ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第10期

Vol.34 No.10

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE
第34卷 第10期
2013年10月15日

目 次

南京地区大气气溶胶 $PM_{2.1}$ 中稳定碳同位素组成研究 …… 吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,孙德玲,卢霞,姜文娟(3727)
太原市空气颗粒物中正构烷烃分布特征及来源解析 …… 胡冬梅,彭林,白慧玲,牟玲,韩锋,刘效峰,冀豪栋,张鹏九(3733)
交通与气象因子对不同粒径大气颗粒物的影响机制研究 …… 罗娜娜,赵文吉,晏星,宫兆宁,熊秋林(3741)
公交车燃用生物柴油的颗粒物排放特性 …… 楼狄明,陈峰,胡志远,谭丕强,胡炜(3749)
兰州及其周边区域大气降水 $\delta^{18}O$ 特征及其水汽来源 …… 陈粉丽,张明军,马潜,李小飞,王圣杰,李菲(3755)
天山乌鲁木齐河源1号冰川区气溶胶水溶性离子变化特征及来源分析 …… 岳晓英,李忠勤,张明军,周平,樊晋(3764)
O_3/H_2O_2 氧化苯乙烯气体性能及机制 …… 何觉聪,黄倩茹,叶杞宏,罗雨薇,张再利,樊青娟,魏在山(3772)
马尾松针叶组织稳定硫同位素地球化学特征及来源示踪 …… 关晖,肖化云,朱仁果,郑能建,瞿玲露(3777)
江西省表层土壤和苔藓硫含量及硫同位素组成对比研究 …… 李男,肖化云,陈永忠,周丹,罗笠,吴代赦(3782)
辽河流域非点源污染空间特征遥感解析 …… 王雪蕾,蔡明勇,钟部卿,姚延娟,殷守敬,吴迪(3788)
景观带尺度高寒区水文特征时空变化规律研究 …… 杨永刚,胡晋飞,肖洪浪,邹松兵,尹振良(3797)
金普湾海域表层沉积物中基质结合态磷化氢的分布特征 …… 游丽丽,宗海波,张淑芳,尹国宇,李涛,侯立军(3804)
崇明东滩湿地干湿交替过程脲酶活性变化初探 …… 韩建刚,曹雪(3810)
FDA 水解酶分析法表征近海泥滩微生物活性 …… 刘叶,邹立,刘陆,高冬梅(3818)
中国东北主要河流沉积物中多溴二苯醚的含量状况及生态风险分析 …… 聂海峰,成杭新,赵传冬,刘应汉,杨柯,李括,彭敏,刘飞(3825)
深圳大鹏湾海域表层沉积物和生物体中多环芳烃残留及其风险评价 …… 孙闰霞,柯常亮,谷阳光,卢腾腾,杜飞雁,马胜伟,林钦(3832)
PMF 和 PCA/MLR 法解析上海市高架道路地表径流中多环芳烃的来源 …… 边璐,李田,侯娟(3840)
三峡库区蓄水初期大宁河重金属食物链放大特征研究 …… 余杨,王雨春,周怀东,高博,赵高峰(3847)
小型封闭水体环境因子与叶绿素 a 的时空分布及相关性研究 …… 李飞鹏,张海平,陈玲(3854)
太湖氮、磷自净能力的实验与模型模拟 …… 韩涛,翟淑华,胡维平,张红举,李钦钦(3862)
湖泊疏浚方式对内源释放影响的模拟研究 …… 陈超,钟继承,范成新,孔明,余居华(3872)
水体/底泥生物基城市河道富营养化水体修复试验研究 …… 周慧华,宋晓光,吴革,谢鑫源(3879)
底泥调控剂对感潮河涌沉积物中重金属的影响 …… 区凤莊,孙国萍,许玫英(3888)
区域水化学条件对淮南采煤沉陷区水域沉积物磷吸附特征的影响研究 …… 易齐涛,孙鹏飞,谢凯,曲喜杰,王婷婷(3894)
4 种人工湿地填料的 f2 噬菌体吸附特性 …… 陈迪,郑祥,魏源送,杨勇(3904)
稻壳灰对抗生素磺胺的吸附特性研究 …… 纪营雪,王风贺,张帆,张艳红,王国祥,顾中铸(3912)
紫外辐射对腐殖酸化学稳定性影响机制研究 …… 王文东,周礼川,丁真真,王洪平,孙学军(3921)
基于石墨烯载体的铁基材料制备及除砷性能比较 …… 朝木尔乐格,冯流,霍艳霞(3927)
$nTiO_2$ 在水中的分散沉降行为研究 …… 陈金媛,方金凤,魏秀珍(3933)
微生物-铁氧化物交互作用对黄土中砷活化迁移的影响 …… 谢芸芸,陈天虎,周跃飞,谢巧勤(3940)
两性离子在聚偏氟乙烯(PVDF)膜表面接枝改性的研究 …… 周桂花,肖峰,肖萍,王东升,段晋明,石健,臧莉(3945)
化粪池排口处土壤对典型农户生活污水氮素污染物的消减测算研究 …… 周锋,王文林,王国祥,马久远,万寅婧,唐晓燕,梁斌,季斌(3954)
珠江三角洲典型集约化猪场废水污染特征及风险评价 …… 李文英,彭智平,于俊红,黄继川,徐培智,杨少海(3963)
污泥堆肥草坪基质利用对草坪生长及土壤和水环境的影响 …… 金树权,周金波,陈若霞,林斌,王德耀(3969)
活性污泥絮体粒径分布与分形维数的影响因素 …… 李振亮,张代钧,卢培利,曾善文,杨永浩(3975)
不同恢复方式对硝化颗粒污泥活性的影响 …… 郭秀丽,高大文,卢健聪(3981)
生物陶粒反应器的氢自养反硝化研究 …… 陈丹,王弘宇,宋敏,杨开,刘晨(3986)
亚高山草甸土壤呼吸的空间异质性研究 …… 严俊霞,李君剑,李洪建,张义辉(3992)
SiB3 模式对作物区 CO_2 通量的模拟研究 …… 张庚军,卢立新,蒋玲梅,蒋磊,Ian Baker(4000)
缙云山土地利用方式对土壤活性有机质及其碳库管理指数的影响 …… 徐鹏,江长胜,郝庆菊,祝滔(4009)
典型农业城市街道灰尘重金属特征及其环境风险评价:以许昌市为例 …… 闫慧,陈杰,肖军(4017)
苏州、无锡和南通道路灰尘中的多溴联苯醚和多氯联苯 …… 史双昕,董亮,李玲玲,张辉,李斯明,张天野,黄业茹(4024)
废旧汽车拆解区土壤中多环芳烃垂向分布特性 …… 吴彦瑜,胡小英,洪鸿加,彭晓春(4031)
铬污染土壤的稳定化处理及其长期稳定性研究 …… 王旌,罗启仕,张长波,谈亮,李旭(4036)
典型磺胺类抗生素在土柱中的淋溶规律研究 …… 李曼,陈卫平,魏福祥,焦文涛(4042)
3 种金属氧化物纳米材料在不同土壤中运移行为研究 …… 方婧,余博阳(4050)
多孔介质中 NAPLs 流体毛细管指进形态及分形表征 …… 李慧颖,杜晓明,杨宾,伍斌,徐竹,史怡,房吉敦,李发生(4058)
毛竹入侵对常绿阔叶林主要树种的化感作用研究 …… 白尚斌,周国模,王懿祥,梁倩倩,陈娟,程艳艳,沈蕊(4066)
珠江口典型水产养殖区抗生素抗性基因污染的初步研究 …… 梁惜梅,聂湘平,施震(4073)
江苏盐城地区水产品重金属含量与安全评价 …… 刘洋,付强,高军,徐网谷,殷波,曹亚乔,秦卫华(4081)
铜胁迫对不同基因型谷子幼苗基因组 DNA 多态性的影响 …… 张义贤,付亚萍,肖志华,张喜文,李萍(4090)
利用高通量测序对封存 CO_2 泄漏情景下土壤细菌的研究 …… 田地,马欣,李玉娥,查良松,伍洋,邹晓霞,刘爽(4096)
酸性矿山废水区域废矿石中真核生物多样性分析 …… 李思远,郝春博,王丽华,吕铮,张丽娜,刘莹,冯传平(4105)
十溴联苯醚降解菌的特性及功能蛋白初步分析 …… 常晶晶,尹华,秦华明,叶锦韶,彭辉,宋小飞(4112)
硒对水稻吸收积累和转运锰、铁、磷和硒的影响 …… 胡莹,黄益宗,黄艳超,刘云霞,梁建宏(4119)
外源铁对不同番茄品种生理特性、镉积累及化学形态的影响 …… 刘俊,周坤,徐卫红,陈惠,张明中,江玲,杨芸,王崇力,熊治庭(4126)
电子废物排放持久性有毒污染物的控制政策分析 …… 李力,吕永龙,王铁宇(4132)
《环境科学》征稿简则(3926) 《环境科学》征订启事(4057) 信息(3878,3953,3999,4041)

