响,并应用能量分布位点模型分析菲吸附过程中能量的变化,以期全面评价纳米材料对污染物的环境行为影响提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与材料

菲为标准品(Acros 公司,New Jersey,美国). 甲醇为色谱纯(天津市康科德科技有限公司),其它试剂均为分析纯.

纳米氧化硅(孔状 SP1 型)购买于厦门迈凯伦科技有限公司. 对原始纳米氧化硅在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 5 h 以去除其表面的硅烷偶联剂,记作灼烧纳米氧化硅.

1.2 纳米氧化硅的表征

由 BET 比表面积仪(Quantachrome NOVAe 2200,美国)在 77 K 下,用 N_2 的吸附-脱附法测定比表面积和孔体积;其中总比表面积(S_{BET})根据吸附等温线 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算,微孔比表面积(S_{micro})和外比表面积(S_{ext})分别用 t-plot 法计算;孔体积(V_{total})采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)方程计算,微孔孔体积(V_{micro})根据 Horvath-Kawazoe (HK) 方程计算,介孔孔体积(V_{meso})根据 BJH 方程计算. 样品分析前在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空脱气 15 h 以去除可能阻塞微孔的杂质. Zeta 电位测定仪(Zetasizer Nano ZS, Malvern 公司,英国)测定不同 pH 值条件下的 Zeta 电位获得等电点. 纳米氧化硅的表征结果如表 1 所示.

表 1 纳米氧化硅的性质

Table 1 Properties of the nano-silica							
纳米氧化硅	等电点	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$			孔体积/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$		
		S_{BET}	S_{micro}	S_{ext}	V_{total}	V_{micro}	V_{meso}
原始纳米氧化硅	4.1	564	470	94.1	0.377	0.237	0.140
灼烧纳米氧化硅	4.1	506	441	64.6	0.315	0.125	0.190

1.3 实验方法

称取一系列 200 mg 纳米氧化硅置于 EPA 样品瓶(CNW,德国)中,向样品瓶中加入 40 mL 背景溶液($5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CaCl}_2$, $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaN}_3$ 水溶液),预平衡 24 h,测得溶液 pH 值为 6.0. 然后加入一定量的菲储备液,使得菲在水中初始浓度为 $20\sim800\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,加储备液时保证甲醇的含量 $<0.1\%$,以防止其含量过高影响体系的平衡. 加完溶液后,迅速用带聚四氟乙烯隔垫的盖子旋紧,而且瓶子顶部的空气相很小($<1\text{ mL}$),这样可以避免菲的挥发损失. 在 $(20\pm1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下避光恒温振荡 4 d (前期动力学实验表明,菲在 3 d 内即可达到吸附平衡). 平衡后离心,分离上清液,测定上清液中菲的浓度.

1.4 pH 值对纳米氧化硅吸附菲的影响

用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液调节已经预平衡 24 h 的纳米材料悬浊液的 pH 值,使 pH 值分别为 4.0 和 8.0,每隔 5 h 调节一次,直至 pH 值稳定为所设定的值. 然后再加入一定量的菲溶液,恒温振荡 4 d,离心分离,测定上清液菲的含量.

1.5 Ni^{2+} 对纳米氧化硅吸附菲的影响

在 1.3 节中加入菲的同时加入一定量的 NiCl_2 溶液,使体系中 Ni^{2+} 的初始浓度为 $5.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 其余步骤同 1.3 节.

选取 2 个菲浓度 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $500\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,加入的 Ni^{2+} 的初始浓度分别为 1.0、2.5、5.0、10.0 和 $20.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 按照 1.3 节步骤进行吸附实验,考察不同浓度 Ni^{2+} 对菲吸附的影响.

1.6 分析方法

上清液中菲的浓度使用高效液相色谱(Agilent 1200,美国)测定,使用 C18 反相色谱柱[Venusil XBP C18(L), $4.6\text{ mm}\times150\text{ mm}\times5\text{ }\mu\text{m}$, Agela]. 流动相为甲醇和水,体积比是 90:10,流速 $1.00\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$. 检测器为荧光检测器,激发波长 250 nm,发射波长 364 nm. 空白实验表明,由于瓶壁吸附和挥发造成菲的损失 $<0.5\%$,故可以忽略不计. 根据质量平衡原理,吸附剂吸附菲的量由菲的初始加入浓度与平衡时水相浓度之差求得.