稻壳灰对抗生素磺胺的吸附特性研究

纪营雪[1,2], 王风贺[2*], 张帆[1,2], 张艳红[2], 王国祥[2], 顾中铸[1]
(1. 南京师范大学能源与机械工程学院, 南京 210042; 2. 南京师范大学环境科学与工程系, 南京 210023)

摘要: 研究了稻壳灰(rice husk ash, RHA)在改变初始投加量、振荡温度及频率、溶液 pH 值等不同条件下, 对水溶液中磺胺的吸附特性随吸附时间的变化及吸附动力学, 并对吸附磺胺前后的 RHA 进行了 SEM 和 FTIR 表征. 结果表明, RHA 对磺胺的吸附特性受 RHA 的投加量、振荡温度及振荡频率和溶液 pH 等因素的影响. 在本实验范围内(0.1 ~ 2.0 g·L^{-1}), 最佳吸附温度为 25℃, RHA 的投加量越多, 磺胺的去除效率越高, 吸附达到平衡所需时间越短, 且平衡吸附量越低; RHA 质量浓度较高时需提高振荡频率以保证吸附效果; 强酸、强碱均有利于磺胺的吸附. 由吸附动力学分析可知, 对于较高的 RHA 投加量(≥1.0 g·L^{-1}), 其吸附过程符合准二级动力学模型, 受控于物理化学吸附. 粒子内扩散模型分析可得吸附过程受膜扩散、内扩散的共同控制, 且吸附剂 RHA 的浓度越高, 膜扩散控制作用越明显. SEM 及 FTIR 图谱均表明 RHA 对磺胺产生了有效的吸附.

关键词: 稻壳灰(RHA); 磺胺; 生物质吸附剂; 吸附特性; 动力学
中图分类号: X13 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2013)10-3912-09

Adsorption Characteristics of the Antibiotic Sulfanilamide onto Rice Husk Ash

JI Ying-xue[1,2], WANG Feng-he[2], ZHANG Fan[1,2], ZHANG Yan-hong[2], WANG Guo-xiang[2], GU Zhong-zhu[1]
(1. School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Under different conditions of initial rice husk ash (RHA) dosage, oscillating temperature, oscillating frequency and solution pH, the adsorption characteristics of sulfanilamide on RHA with the change of time and its adsorption kinetics were investigated. RHA was characterized by SEM and FTIR before and after sulfanilamide adsorption. The results indicated that the adsorption characteristics of sulfanilamide on RHA was influenced by RHA dosage, oscillating temperature, oscillating frequency and solution pH. Within the RHA dosing range (0.1-2.0 g·L^{-1}) in this experiment, the optimal temperature for the adsorption was 25℃, and with the increase of RHA dosage, the removal efficiency of sulfanilamide increased, the time required to reach adsorption equilibrium was shortened and the adsorptive quantity of sulfanilamide by per unit mass of RHA decreased. A high oscillating frequency was used to ensure the adsorption effect when the RHA concentration was high. Strong acidic and strong alkaline conditions were conducive to the adsorption of sulfanilamide. The analysis of adsorption dynamics showed that for the adsorption process with high RHA dosage (≥1.0 g·L^{-1}), the pseudo-second-order model fitted the adsorption behavior well, and the process was controlled by physical and chemical adsorption. Intraparticle diffusion model showed that the adsorption process was controlled by both membrane diffusion and internal diffusion, and the influence of the former became more obvious with the increase of the adsorbent concentration. Both the SEM and FTIR spectra proved the effective adsorption of sulfanilamide by RHA.

Key words: rice husk ash (RHA); sulfanilamide; biosorbent; adsorption characteristics; dynamics

抗生素自 20 世纪问世以来, 在世界各地已得到了广泛的应用, 我国抗生素年产量、用量均位居世界前列[1]. 该类药物的作用时间和代谢时间较长, 在自然环境中难以实现有效降解, 一旦进入环境会分布到土壤、水和空气中, 一般会经过吸附、水解、光解和微生物降解等一系列生物转化过程, 但这些过程均会产生一定的生态毒性[2], 尤其是其引起人和动物对细菌抗药性的增强[3~5], 已成为环境中最重要的污染物之一. 磺胺类药物是具有对氨基苯磺酰胺结构的合成抗菌素的总称, 对大多数革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌具有较强的抑制作用, 是一种广谱抑菌剂, 在我国已得到广泛应用, 其主要用于人、畜及水产养殖中各种细菌感染疾病的防治[6~8]. 磺胺在土壤中的吸附系数很低, 可迅速迁移至水体中[9], 使得地表水、地下水等水体中磺胺类抗生素的检出频率较高, 养殖场及污水处理厂周围水体更是含大量磺胺类抗生素, 以磺胺类抗生素为代表的抗生素污染已成为环境领域的研究热点之一. 抗生素废水是一类难生物降解的高浓度含氮有机废水, 目前国内外应用的治理技术主要以好氧工艺为主, 但投资和处理成本高且废水实际处理率很

收稿日期: 2013-01-19; **修订日期**: 2013-04-07
基金项目: 国家自然科学基金项目(41101287); 江苏省科技支撑计划项目(BE2012758); 江苏高校优势学科建设工程项目; 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(CXLX13_388)
作者简介: 纪营雪(1990 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制与生态修复, E-mail: jyxnnu@163.com
* 通讯联系人, E-mail: wangfenghe@njnu.edu.cn

低,并可产生二次污染[10].

中国是世界上最大的稻谷生产国,约占全球产量的1/3,稻壳是碾米厂的加工副产品,约占稻谷总产量的20%[11,12]. 稻壳灰(rice husk ash, RHA)是稻壳在低温条件下控制焚烧所得,其中含有丰富的SiO_2. RHA具有来源丰富、价格便宜、加工简单等特点,同时又是有机绿色可循环利用的材料. 用RHA吸附处理废水中的污染物,经济效益显著,而且可以达到"以废治废"的目的. 已有研究表明,RHA吸附水中铜、锌、铅、汞等重金属污染物及硝基苯、菲、萘等有机污染物的效果均较为理想[13~18],但是关于RHA吸附水体中磺胺类抗生素的研究报道尚不多见.

本研究以对氨基苯磺酰胺(简称为磺胺)为吸附对象,考察了RHA初始投加量、振荡温度、振荡频率及溶液pH等不同因素下,RHA作为吸附剂对水中抗生素磺胺的吸附特性,通过吸附动力学及内扩散模型对其吸附机制进行了解释,以期为生物质RHA处理水体中磺胺类抗生素提供理论依据.

1　材料与方法

1.1　实验试剂与仪器

所用试剂对氨基苯磺酰胺、氢氧化钠和盐酸均为分析纯;所采用的颗粒状RHA为工业级产品.

实验所用仪器为紫外可见分光光度计(UV-2550,日本岛津公司),气浴恒温振荡器(ZD-85A,金坛市荣华仪器制造有限公司),高分辨率扫描电子显微镜-X射线能谱仪(JSM-5610LV/NORAN-VANTAGE,日本电子公司/美国NORAN公司),X射线衍射仪(D/max 2500VL/PC,日本理学公司),傅氏转换红外光谱联用仪(NEXUS670,美国Thermo Nicolet仪器公司),电子天平(TP-214,美国丹佛仪器制造有限公司)等.

1.2　RHA表征

图1为所用RHA的XRD和EDS图谱. 由图1(a)XRD图谱可知,在2θ为21.820°和26.560°处均

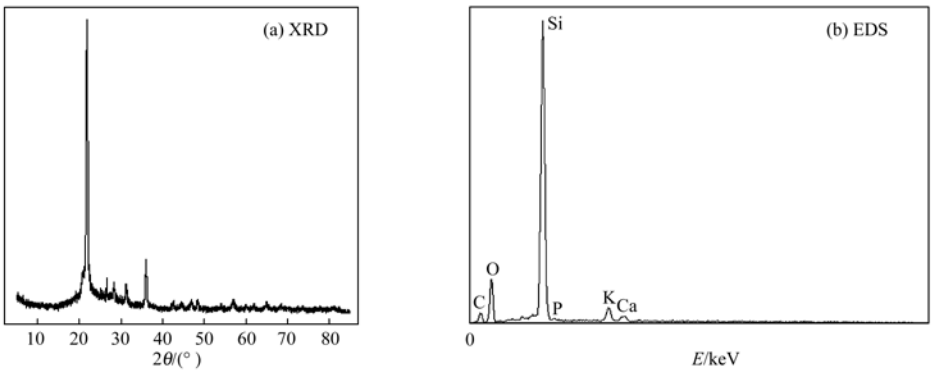


图1　RHA的XRD和EDS图谱

Fig. 1　XRD and EDS spectra of RHA

出现明显的SiO_2特征峰,表明此RHA中主要成分为SiO_2. 图1(b)中EDS能谱图则表明RHA中含有Si、O、C、K、Ca等元素,且主要元素为Si.