1.7 模型拟合

采用 Freundlich 模型对吸附数据进行拟合:

$$q_e = K_F c_e^n \quad (1)$$

式中, q_e 和 c_e 分别表示平衡时吸附剂对吸附质的吸附量和溶液中吸附质的浓度. K_F 值为 Freundlich 系数, 表征吸附剂吸附容量的大小, n 值为 Freundlich 指数, 表征吸附的非线性程度.

为了更直观地比较, 根据 Freundlich 模型计算了特定平衡浓度下的分配吸附系数(K_d)值:

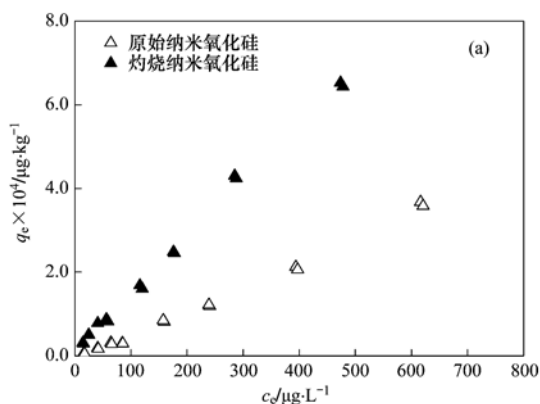
$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (2)$$

位点能量分布模型(Site Energy Distribution)是一种对非均匀表面吸附的近似描述方法, 对吸附剂表面的位点能量分布进行估算, 以揭示吸附行为的发生机制^[10~15]. 本研究根据下式计算了不同条件下吸附位点能量(E^*)分布函数^[10, 15]:

$$F(E^*) = \frac{K_F n c_s^n}{RT} \exp\left(\frac{-nE^*}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, $F(E^*)$ 为吸附位点能量 E^* 分布函数, c_s 为吸附质的溶解度(菲的溶解度采用 $1.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), R 为理想气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$], T 为绝对温度.

吸附位点能量 E^* 由下式获得:



2 结果与讨论

2.1 纳米氧化硅对菲的吸附

纳米氧化硅对菲的吸附等温线如图 1(a) 所示, 从中可以看出灼烧纳米氧化硅对菲的吸附能力大于原始纳米氧化硅, 用 Freundlich 模型分别拟合 2 种纳米氧化硅对菲的吸附等温线, 吸附模型参数列于表 2, 并计算了不同平衡浓度下的 K_d 值. 原始纳米氧化硅和灼烧纳米氧化硅吸附菲的 $\lg K_F$ 值分别为 1.48 和 2.43, 灼烧纳米氧化硅对菲的吸附容量比原始纳米氧化硅大近一个数量级. 对比不同平衡浓度下对菲的 K_d 值, 灼烧纳米氧化物是原始纳米氧化硅的 2.1~3.6 倍. 从 n 值可以看出, 原始纳米氧化硅的 n 值为 1.13, >1 , 表明随着菲浓度的增加, 吸附能力略有增加. 灼烧纳米氧化硅的 n 值为 0.88, <1 , 说明随着菲浓度的增加, 菲的吸附逐渐饱和, 吸附能力有所下降. 根据式(3)计算了 2 种材料吸附菲的位点能量分布[图 1(b)], 发现灼烧后明显增加了吸附点位, 特别是低能点位.

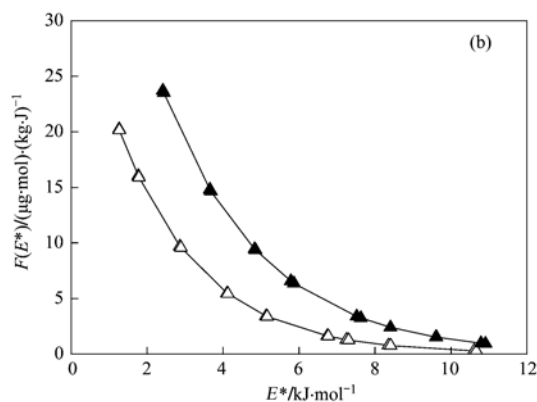


图 1 纳米氧化硅对菲的吸附等温线和能量位点分布

Fig. 1 Sorption isotherms and site energy distributions of phenanthrene on nano-silica

一般认为, 无机矿物具有亲水性表面, 由于水分子的竞争作用, 疏水性有机物不会与无机表面直接作用, 而是吸附在矿物表面的邻近水层, 这种吸附作用主要是伦敦色散力, 与固体的表面积成正比^[16, 17]. 比较灼烧前后纳米氧化硅的 BET 比表面积(表 1), 发现原始纳米氧化硅的比表面积比灼烧纳米氧化硅略大, 其吸附能力反而低, 说明仅仅比表面积并不能解释 2 种纳米氧化硅对菲吸附的差异. 对灼烧前后 2 种纳米氧化硅对菲吸附的 K_d 值($c_e = 0.1 \text{ c}_s$), 用比表面积归一化分别为 $0.087 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$ 和

$0.30 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$, 均大于文献报道的微米级氧化硅 ($0.056 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$)^[18] 和纳米级氧化硅 ($0.069 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2}$)^[6] 对菲的吸附, 说明除了比表面积外, 还有其他的作用对菲的吸附具有贡献. 而且灼烧后, 单位表面积的吸附能力明显增强.

Farrell 等^[19] 利用不同土壤研究如氯仿、三氯乙烯等小分子有机卤化物的吸附解吸行为, 研究表明微孔更利于有机污染物的吸附. 而 Goynes 等^[20] 研究发现具有介孔的氧化铝比没有介孔的氧化铝对 2,4-D 具有更多的吸附. 可见, 对于不同的污染物,

表 2 纳米氧化硅对菲的吸附等温线参数
Table 2 Sorption isotherm parameters of phenanthrene on nano-silica

纳米氧化硅	条件	Freundlich 模型			$K_d/L \cdot kg^{-1}$		
		lgK_F $/\mu g \cdot kg \cdot (\mu g \cdot L^{-1})^n$	n	R^2	$c_e = 0.05 c_s$	$c_e = 0.1 c_s$	$c_e = 0.5 c_s$
原始纳米氧化硅	pH = 4.0	1.50 ± 0.03	1.12 ± 0.02	0.996	52.1	56.7	68.7
	pH = 6.0	1.48 ± 0.03	1.10 ± 0.01	0.998	45.8	49.1	57.7
	pH = 8.0	1.40 ± 0.05	1.13 ± 0.03	0.991	43.2	47.2	58.2
灼烧纳米氧化硅	pH = 4.0	3.12 ± 0.02	0.76 ± 0.01	0.996	485.0	410.6	279.1
	pH = 6.0	2.43 ± 0.04	0.88 ± 0.02	0.995	163.2	150.2	123.8
	pH = 8.0	0.82 ± 0.06	1.39 ± 0.03	0.994	33.6	44.0	82.4
	5 mmol · L ⁻¹ Ni ²⁺	2.51 ± 0.02	0.81 ± 0.01	0.997	146.6	128.5	94.7

微孔与介孔所起的作用不同. 比较灼烧前后的孔体积发现,灼烧后总孔体积减少了 16.4%,微孔体积减少了 47.3%,而介孔体积却增加 35.7%,有一部分微孔变为介孔. 原始纳米氧化硅因为表面被硅烷偶联剂修饰过,偶联剂具有极性的羧基和甲氧基,可吸附大量水分子,影响了内部微孔对菲的可及性,只有部分的菲分子(菲分子的直径约 1 nm)能够进入纳米氧化硅的微孔和介孔内,更多的菲分子主要吸附在纳米颗粒的外表面的微层水中,所以用表面积标化的 K_d 值略大于文献所报道的值. 原始纳米氧化硅吸附等温线的 n 值大于 1,表明随着吸附的进行,吸附能力逐渐增强. 可以解释为吸附在纳米氧化硅表面的菲分子与溶液中的菲分子通过 π - π 作用吸附,促进后续菲的吸附. 而灼烧使纳米氧化硅介孔体积增加,同时微孔的可及性增加,增加了菲的孔填充吸附机制^[21]. n 值为 $0.88 < 1$,说明吸附点位的不均一性,菲分子首先占据纳米颗粒的微孔和介孔,随着菲浓度的增加,孔逐渐饱和,吸附菲的能力有所下降.