1.3　磺胺标准曲线

精确称取磺胺0.050 g,溶于50 mL烧杯中,用玻璃棒充分搅拌至其溶解后,移至2 L容量瓶中,用蒸馏水定容,配成质量浓度为25 mg·L^{-1}磺胺溶液备用. 依次取10、20、40、60、80 mL上述储备液于100 mL容量瓶中,加蒸馏水定容至100 mL,则依次可得质量浓度为2.5、5、10、15、20 mg·L^{-1}的磺胺溶液. 对一定浓度的磺胺溶液进行紫外光谱波段扫描,可得磺胺的紫外图谱,如图2(a)所示.

由图2(a)可得磺胺的紫外特征吸收峰对应波长为197 nm及258 nm,取258 nm为本实验所用扫描波长,将上述溶液分别置于258 nm波长下测其吸光度,每个水样测3次,取平均值,绘制磺胺标准曲线,即可得吸光度A与磺胺质量浓度c的线性回归方程. 拟合曲线如图2(b)所示.

图2(b)中标准曲线的回归方程表明,磺胺质量浓度在0~25 mg·L^{-1}范围内,其吸光度与质量浓度呈较理想的线性关系.

1.4　等温吸附实验

实验均采用初始质量浓度为10 mg·L^{-1}的磺胺溶液,准确移取40 mL的初始溶液至100 mL锥形瓶中,加入不同质量浓度的RHA,将瓶口用橡胶塞密封,分别控制恒温振荡器的振荡温度、频率,进行振荡. 溶液pH值用氢氧化钠、盐酸溶液进行调整. 经微孔滤膜过滤,取其滤液测定其吸光度. 根据公式

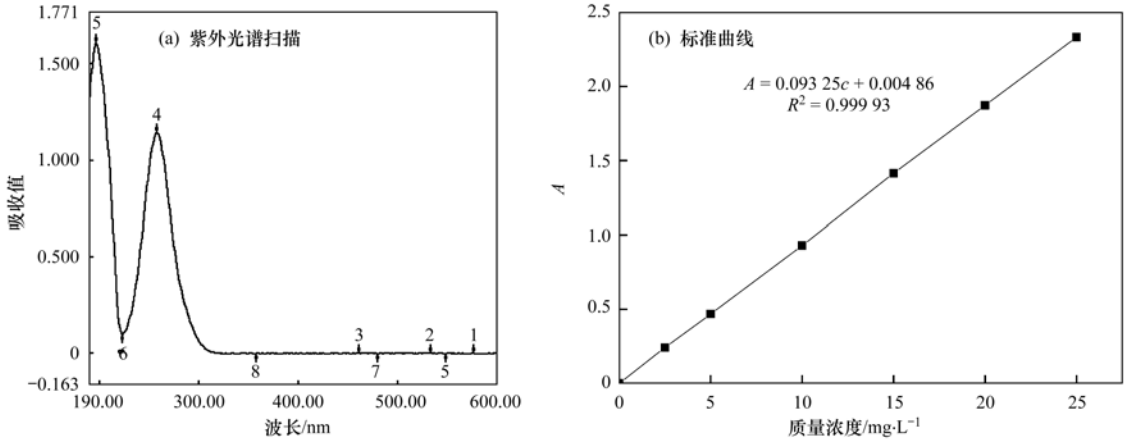


图 2 磺胺溶液的紫外光谱扫描及其标准曲线

Fig. 2 Ultraviolet spectrum of sulfanilamide and its standard curve

(1)和(2),计算 RHA 的单位吸附量 Q_t 及去除率 r:

$$Q_t = (\rho_0 - \rho_t) \cdot V/m \quad (1)$$

$$r = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

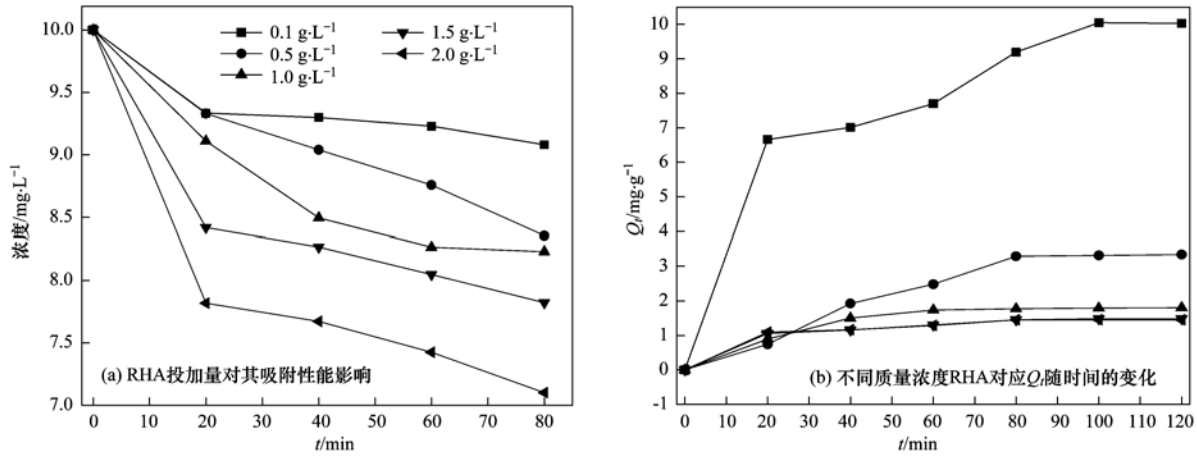
式中,ρ_0 和 ρ_t 分别为初始和吸附时间 t(min)时溶液中剩余磺胺的质量浓度(mg·L^{-1}),V 为溶液体积(mL),m 为 RHA 的质量(g). 本实验中,ρ_0 均取 10 mg·L^{-1},V 均为 40 mL.

2 结果与讨论

2.1 RHA 投加量对其吸附性能的影响

图 3 为不同 RHA 投加质量浓度对其吸附性能的影响,以及不同质量浓度 RHA 对应单位吸附量随时间的变化.

图 3(a)表明,相同的吸附时间内,随着 RHA 质量浓度的增加,溶液中的磺胺质量浓度逐渐降低.



25℃, pH = 7,转速为 140 r·min^{-1}

图 3 RHA 投加量对其吸附性能的影响及 Q_t 变化

Fig. 3 Effect of RHA dosage on its adsorption performance and changes of Q_t

且在 20 min 内磺胺质量浓度有大幅下降,随着吸附时间的延长,磺胺质量浓度呈小幅下降,并有趋向平衡的趋势. 此过程可用吸附的一般规律解释[19],即吸附剂 RHA 对吸附质磺胺的吸附过程实际上包含了磺胺分子碰撞在 RHA 表面被截留在表面的过程(吸附),和 RHA 表面截留的磺胺分子脱离表面的过程(解析). 初始 20 min 内吸附较明显,但随着磺胺在 RHA 表面数量的增加,解析速度逐渐加快,宏观表现为吸附速率的减小,即磺胺质量浓度降幅减小.

RHA 需要一定的时间完成对磺胺的吸附,该吸附过程可大致分为快速吸附、基本平衡和完全平衡这 3 个阶段. 由图 3(b)可知,RHA 低质量浓度(0.10 g·L^{-1})时,20 min 内单位吸附量变化明显,吸附速率较大,为快速吸附阶段; 20 ~ 100 min 内吸附速率有所减缓,但吸附质质量浓度仍在小幅减少,此为基本平衡阶段; 100 min 后溶液中剩余磺胺质量

浓度基本保持不变,RHA 单位吸附量基本恒定,吸附已达到完全平衡. 由此可知,0.10 g·L^{-1}RHA 对磺胺的吸附平衡时间为 100 min. 对于其它浓度的 RHA,其吸附过程也基本分为上述 3 个阶段,但快速吸附阶段与基本平衡阶段区分不明显,且随着初始 RHA 投加质量浓度的增加,其所需的平衡时间不断缩短. 0.50 g·L^{-1}的 RHA 对应的平衡吸附时间为 80 min,1.0 g·L^{-1}的 RHA 平衡吸附时间为 40 min,1.5 g·L^{-1}和 2.0 g·L^{-1}的 RHA 平衡吸附时间为 20 min. 吸附达到平衡时,各质量浓度的 RHA 从低到高所对应的平衡吸附量分别为 10.03、3.34、1.80、1.48、1.45 mg·g^{-1}. 表明对于 RHA 吸附磺胺的吸附体系,其吸附剂的质量浓度越大,对应的单位吸附量越低. 随着吸附剂投加质量浓度的增加,吸附表面积增加,使得提供给磺胺的吸附位也增加[20],但质量浓度增加到一定程度后,会额外多出部分吸附位,吸附位置就会出现“剩余”现象,从而其单位吸附量反而减小[21]. 此变化趋势亦可解释为吸附过程属于液固传质的过程,磺胺分子的扩散在整个吸附过程中占有重要地位. 按照菲克定律,浓度梯度决定了过程的推动力[22]. 液相中吸附质磺胺的相对质量浓度越高,则越能提供更多的传质推动力,实现磺胺分子由溶液至 RHA 表面的传质,因此相对较高的初始吸附质质量浓度有利于增强吸附剂的吸附效果,即高质量浓度的吸附剂投加量反而对应的单位吸附量较低.