此外,纳米氧化硅颗粒粒径较小,在水环境中会形成较大的团聚体. Gilbert 等^[22] 研究发现纳米颗

粒的团聚是影响吸附的重要因素,会减少比表面积和一些孔体积. 灼烧前纳米氧化硅几乎不带电,灼烧纳米氧化硅表面带负电,灼烧纳米氧化硅在水中会更加分散,也是灼烧纳米硅吸附能力增加的一个原因.

2.2 pH 值对纳米氧化硅吸附菲的影响
不同 pH 值条件下,纳米氧化硅对菲的吸附等温线如图 2(a). 从中可以看出,原始纳米氧化硅对菲的吸附受 pH 值影响较小,pH 值为 4.0 时的吸附略大于 pH 值为 6.0 和 8.0,且 pH 值为 6.0 与 8.0 的吸附没有显著性差异($P = 0.462 > 0.05$). 随着 pH 值的增加,原始纳米氧化硅的 n 值没有显著变化(n 值为 $1.10 \sim 1.13$). 而 pH 值对灼烧纳米氧化硅吸附菲的影响非常显著,表现为 pH 值从 4.0 增加到 8.0 时, lgK_F 值从 3.12 减小到 0.82,减少了 73.7%, n 值从 0.76 增加到 1.39,不同平衡浓度下灼烧纳米氧化物对菲的 K_d 值减少了 70.5% ~ 93.1% (表 2). 对比 2 种纳米氧化硅的能量位点分布(图 2),发现 pH 值明显改变了灼烧纳米氧化硅的吸附位点的能量分布,pH 值越低,吸附点位数量越多. 而原始纳米氧化硅的能量位点分布受 pH 值

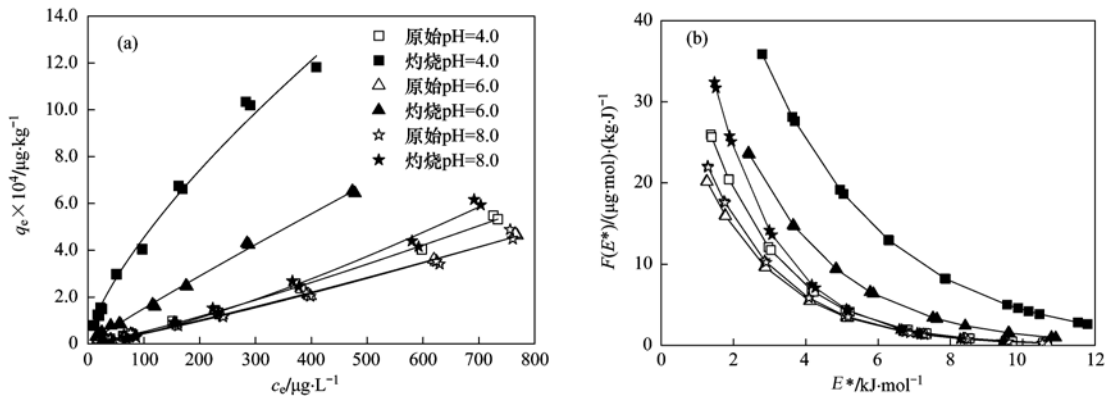


图 2 不同 pH 值条件下纳米氧化硅对菲的吸附等温线和能量位点分布
Fig. 2 Sorption isotherms and site energy distributions of phenanthrene on nano-silica under different pH

影响较小, 仅仅 pH 值为 4 时较其他 pH 值增加了少量低能点位。

据报道^[16~18, 23], 菲在氧化铝、氧化铁及活性硅胶上的吸附不受溶液 pH 值的影响。然而, Huang 等^[18]发现菲在无定型氧化硅和石英上的吸附随溶液 pH 值发生显著变化, 认为溶液 pH 值对吸附的影响可能与吸附剂表面的电荷密度和等电点有关, 但没有作进一步研究。本研究测定了不同 pH 值下, 2 种纳米颗粒的 Zeta 电位(图 3)。对于原始纳米氧化硅, 其表面因为经硅烷偶联剂修饰, 几乎不带电, Zeta 电位受 pH 影响较小, 因此, 其对菲的吸附受 pH 值影响较小。

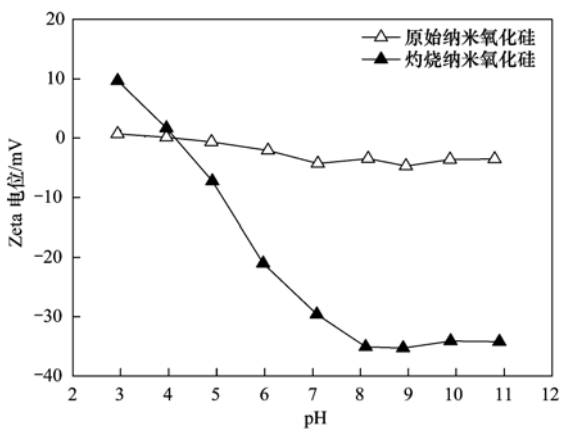


图 3 不同 pH 值条件下纳米氧化硅的 Zeta 电位

Fig. 3 Zeta potential of nano-silica as a function of solution pH

当 pH 值为 4.0 时, 灼烧纳米氧化硅表面带少量正电荷, 可与富含 π 电子的菲发生静电吸引, 促进菲的吸附。另外, Xiao 等^[24]指出当溶液 pH 值接近颗粒物的等电点时, 颗粒物表面带电量显著减少, 疏水性增强, 最终有利于疏水性有机物菲的吸附。随着 pH 值的增加(pH 值大于等电点), 纳米氧化硅表面的 Si—OH 解离出质子, 形成 Si—O⁻, 带负电

荷, 纳米颗粒趋于分散, 疏水性降低, 纳米氧化硅对菲的吸附随之减少。尽管纳米颗粒分散会产生更多的比表面积, 但是吸附仍然降低。证明比表面积不是控制菲吸附的唯一机制, 孔填充机质可能发挥重要作用。因为 pH 的增加, 提高了表面极性, 降低了纳米颗粒内部孔的可及性, 导致吸附降低。当 pH 值为 8.0 时, 灼烧纳米氧化硅对菲的吸附能力与原始纳米氧化硅相当, n 值增加到 1.39。此时, 吸附在颗粒表面的菲通过 π - π 作用, 促进后续菲的吸附。

2.3 Ni^{2+} 离子对纳米氧化硅吸附菲的影响

图 4(a) 为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$ 对灼烧纳米氧化硅吸附菲的影响, 并对吸附等温线用 Freundlich 模型拟合(表 2), 可以看出, $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$ 抑制了菲的吸附。随着菲浓度的增加抑制程度更加显著, 菲在低浓度($c_e = 0.05 c_s$)和高浓度($c_e = 0.5 c_s$)时的 K_d 值分别减少 10.2% 和 23.5%。 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$ 使 n 值从 0.88 减小到 0.81, 增加了灼烧纳米氧化硅对菲的吸附非线性。而 $\lg K_F$ 值仅略有增加, 可能是更低浓度下(小于实验设定的浓度范围), Ni^{2+} 的加入有利于菲的吸附。Zhu 等^[25]和 Chen 等^[26]在研究矿物和生物碳对多环芳烃的吸附时, 提出矿物表面的可交换阳离子和金属离子与多环芳烃的苯环形成阳离子- π 键作用, 促进吸附。另外二价 Ni^{2+} 离子还可以通过“架桥”作用^[27]增加菲的吸附, 这些可能是 $\lg K_F$ 增大的原因。然而在本研究菲的浓度范围($20 \sim 800 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)内, 吸附并没有增加, 说明阳离子- π 键作用或“架桥”作用可能仅在菲浓度较低时或 Ni^{2+} 的浓度较高时起作用。对比 Ni^{2+} 加入前后对纳米氧化硅吸附菲的能量分布点位可以看出, Ni^{2+} 的加入并没有减少高能点位, 但显著降低了低能点位[图 4(b)]。可能是吸附在纳米颗粒表面的 Ni^{2+} 的水合作用会增加表面结合态水分子的数量, 增加了