2.2　振荡温度及频率对 RHA 吸附性能的影响

图 4 为不同温度和振荡频率对 RHA 吸附性能的影响. 图 4(a)表明,对于相同质量浓度不同温度作用下的 RHA 吸附过程,25℃均为最佳吸附温度,其次为 35℃, 30℃时吸附性能最差. 因为吸附过程一般为放热反应,较高温度(30℃)不利于吸附反应的进行; 但若温度升高明显(35℃),则分子扩散速率明显增大且 RHA 中会有更多的吸附位置被活化,吸附速率加快,从而吸附效果反而会增加[23]. 具体温度对吸附效果的影响需综合考虑上述两个方面. 图 4(a)中 35℃所对应曲线变化幅度最大,高温提高了吸附反应的速率. 图 4(b)则表明,对于高浓度(1.5 g·L^{-1})吸附剂处理的水样,随着振荡频率的增加,RHA 对磺胺吸附性能不断提高,80 min 时振荡频率为 180 r·min^{-1}所对应的磺胺去除率比转速为 140 r·min^{-1}的高 8.16%, 比转速为 90 r·min^{-1}的高 9.02%. 而浓度为 1.0 g·L^{-1}吸附剂高转速时吸附性能仍最好,只是 90 r·min^{-1}比 140 r·min^{-1}理想. 振荡对吸附过程的影响主要是使吸附质与吸附剂充分接触,增大接触面积,从而促进了吸附[24]. 对于高吸附剂投加量,较高振荡频率对吸附效果提高明显,但低投加量本身已保证吸附质与吸附剂充分接触,振荡频率的小幅提升对其影响不明显.

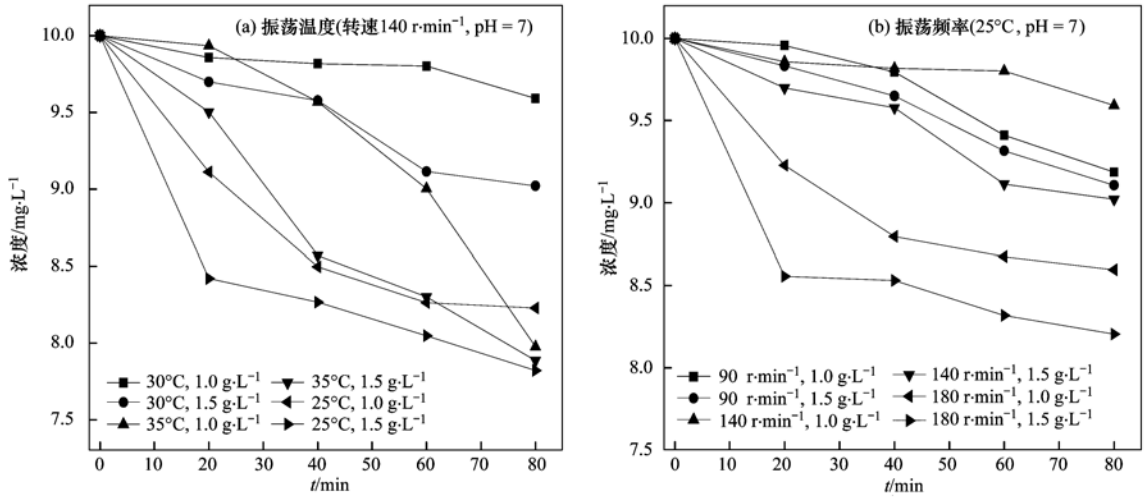


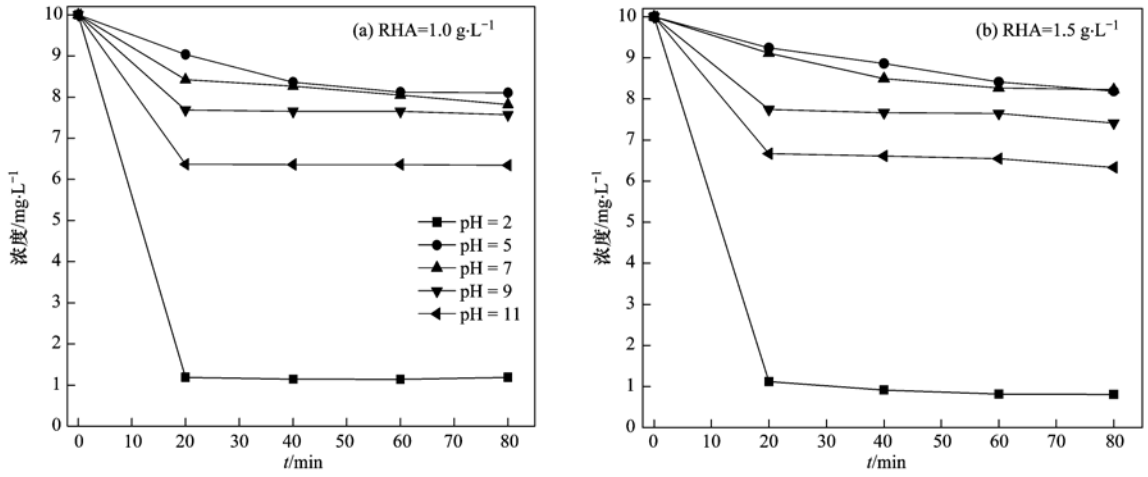
图 4　振荡温度及频率对 RHA 吸附性能的影响

Fig. 4　Effect of temperature and oscillating frequency on the adsorption performance of RHA

2.3　溶液 pH 值对 RHA 吸附性能的影响

溶液 pH 值在吸附过程中是一个非常重要的参数[21,23]. 图 5 为溶液 pH 值对 RHA 吸附性能的影响.

由图 5 可知,强酸、强碱均有利于吸附,强酸的影响更为明显. 强酸性、强碱性环境中 20 min 内 RHA 吸附速率分别比中性环境中高出近 400%、130%,且达到平衡时 RHA 的单位吸附量分别提高



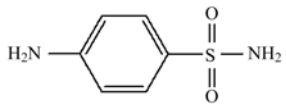
25℃, 转速为 140 r·min^{-1}

图 5 pH 值对 RHA 吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of pH on the adsorption performance of RHA

近 300%、68%. 弱碱性也会对吸附产生一定的促进作用,但弱酸性反而不利于吸附过程的进行.

磺胺 pK_a 值分别为 1.85 和 10.10[25,26],所以可以带正电(阳离子型,SA^+)、带负电(阴离子型,SA^-)或是两性分子(带一个正电荷和一个负电荷,SA^0),磺胺结构式及其在溶液中不同 pH 值下的具体存在形态如图 6 所示.



(a) 磺胺结构式

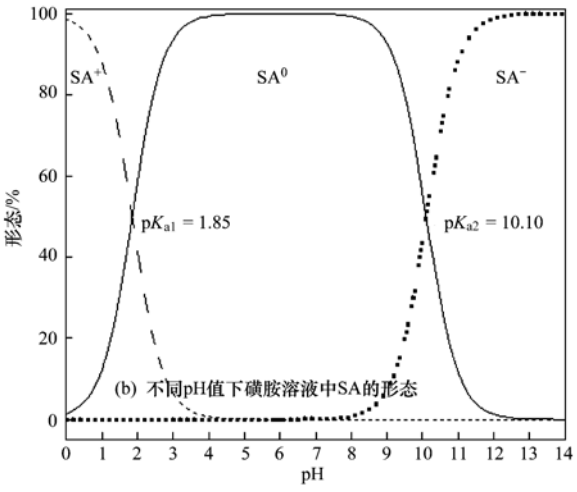


图 6 磺胺的结构式及其在溶液中的形态

Fig. 6 Sulfanilamide structure and its solution speciation

由图 6 可得,溶液酸性越强,阳离子型的磺胺所占组分越高. 因 RHA 表面带负电荷[27~29],故强酸性条件下 RHA 表面与磺胺主要因静电作用而发生较强吸附. 强碱性条件下吸附效果的提高可解释为 RHA 中主要成分 SiO_2 与 NaOH 反应,使其溶解度增加,RHA 表面被溶蚀而形成更多孔洞,虽然阴离子型的磺胺所占组分较多,但此时的磺胺不是以静电吸附机制被 RHA 吸附,而主要是物理化学吸附[29]. 詹树林等[30]用 NaOH 处理硅藻土后 SiO_2 被 NaOH 溶蚀从而吸附效果也出现类似增强. 弱碱性及中性条件相对于弱酸性条件吸附效果较好,亦可解释为 RHA 吸附磺胺作用机制随 pH 值增大逐渐由静电作用主导过渡为物理化学吸附主导. 弱酸性条件下阳离子型磺胺组分很少,静电作用几乎不存在,而中性至弱碱性条件下物理化学吸附逐渐增强.