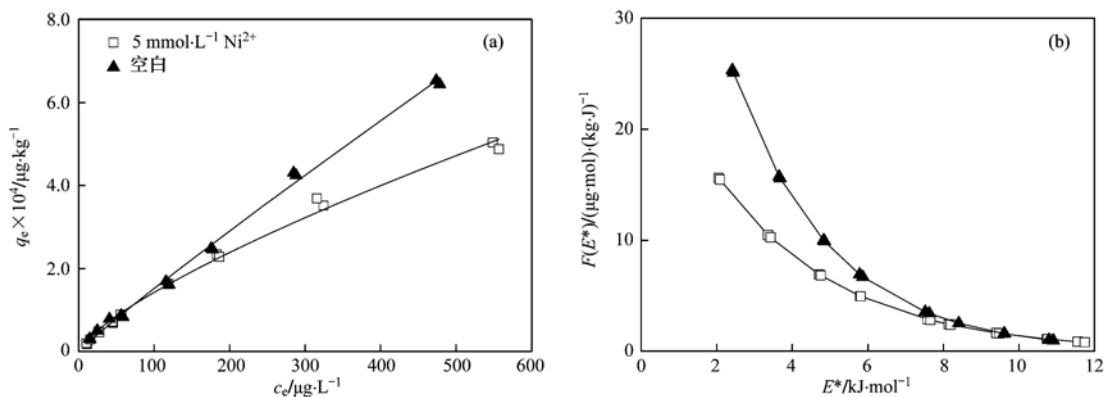


图 4 Ni^{2+} 对菲在纳米氧化硅上吸附等温线及吸附点位能量的影响

Fig. 4 Effect of Ni^{2+} on the sorption isotherms and site energy distributions of phenanthrene on nano-silica

表面极性,使内部孔可接近性下降,从而使吸附降低.

图 5 显示了不同浓度 Ni^{2+} 存在时,灼烧纳米氧化硅吸附菲的 K_d 值. Ni^{2+} 对不同浓度菲在灼烧纳米氧化硅上吸附的影响不同. Ni^{2+} 浓度从 0 增加到 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 2 个浓度菲的 K_d 值均降低,低浓度菲 ($50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 K_d 值从 $201 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降到 $177 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 减少了 11.9%, 而高浓度菲 ($500 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 K_d 值从 $149 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降到 $109 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 减少了 26.8%. Ni^{2+} 对高浓度菲的抑制程度大于低浓度. 但随着 Ni^{2+} 浓度从 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 继续增加到 20

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 低浓度菲的 K_d 值随着 Ni^{2+} 浓度的增加而增加,增加到 $223 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而高浓度菲的 K_d 值不再降低. 可以看出随着 Ni^{2+} 浓度增加,对菲吸附的促进作用逐渐表现出来.

为了进一步讨论不同浓度 Ni^{2+} 对菲吸附非线性的影响,作 ΔK_d (菲低浓度与高浓度的 K_d 值之差)与 Ni^{2+} 浓度关系图 (图 5), 可以看出 ΔK_d 与 Ni^{2+} 浓度具有很好的线性关系 ($R^2 = 0.93$), 说明随着 Ni^{2+} 浓度的增加, ΔK_d 增加, 高低浓度菲的 K_d 值之间的差距增加, 表明吸附的非线性随之增加, Ni^{2+} 改变了纳米颗粒吸附点位的异质性程度.

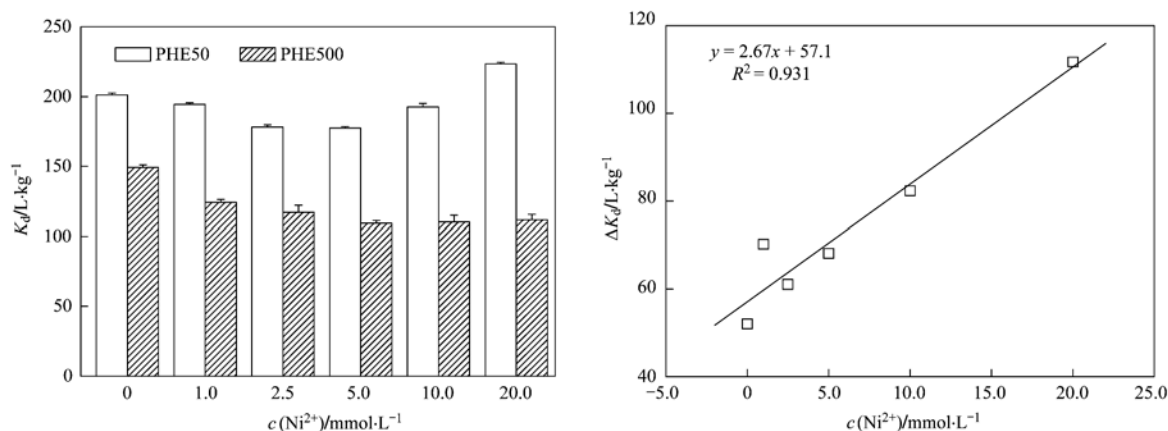


图 5 Ni^{2+} 对纳米氧化硅吸附菲 K_d 值的影响

Fig. 5 Effect of Ni^{2+} on the sorption coefficient K_d of phenanthrene on nano-silica

有研究表明二价金属离子的加入会增加纳米颗粒的团聚性能^[28,29], 所以 Ni^{2+} 的加入会增加带负电的纳米氧化硅的团聚. 另外, 由于 Ni^{2+} 的水合作用, 纳米颗粒表面微层水会增厚. 2 种作用都导致纳米颗粒的一部分吸附点位被掩盖, 降低了菲的吸附. 另一方面, 吸附在纳米颗粒表面的 Ni^{2+} 会通过阳离子- π 键作用或“架桥”^[25,27], 增加对菲的吸附. 对低浓度菲 ($50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 当 Ni^{2+} 浓度低于 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时前者起主要作用, 但随着 Ni^{2+} 浓度的增加, 后者的作用将更为明显. 而对于高浓度菲 ($500 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), Ni^{2+} 浓度低于 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时前者起主要作用, 但随着 Ni^{2+} 浓度的增加, 两个相反的作用相互补偿, 导致吸附没有显著变化.

3 结论

(1) 纳米氧化硅对菲的吸附由孔填充机制和表面吸附共同控制, 其中微孔和介孔对菲的吸附起主要作用. 高温灼烧后纳米氧化硅的吸附比灼烧前增加, 可能是灼烧使原始纳米颗粒表面极性降低, 增加

了内部孔的可及性.

(2) pH 值没有显著改变原始纳米氧化硅对菲的吸附, 但是显著改变了灼烧纳米氧化硅对菲的吸附, 吸附随着 pH 值增大而减少, 纳米颗粒的表面电荷性质和表面疏水性共同决定了吸附.

(3) Ni^{2+} 对菲的吸附影响机制复杂, 可通过增加纳米颗粒的团聚性能和表面水合分子数, 降低内部孔的可及性, 抑制菲的吸附; 而通过阳离子- π 键作用或“架桥”作用, 增加对菲的吸附. 在 Ni^{2+} 浓度较低时 ($< 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 前者起主要作用, 随着 Ni^{2+} 浓度的增加, 其对吸附的促进作用逐渐表现出来, 对于低浓度菲, 促进作用占据主导.

参考文献:

- [1] Lead J R, Wilkinson K J. Aquatic colloids and nanoparticles: current knowledge and future trends [J]. Environmental Chemistry, 2006, 3(3): 159-171.
- [2] Pan B, Xing B S. Chapter three-manufactured nanoparticles and their sorption of organic chemicals[J]. Advances in Agronomy, 2010, 108: 137-181.
- [3] Wang X L, Tao S, Xing B S. Sorption and competition of