2.4 吸附等温线模型分析

液相吸附过程可用多种吸附等温式进行分析,其中最常用的为 Langmuir 式和 Freundlich 式,其表达式分别为公式(3)和(4). 前者多用于描述表面单分子层的吸附,认为吸附质仅吸附于吸附剂表面的吸附位上,属于特异性吸附. 后者则是一种对单组分吸附平衡的经验描述,应用范围较广泛.

$$\rho_e/Q_e = 1/(Q_m \cdot K_L) + \rho_e/Q_m \quad (3)$$

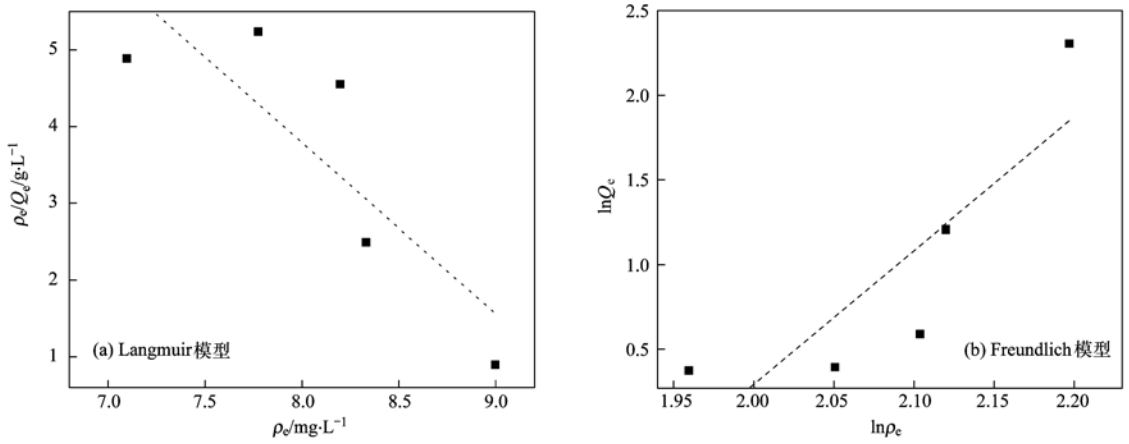
$$\ln Q_e = \ln K_F + \ln \rho_e/n \quad (4)$$

式中,ρ_e 为磺胺的平衡质量浓度(mg·L^{-1}),Q_m 为单分子层的饱和吸附量(mg·g^{-1}),K_L 为 Langmuir 吸附常数(L·mg^{-1}),后两者均可通过线性拟合的斜率及截距计算得到; K_F为 Freundlich 常数,n 为浓度指数,n 在 1~10 范围内则为有利吸附,两者均可通过线性拟合所得直线的斜率、截距计算得到,其分别用来表明吸附剂的吸附能力和吸附剂颗粒表面均匀

程度.

根据 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程,分别将 ρ_e/Q_e 对 ρ_e 作图、$\ln Q_e$ 对 $\ln\rho_e$ 作图,并进行线性拟合,如图 7 所示.

上述两种模型得到的吸附常数、线性相关系数等参数见表 1.



25℃, pH = 7,转速为 140 r·min^{-1}

图 7　Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线

Fig. 7　Langmuir and Freundlich Adsorption isotherms

表 1　Langmuir 模型和 Freundlich 模型的相关参数

Table 1　Parameters for Langmuir and Freundlich adsorption isotherms

模型	参数	R^2
Langmuir	Q_m = 0.448 71, K_L = 0.103 1	0.618 44
Freundlich	$K_F = 1.823\times10^{-7}$, n = 0.126 5	0.633 25

由图 7 及表 1 可得,两种吸附模型均未能对 RHA 等温吸附过程进行较理想的模拟. 而 Freundlich 模型中 $n<1$ 则表明此吸附过程为混合吸附,不能用单一的吸附模型进行很好地解释,要确定其具体的吸附类别,需进一步对其吸附动力学进行分析.

2.5　RHA 的吸附动力学分析

吸附动力学可表示吸附量与吸附时间之间的关系,进一步明确吸附类型及影响吸附过程的因素. 根据上述实验结果,分别采用准一级动力学模型、准二级吸附动力学模型[31,32]及粒子内扩撒模型[33]对其进行分析.

准一级动力学方程线性形式为:

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - K_1 t \qquad (5)$$

式中,Q_t 为任意 t(min)时刻 RHA 的单位吸附量(mg·g^{-1}),Q_e 为吸附达到平衡时 RHA 的单位吸附量(mg·g^{-1}),K_1 为准一级速率常数(min^{-1}).

准二级动力学方程线性形式为:

$$t/Q_t = 1/(K_2 Q_e^2) + t/Q_e \qquad (6)$$

式中,K_2 为准二级速率常数[g·(mg·min)$^{-1}$],其余参数同上.

以吸附时间 t 为横坐标,分别以 $\lg(Q_e - Q_t)$ 和 t/Q_t 为纵坐标,作同一温度(25℃)时不同质量浓度 RHA 吸附磺胺的准一级和准二级动力学曲线,如图 8 所示.

以相关系数 R^2 作为拟合评价标准,具体计算结果见表 2.

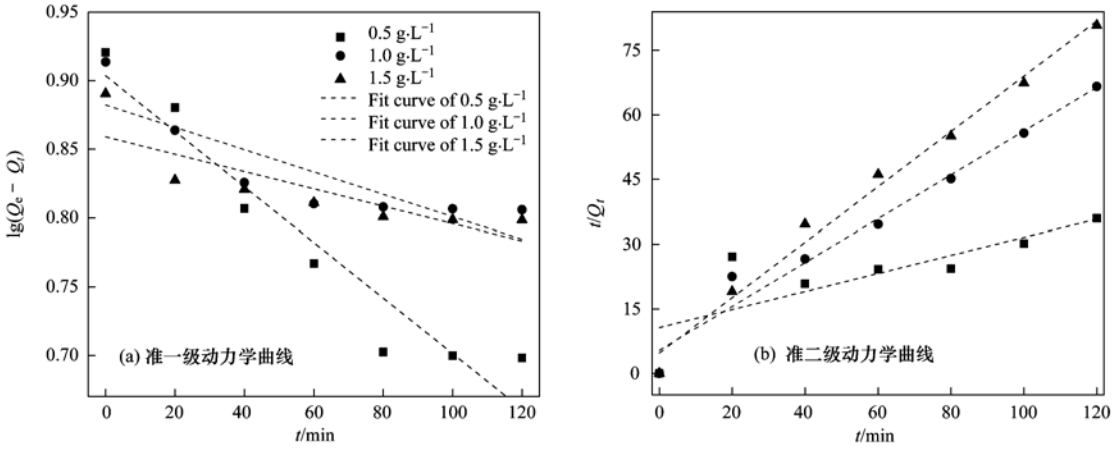
表 2　动力学模型参数及相关系数[1)]

Table 2　Parameters and linearly dependent coefficients for kinetic models

ρ/g·L^{-1}	准一级动力学		准二级动力学		内扩散方程		
	$K_1\times10^{-3}$ /min^{-1}	R^2	$K_2\times10^{-3}$ /g·(mg·min)$^{-1}$	R^2	k_{int} /mg·(g·min$^{1/2}$)$^{-1}$	C / mg·g^{-1}	R^2
0.5	2.020 0	0.903 7	4.122 6	0.564 8	0.554 6	−1.704 06	0.987 6
1.0	0.813 96	0.682 6	48.252	0.967 5	0.200 83	0.094 68	0.845 3
1.5	0.630 86	0.636 9	87.287	0.986 1	0.088 82	0.630 16	0.950 4

1)25℃, pH = 7,转速为 140 r·min^{-1}

由表 2 可知,在低质量浓度(0.5 g·L^{-1})吸附剂处理时,应用准一级动力学模型比准二级动力学模型更符合吸附实际,而对于较高质量浓度(≥1.0 g·L^{-1})的处理组,则准二级吸附动力学模型的相关



25℃, pH = 7,转速为 140 r·min^{-1}

图 8 RHA 吸附动力学曲线

Fig. 8 Kinetic curves for adsorption of RHA

系数均大于准一级吸附动力学模型,即吸附速率与吸附质质量浓度的平方成正比,且速率常数 K_2 随质量浓度的增加而增大,说明了在较高质量浓度吸附剂作用时,整个吸附过程明显受控于物理化学吸附[34]. 吸附质从液相主体移向吸附剂颗粒的过程一般由 3 个阶段组成:外扩散阶段、内扩散阶段和表面吸附阶段. 一般整个扩散过程中,第三阶段速率较快,而扩散速率的快慢主要取决于第一、二阶段[35]. 为深入分析其吸附具体过程,明确吸附速率的控制阶段,采用 Weber-Morris 颗粒内扩散方程进行进一步分析.