- aromatic compounds and humic acid on multiwalled carbon nanotubes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(16): 6214-6219.
- [4] Pan B, Xing B S. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(24): 9005-9013.
- [5] Li D, Lyon D Y, Li Q L, *et al.* Effect of soil sorption and aquatic natural organic matter on the antibacterial activity of a fullerene water suspension [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(9): 1888-1894.
- [6] Fang J, Shan X Q, Wen B, *et al.* Sorption and desorption of phenanthrene onto iron, copper, and silicon dioxide nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2008, **24**(19): 10929-10935.
- [7] Wang X L, Lu J L, Xu M G, *et al.* Sorption of pyrene by regular and nanoscaled metal oxide particles: Influence of adsorbed organic matter [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(19): 7267-7272.
- [8] Yang K, Xing B S. Sorption of phenanthrene by humic acid-coated nanosized TiO₂ and ZnO [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(6): 1845-1851.
- [9] Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Sorption of phenanthrene by nanosized alumina coated with sequentially extracted humic acids [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, **17**(2): 410-419.
- [10] Carter M C, Kilduff J E, Weber W J Jr. Site energy distribution analysis of preloaded adsorbents [J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, **29**(7): 1773-1780.
- [11] Wang X L, Sato T, Xing B S. Sorption and displacement of pyrene in soils and sediments [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(22): 8712-8718.
- [12] Mitra S, Bhowmik P C, Xing B S. Sorption and desorption of the diketone nitrile metabolite of isoxaflutole in soils [J]. *Environmental Pollution*, 2000, **108**(2): 183-190.
- [13] Zhang S J, Shao T, Kose H S, *et al.* Adsorption of aromatic compounds by carbonaceous adsorbents: a comparative study on granular activated carbon, activated carbon fiber, and carbon nanotubes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(16): 6377-6383.
- [14] Wang Z Y, Yu X D, Pan B, *et al.* Norfloxacin sorption and its thermodynamics on surface-modified carbon nanotubes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(3): 978-984.
- [15] Xu X Y, Sun H W, Simpson M J. Concentration- and time-dependent sorption and desorption behavior of phenanthrene to geosorbents with varying organic matter composition [J]. *Chemosphere*, 2010, **79**(8): 772-778.
- [16] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. *Environmental organic chemistry* [M]. (2nd ed). New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2003. 408-411.
- [17] Su Y H, Zhu Y G, Sheng G Y, *et al.* Linear adsorption of nonionic organic compounds from water onto hydrophilic minerals: silica and alumina [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(22): 6949-6954.
- [18] Huang W L, Schlautman M A, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**(10): 2993-3000.
- [19] Farrell J, Reinhard M. Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 1. Isotherms [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, **28**(1): 53-62.
- [20] Goynes K W, Chorover J, Zimmerman A R, *et al.* Influence of mesoporosity on the sorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto alumina and silica [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **272**(1): 10-20.
- [21] Miyahara M, Vinu A, Hossain K Z, *et al.* Adsorption study of heme proteins on SBA-15 mesoporous silica with pore-filling models [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **499**(1-2): 13-18.
- [22] Gilbert B, Ono R K, Ching K A, *et al.* The effects of nanoparticle aggregation processes on aggregate structure and metal uptake [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **339**(2): 285-295.
- [23] Mader B T, Uwe-Goss K, Eisenreich S J. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, **31**(4): 1079-1086.
- [24] Xiao L, Qu X L, Zhu D Q. Biosorption of nonpolar hydrophobic organic compounds to *Escherichia coli* facilitated by metal and proton surface binding [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(8): 2750-2755.
- [25] Zhu D Q, Herbert B E, Schlautman M A, *et al.* Cation- π bonding: A new perspective on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, **33**(4): 1322-1330.
- [26] Chen J Y, Zhu D Q, Sun C. Effect of heavy metals on the sorption of hydrophobic organic compounds to wood charcoal [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(7): 2536-2541.
- [27] Mackay A A, Canterbury B. Oxytetracycline sorption to organic matter by metal-bridging [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, **34**(6): 1964-1971.
- [28] Chen K L, Mylon S E, Elimelech M. Enhanced aggregation of alginate-coated iron oxide (hematite) nanoparticles in the presence of calcium, strontium, and barium cations [J]. *Langmuir*, 2007, **23**(11): 5920-5928.
- [29] Chen K L, Mylon S E, Elimelech M. Aggregation kinetics of alginate-coated hematite nanoparticles in monovalent and divalent electrolytes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(5): 1516-1523.

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 ₂ O ₂ 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 ⁰ /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 ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ 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 ²⁺ and Cu ²⁺ on Nano-HAP Surfaces	HU Tian-tian, CANG Long, WANG Yu-jun, <i>et al.</i> (2875)
Effects of pH and Ni ²⁺ 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 _x Removal at Moderate to High Temperatures	HONG Liu, CHEN De-zhen, WANG Du, <i>et al.</i> (2901)
Current Research Situation of H ₂ 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) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行