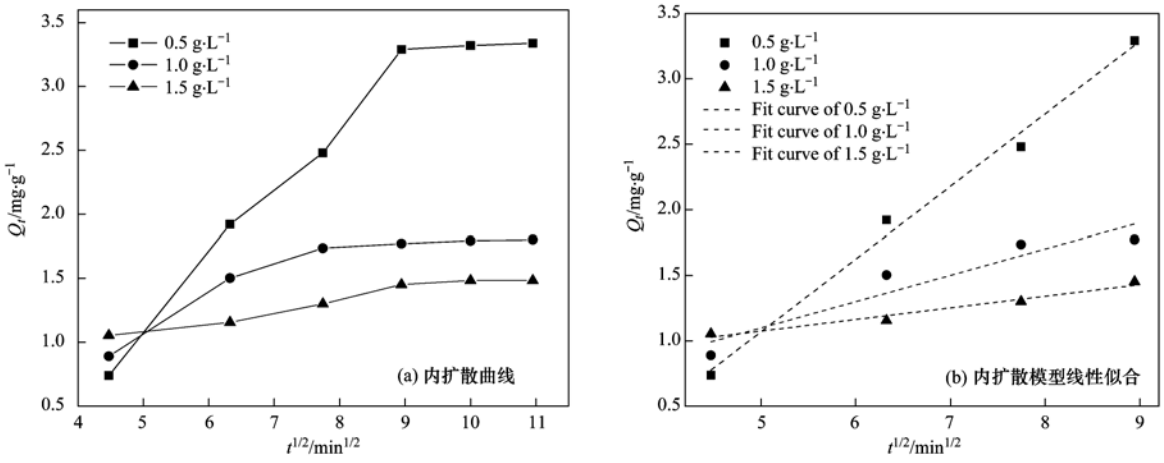
Weber 等[33]认为,此扩散拟合曲线若 Q_t 与 $t^{1/2}$ 呈过原点的线性关系,则表明吸附过程仅由内扩散作用控制. 若不过原点,则截距 C 越大,说明吸附边界层的厚度越大,膜扩散在速度控制步骤中影响越明显.

Weber-Morris 颗粒内扩散方程:

$$Q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} + C \tag{7}$$

式中,k_{int} 为内扩散速率常数[mg·(g·min$^{-1/2}$)$^{-1}$],t 为接触反应时间(min),截距 C 则反映边界层效应(mg·g^{-1}). 以 $t^{1/2}$ 为横坐标,Q_t 为纵坐标,作 Weber-Morris 扩散曲线,如图 9 所示,其动力学内扩散模型线性拟合的相关参数见表 2 所示.

由图 9 可知,80 min 内磺胺对应各质量浓度点排列呈现线性趋势,故将 80 min 内各点进行线性拟合,用于观察是否经过原点,从而判断吸附过程控制因素. 由内扩散线性拟合分析可得, 3 个质量浓度的吸附剂处理组对应拟合线均未通过原点,且随着质量浓度的增加,其截距 C 亦增加,说明边界层厚度也随质量浓度增加而增大,扩散过程中第一阶段



25℃, pH = 7,转速为 140 r·min^{-1}

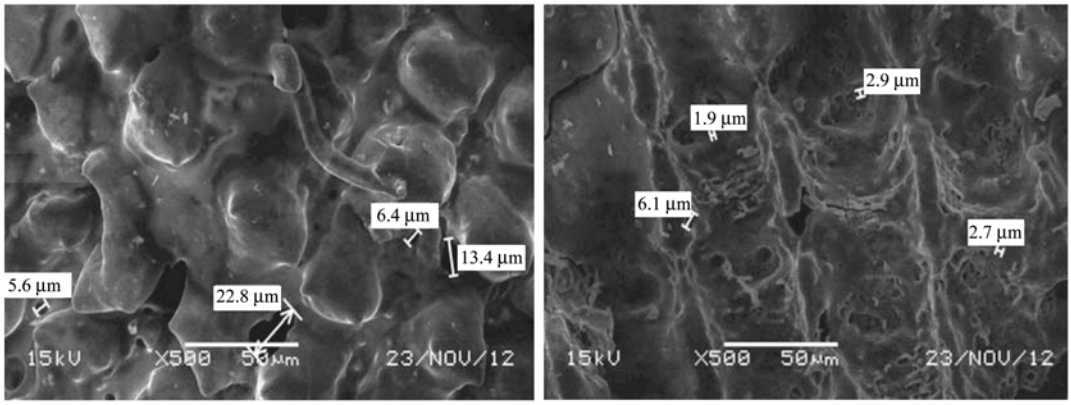
图 9 Weber-Morris 颗粒内扩散曲线

Fig. 9 Weber-Morris intraparticle diffusion curve and linear fittings for adsorption of RHA

膜扩散在速度控制步骤中影响作用越大[34]. 对于不同质量浓度吸附剂处理下内扩散速率常数 k_{int} 随着吸附剂质量浓度的增加而递减,此结果等价于内扩散速率常数 k_{int} 随着吸附质质量浓度的增加而增加,这可解释为,吸附质初始质量浓度越高,其与吸附剂表面接触的几率越大,单层吸附越趋近于饱和,从而增加已吸附在吸附剂表面的磺胺向吸附剂粒子内转移的趋势,这与陈建秋等[36]对花生壳吸附头孢拉定的研究结果是一致的.

2.6　RHA 的微观结构

分别用 SEM 对吸附前后的 RHA 进行观察分析,如图 10 所示.



(a) 吸附前(空白)　　(b) 吸附后

图 10　RHA 的微观结构

Fig. 10　Analysis for the micro-structure of RHA

由图 10(a)可知,其中吸附前 RHA 表面有较多孔隙及层状结构,表面结构的内部表面积十分可观,较大比表面积保证其理想的吸附能力,符合吸附剂的性能要求[22]. 因吸附过程基本可分为孔外表面吸附和孔内吸附,孔隙开放程度越大,则为吸附的有效进行提供更多理想的物理吸附位,使得吸附剂 RHA 的表面接触的吸附质磺胺更多,磺胺的颗粒内扩散过程也更容易进行,使得孔内吸附效率提高. 图 10(b)中吸附后 RHA 表面较吸附前明显更粗糙.

2.7　RHA 吸附前后的 FTIR

将浓度为 1.0 g·L^{-1}已完成吸附过程的 RHA 与原始 RHA 分别于 105℃烘干,采用 KBr 压片法进行 FTIR 扫描,波长范围为4 000 ~400 cm^{-1},图 11 即为 RHA 吸附前后的红外谱图.

对比图 11 中的两条曲线可知, 3 423 cm^{-1}两曲线均出现—OH特征吸收峰,但曲线 2 振动吸收峰明显向低波数方向位移,且出现振动较弱的宽峰,可理解为磺胺中所含的酰胺伸缩振动峰出现在3 200 ~ 3 500 cm^{-1}范围内,对—OH的伸缩振动产生了一定的干扰. 曲线 2 中1 600 ~1 500 cm^{-1}处的弱微振动为苯环的骨架振动. 1 095 cm^{-1}曲线变化起伏趋势基本相近,但曲线 2 较曲线 1 略微高,因磺胺中苯环取代特征峰及 S ═O 特征峰均在此范围内,故对原吸收峰产生了一定的干扰. 红外图谱表明,RHA 已有效吸附了一定量的磺胺.

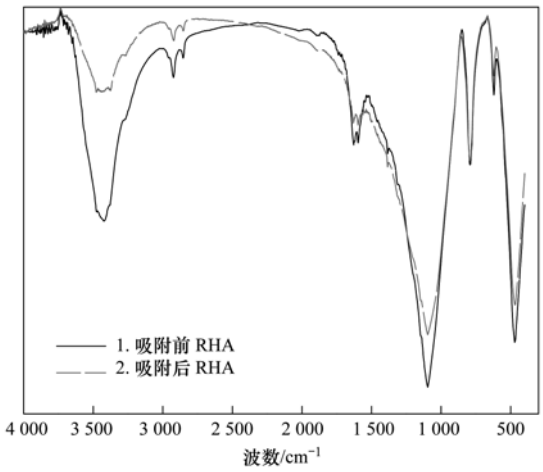


图 11　RHA 吸附前后的 FTIR 图谱

Fig. 11　FTIR spectra of RHA before and after adsorption

3　结论

(1)生物质 RHA 可用于吸附水溶液中的抗生素磺胺,吸附效果受多种因素影响. 在本实验范围内(0.1 ~2.0 g·L^{-1}),RHA 初始投加质量浓度越高,吸附效果越明显,吸附达到平衡所需时间越短且平衡吸附量越低; 吸附过程温度控制在 25℃最佳; RHA 投加量(≥1.5 g·L^{-1})较高时,高频率的振荡对其吸附效果提升明显; 不同 pH 条件下 RHA 对磺胺的吸附效果差距较大,强酸、强碱条件均有利于吸附.

(2)RHA 吸附磺胺的机制可通过吸附动力学解释. 较高浓度 RHA(≥1.0 $g \cdot L^{-1}$)的吸附过程符合准二级动力学模型,即说明较高浓度下整个吸附过程受控于物理化学吸附. 由粒子内扩散模型分析可得,RHA 吸附过程受膜扩散和内扩散的共同控制,且 RHA 质量浓度越高,前者影响作用越大. SEM 及 FTIR 图谱分析亦可表明 RHA 已有效吸附了一定量的磺胺.

参考文献:

[1] Zhu Y G, Johnson T A, Su J Q, *et al*. Diverse and abundant antibiotic resistance genes in Chinese swine farms [J]. Proceedings of the National academy of Sciences of the United States of America, 2013, **110**(9): 3435-3440.

[2] Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part II[J]. Chemosphere, 2009, **75**(4): 435-441.

[3] Kemper N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment[J]. Ecological Indicators, 2008, **8**(1): 1-13.

[4] Qiao M, Chen W D, Su J Q, *et al*. Fate of tetracyclines in swine manure of three selected swine farms in China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, **24**(6): 1047-1052.

[5] 李彦文, 张艳, 莫测辉, 等. 广州市蔬菜中喹诺酮类抗生素污染特征及健康风险初步研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(10): 2445-2449.

[6] 何金华, 丘锦荣, 贺德春, 等. 高效液相色谱-荧光检测法同时测定畜禽粪便中 4 种磺胺类药物残留[J]. 环境化学, 2012, **31**(9): 1436-1441.

[7] 刘佳佳. 动物源性食品中磺胺类和多肽类抗生素残留检测方法学研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011. 1-6.

[8] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. (2010 年版, 二部). 北京: 中国医药科技出版社, 2010. 1140-1148.

[9] Boxall A B A, Blackwell P, Cavallo R, *et al*. The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems [J]. Toxicology Letters, 2002, **131**(1-2): 19-28.

[10] 林海龙, 宋鸽, 司亮, 等. 抗生素废水生物处理法的研究进展[J]. 中国农学通报, 2012, **28**(11): 258-261.

[11] 毕于云. 秸秆资源评价与利用研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2010. 7-31.

[12] 安冬敏. 稻壳生物质资源的综合利用[D]. 长春: 吉林大学, 2011. 2-9.

[13] Chang P C, Wei Y L, Chang S H, *et al*. XAS study of the residual copper after desorption from rice husk ash[J]. Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena, 2007, **156-158**: 224-227.

[14] 左海强, 刘艳, 张彦博, 等. 稻壳灰吸附剂对重金属铜离子的吸附性能研究[J]. 工业用水与废水, 2012, **43**(4): 58-61.

[15] 范春辉, 张颖, 张颖超, 等. 红外光谱法研究低温焚烧稻壳灰对 Cr(Ⅵ)的吸附机理[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, **30**(9): 2345-2349.

[16] Kayal N, Sinhia P K, Kundu D. Application of chemically modified rice husk for the removal of heavy metals from aqueous solution[J]. Journal of Environmental Sciences & Engineering, 2010, **52**(1): 15-18.

[17] 陈再明, 陈宝梁, 周丹丹. 水稻秸秆生物碳的结构特征及其对有机污染物的吸附性能[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(1): 9-19.

[18] 古小敏, 吴宏海, 张立国, 等. 水稻秸秆和椰壳生物质碳对菲的吸附动力学对比[J]. 地球科学与环境学报, 2012, **34**(4): 80-87.

[19] 蒋丽芬. 化工原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009. 387-392.

[20] Oliveira W E, Franca A S, Oliveira L S, *et al*. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **152**(3): 1073-1081.

[21] Aydtn H, Bulut Y, Yerlikaya Ç. Removal of copper(Ⅱ) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents [J]. Journal of Environmental Management, 2008, **87**(1): 37-45.

[22] 冯孝庭. 吸附分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 3-29.

[23] 李从军, 罗世炜, 汤文浩. 生物产品分离纯化技术[M]. 武汉: 华中师范大学出版社, 2009. 109-116.

[24] 谢永, 高志凤, 周宝忠, 等. 炭化秸秆与改性粉煤灰联合吸附吡唑酮废水中铵盐[J]. 水处理技术, 2012, **38**(3): 16-22.

[25] Sukul P, Spiteller M. Sulfonamides in the environment as veterinary drugs[J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2006, **187**: 67-101.

[26] 陈庆榆, 张雪梅. 分析化学[M]. 合肥: 合肥工业大学出版社, 2010. 35-61.

[27] Yuan J H, Hu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(3): 3488-3497.

[28] Inyang M D, Gao B, Pullammanappallil P, *et al*. Biochar from anaerobically digested sugarcane bagasse [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(22): 8868-8872.

[29] 徐仁扣, 赵安珍, 肖双成, 等. 农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用[J]. 环境科学, 2012, **33**(1): 142-146.

[30] 詹树林, 林俊雄, 方明晖, 等. 氧化锰改性硅藻土吸附剂的制备及其染料吸附性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, **39**(Suppl. 2): 397-400.

[31] Ni Z M, Xia S J, Wang L G, *et al*. Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, **316**(2): 284-291.

[32] 倪哲明, 王巧巧, 姚萍, 等. Mg/Al 水滑石的焙烧产物吸附酸性红 88 的动力学和热力学机理研究[J]. 化学学报, 2011, **69**(5): 529-535.

[33] Weber W J, Morris J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution[J]. Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963, **89**(2): 31-60.

[34] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, **34**(5): 451-465.

[35] 贾绍义, 柴诚敬. 化工传质与分离过程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 455-462.

[36] 陈建秋, 胡志军, 王志良, 等. 花生壳对抗生素的吸附特性研究[J]. 水处理技术, 2010, **36**(12): 55-58.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 34 No. 10

Oct. 15, 2013

CONTENTS

Stable Carbon Isotopic Composition in $PM_{2.1}$ in Nanjing Region ····· WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, *et al.* (3727)

Distribution and Source Apportionment of *n*-Alkanes in Atmospheric Particle in Taiyuan, China ····· HU Dong-mei, PENG Lin, BAI Hui-ling, *et al.* (3733)

Study on Influence of Traffic and Meteorological Factors on Inhalable Particle Matters of Different Size ····· LUO Na-na, ZHAO Wen-ji, YAN Xing, *et al.* (3741)

Particle Emission Characteristics of Diesel Bus Fueled with Bio-diesel ····· LOU Di-ming, CHEN Feng, HU Zhi-yuan, *et al.* (3749)

Characteristics of $\delta^{18}O$ in Precipitation and Water Vapor Sources in Lanzhou City and Its Surrounding Area ····· CHEN Fen-li, ZHANG Ming-jun, MA Qian, *et al.* (3755)

Characteristics and Sources of Soluble Ions in Aerosols from Glacier No. 1 at the Headwater of Urumqi River, Tianshan Mountains, China ····· YUE Xiao-ying, LI Zhong-qin, ZHANG Ming-jun, *et al.* (3764)

Mechanism and Performance of Styrene Oxidation by O_3/H_2O_2 ····· HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, YE Qi-hong, *et al.* (3772)

Sulfur Isotopic Signatures in Leaves of *Pinus massoniana* Lamb. and Source Apportionment ····· GUAN Hui, XIAO Hua-yun, ZHU Ren-guo, *et al.* (3777)

Comparisons of Sulfur Contents and Isotopes Between Mosses and Surface Soils in Jiangxi Province ····· LI Nan, XIAO Hua-yun, CHEN Yong-zhong, *et al.* (3782)

Research on Spatial Characteristic of Non-point Source Pollution in Liaohe River Basin ····· WANG Xue-lei, CAI Ming-yong, ZHONG Bu-qing, *et al.* (3788)

Spatial and Temporal Variations of Hydrological Characteristic on the Landscape Zone Scale in Alpine Cold Region ····· YANG Yong-gang, HU Jin-fei, XIAO Hong-lang, *et al.* (3797)

Distribution of Matrix-Bound Phosphine in Surface Sediments of Jinpu Bay ····· YOU Li-li, ZONG Hai-bo, ZHANG Shu-fang, *et al.* (3804)

Effects of Drying-Rewetting Alternation on Urease Activity in Chongming East Intertidal Flat: Results of a Simulation Study ····· HAN Jian-gang, CAO Xue (3810)

Characterization of Microbial Activities in Marine Mudflat Sediment Using FDA Hydrolase Analysis ····· LIU Ye, ZOU Li, LIU Lu, *et al.* (3818)

Analysis of Ecological Risk and the Content Situation of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments from Northeast China River Basin ····· NIE Hai-feng, CHENG Hang-xin, ZHAO Chuan-dong, *et al.* (3825)

Residues and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments and Marine Organisms from Dapeng Bay, Shenzhen ····· SUN Run-xia, KE Chang-liang, GU Yang-guang, *et al.* (3832)

Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Two Mathematical Models for Runoff of the Shanghai Elevated Inner Highway, China ····· BIAN Lu, LI Tian, HOU Juan (3840)

Biomagnification of Heavy Metals in the Aquatic Food Chain in Daning River of the Three Gorges Reservoir During Initial Impoundment ····· YU Yang, WANG Yu-chun, ZHOU Huai-dong, *et al.* (3847)

Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Chlorophyll-a and Their Correlation Analysis in a Small Enclosed Lake ····· LI Fei-peng, ZHANG Hai-ping, CHEN Ling (3854)

Experiment and Model Simulation of Self-Purification Capacity of Nitrogen and Phosphorus in Lake Taihu ····· HAN Tao, ZHAI Shu-hua, HU Wei-ping, *et al.* (3862)

Simulation Research on the Release of Internal Nutrients Affected by Different Dredging Methods in Lake ····· CHEN Chao, ZHONG Ji-cheng, FAN Cheng-xin, *et al.* (3872)

Research of Urban Eutrophic Water Repair by Water/Sediment Biological Bases ····· ZHOU Hui-hua, SONG Xiao-guang, WU Ge, *et al.* (3879)

Effects of Regulatory Agent on the Heavy Metal Stability in Tidal Sediments ····· OU Feng-zhuang, SUN Guo-ping, XU Mei-ying (3888)

Impact of Regional Water Chemistry on the Phosphorus Isothermal Adsorption of the Sediments in Three Subsidence Waters of the Huainan Mine Areas ····· YI Qi-tao, SUN Peng-fei, XIE Kai, *et al.* (3894)

Adsorption Characteristics of f2 Bacteriophages by Four Substrates in Constructed Wetland ····· CHEN Di, ZHENG Xiang, WEI Yuan-song, *et al.* (3904)

Adsorption Characteristics of the Antibiotic Sulfanilamide onto Rice Husk Ash ····· JI Ying-xue, WANG Feng-he, ZHANG Fan, *et al.* (3912)

Study on the Stability Variation Mechanism of Humic Acid Water Solution After Radiated by the UV Light ····· WANG Wen-dong, ZHOU Li-chuan, DING Zhen-zhen, *et al.* (3921)

Comparison of As Removal Performance by Graphene/Iron-Based Material ····· Chaomuerlege, FENG Liu, HUO Yan-xia (3927)

Studies on the Dispersion and Deposition Behavior of Nano-TiO_2 in Aquatic System ····· CHEN Jin-yuan, FANG Jin-feng, WEI Xiu-zhen (3933)

Effect of the Interaction of Microorganisms and Iron Oxides on Arsenic Releasing into Groundwater in Chinese Loess ····· XIE Yun-yun, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, *et al.* (3940)

Surface Modification of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane by Using the Zwitterionic Substance ····· ZHOU Gui-hua, XIAO Feng, XIAO Ping, *et al.* (3945)

Estimate the Abatement Rate of Septic Tank Sewage Outfall Soil on Nitrogen Pollutants of Typical Farmer Household Sewage ····· ZHOU Feng, WANG Wen-lin, WANG Guo-xiang, *et al.* (3954)

Wastewater Pollution Characteristics from Typical Intensive Pig Farms in the Pearl River Delta and Its Ecological Risk Assessment ····· LI Wen-ying, PENG Zhi-ping, YU Jun-hong, *et al.* (3963)

Effects of Sludge Compost Used as Lawn Medium on Lawn Growth and Soil and Water Environment ····· JIN Shu-quan, ZHOU Jin-bo, CHEN Ruo-xia, *et al.* (3969)

Influencing Factors of Floc Size Distribution and Fractal Dimension of Activated Sludge ····· LI Zhen-liang, ZHANG Dai-jun, LU Pei-li, *et al.* (3975)

Influence of Different Recovery Methods on the Activity of Nitrification Granular Sludge ····· GUO Xiu-li, GAO Da-wen, LU Jian-cong (3981)

Study on Hydrogen Autotrophic Denitrification of Bio-ceramic Reactor ····· CHEN Dan, WANG Hong-yu, SONG Min, *et al.* (3986)

Studies on Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Subalpine Meadow ····· YAN Jun-xia, LI Jun-jian, LI Hong-jian, *et al.* (3992)

Modeling of CO_2 Fluxes at Cropland by Using SiB3 Model ····· ZHANG Geng-jun, LU Li-xin, JIANG Ling-mei, *et al.* (4000)

Effects of the Different Land Use on Soil Labile Organic Matter and Carbon Management Index in Junyun Mountain ····· XU Peng, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, *et al.* (4009)

Heavy Metal Content in Street Dust and Environmental Risk Assessment of Agricultural City: A Case Study of Xuchang City ····· YAN Hui, CHEN Jie, XIAO Jun (4017)

Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls in Road Dust from Suzhou, Wuxi and Nantong ····· SHI Shuang-xin, DONG Liang, LI Ling-ling, *et al.* (4024)

Vertical Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Abandoned Vehicles Dismantling Area Soil ····· WU Yan-yu, HU Xiao-ying, HONG Hong-jia, *et al.* (4031)

Stabilization and Long-term Effect of Chromium Contaminated Soil ····· WANG Jing, LUO Qi-shi, ZHANG Chang-bo, *et al.* (4036)

Leaching Characteristics of Sulfadiazine and Sulfamethoxazole in Soil Column ····· LI Man, CHEN Wei-ping, WEI Fu-xiang, *et al.* (4042)

Transport Behaviors of Metal Oxide Nanomaterials in Various Soils ····· FANG Jing, YU Bo-yang (4050)

Fractal Characteristics of Capillary Finger Flow for NAPLs Infiltrated in Porous Media ····· LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, *et al.* (4058)

Allelopathic Potential of *Phyllostachys edulis* on Two Dominant Tree Species of Evergreen Broad-leaved Forest in Its Invasive Process ····· BAI Shang-bin, ZHOU Guo-mo, WANG Yi-xiang, *et al.* (4066)

Preliminary Studies on the Occurrence of Antibiotic Resistance Genes in Typical Aquaculture Area of the Pearl River Estuary ····· LIANG Xi-mei, NIE Xiang-ping, SHI Zhen (4073)

Concentrations and Safety Evaluation of Heavy Metals in Aquatic Products of Yancheng, Jiangsu Province ····· LIU Yang, FU Qiang, GAO Jun, *et al.* (4081)

Effects of Cu^{2+} Stress on DNA Polymorphism of Genome in Foxtail Millet of Different Genotypes ····· ZHANG Yi-xian, FU Ya-ping, XIAO Zhi-hua, *et al.* (4090)

Research on Soil Bacteria Under the Impact of Sealed CO_2 Leakage by High-throughput Sequencing Technology ····· TIAN Di, MA Xin, LI Yu-e, *et al.* (4096)

Microeukaryotic Biodiversity in the Waste Ore Samples Surrounding an Acid Mine Drainage Lake ····· LI Si-yuan, HAO Chun-bo, WANG Li-hua, *et al.* (4105)

Characteristics and Functional Protein Analysis of an Effective Decabromodiphenyl Ether-Degrading Strain ····· CHANG Jing-jing, YIN Hua, QIN Hua-ming, *et al.* (4112)

Effect of Selenium on the Uptake and Translocation of Manganese, Iron, Phosphorus and Selenium in Rice (*Oryza sativa* L.) ····· HU Ying, HUANG Yi-zong, HUANG Yan-chao, *et al.* (4119)

Effect of Exogenous Iron on Accumulation and Chemical Forms of Cadmium, and Physiological Characterization in Different Varieties of Tomato ····· LIU Jun, ZHOU Kun, XU Wei-hong, *et al.* (4126)

Analysis of Control Policy for Persistent Toxic Substances from Electronic Wastes in China ····· LI Li, LÜ Yong-long, WANG Tie-yu (4132)

《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）

2013 年 10 月 15 日　34 卷　第 10 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 34　No. 10　Oct. 15，2013

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：90.00 元　　**国外发行代号**：M 205

国 内 外 公 开 发 行