

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第2期

Vol.35 No.2

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国环境空气中颗粒物达标统计要求研究	王帅,丁俊男,王瑞斌,李健军,孟晓艳,杨彬,林宏 (401)
北京城区 PM _{2.5} 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析	陶俊,张仁健,段菁春,荆俊山,朱李华,陈忠明,赵岳,曹军骥 (411)
北京地区冬春 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 污染水平时空分布及其与气象条件的关系	赵晨曦,王云琦,王玉杰,张会兰,赵冰清 (418)
北京市 PM _{2.5} 可吸入颗粒物反演及其时空分布分析	王艳慧,肖瑶 (428)
杭州市春季大气超细颗粒物粒径谱分布特征	谢小芳,孙在,杨文俊 (436)
春节期间南京市大气气溶胶粒径分布特征	王红磊,朱彬,沈利娟,刘晓慧,张泽峰,杨洋 (442)
南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征	吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,刘杰,卢霞,姜琳琳 (451)
忻州市环境空气 PM ₁₀ 中有机碳和元素碳污染特征分析	史美鲜,彭林,刘效峰,牟玲,白慧玲,刘凤娟,杨花 (458)
广州某工业区大气中 PCDD/Fs 含量水平及其季节性变化特征	青亮,苏原,苏青,张素坤,任明忠 (464)
燃煤电厂锅炉 PM _{2.5} 排放危害度评价模型建立及案例分析	史妍婷,杜谦,高建民,边昕,王知涛,董鹤鸣,韩强,曹阳 (470)
中国南海大气降水化学特征	肖红伟,龙爱民,谢露华,肖化云,刘丛强 (475)
临安本底站酸雨长期观测特征分析	李正泉,马浩,毛裕定,冯涛 (481)
北京城区大气氮湿沉降特征研究	贺成武,任玉芬,王效科,毛宇翔 (490)
烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势	贾龙,徐永福 (495)
祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰颗粒物的特征	董志文,秦大河,秦翔,杜志恒,陈记祖,任贾文 (504)
生活垃圾填埋场作业面恶臭散发率研究	羌宁,王红玉,赵爱华,袁文祥,邵俊,陈檬 (513)
生物滴滤塔处理苯酚气体研究	何觉聪,黄倩茹,陈洲洋,叶纪宏,罗雨薇,魏在山 (520)
国 V 柴油机燃用丁醇-柴油混合燃料颗粒粒径分布特性试验研究	楼狄明,徐宁,范文佳,张涛 (526)
翻堆频率对猪粪条堆肥过程温室气体和氨气排放的影响	赵晨阳,李洪枚,魏源送,钟佳,郑嘉嘉,韩圣慧,万合峰 (533)
CuBr ₂ 分解缓释-膜催化对零价汞的氧化性能研究	胡林刚,瞿赞,晏乃强,郭永福,谢江坤,贾金平 (541)
浙闽沿海岸域总溶解态无机锡的分布及影响因素研究	张许州,任景玲,刘宗广,樊孝鹏,刘诚刚,吴莹 (547)
基于双向算法的湖库允许纳污负荷量计算及案例	贾海峰,郭羽 (555)
北京平原区第四系地下水污染风险评价	郭高轩,李宇,许亮,李志萍,杨庆,许苗娟 (562)
不同季节辽河口营养盐的河口混合行为	张晋华,于立霞,姚庆祯,田琳 (569)
太湖南运河入湖河口沉积物氮素分布特征	马久远,王国祥,李振国,张佳,周锋,魏宏农,欧媛 (577)
亚热带地区潜流人工湿地木本植物筛选与净化潜力评价	陈永华,吴晓芙,郝君,陈明利,朱光玉 (585)
潜流人工湿地基质结构与水力特性相关性研究	白少元,宋志鑫,丁彦礼,游少鸿,何珊 (592)
凤眼莲对铜绿微囊藻生长及藻毒素与营养盐释放的影响	周庆,韩士群,严少华,宋伟,刘国峰 (597)
不同预氧化剂对长江原水氯(胺)化 DBPs 生成潜能的影响	田富箱,徐斌,荣蓉,陈英英,张天阳,朱贺振 (605)
溴化十六烷基吡啶改性沸石对水中菲的吸附作用	李佳,林建伟,詹艳慧,陈祖梅,王鹏钧 (611)
四环素光催化降解特性与选择性研究	宋晨怡,尹大强 (619)
微生物电解系统生物阴极的硫酸盐还原特性研究	符诗雨,刘广立,骆海萍,张仁铎,章莹颖 (626)
市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全	杨赛,周启星,华涛 (633)
膜-生物反应器处理高盐废水膜面污染物特性研究	李彬,王志伟,安莹,吴志超 (643)
臭氧-曝气生物滤池组合工艺处理石化二级出水的试验研究	刘明国,吴昌永,周岳溪,高祯,王佩超,杨琦,董德 (651)
厌氧生物法处理果胶废水的研究	陈兵兵,杨春平,黎想,代传花,彭蓝艳 (657)
氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究	赵兴兴,于水利,王哲 (663)
平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能	胡晓婧,戴婷婷,顾海东,金羽,曲娟娟 (669)
基于流态化作用的吸附反应动力学和穿透特征	王君,王瑶,黄星,袁益龙,陈瑞晖,周航,周丹丹 (678)
广州城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价	郭鹏然,雷永乾,蔡大川,张涛,吴锐,潘佳钊 (684)
中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究	张小敏,张秀英,钟大洋,江洪 (692)
废旧电容器封存点土壤中的 PCBs 污染特征和健康风险评价	周玲莉,吴广龙,薛南冬,杨兵,李发生,丁琼,周丹丹,燕云仲,刘博,韩宝禄 (704)
深圳市表层土壤多环芳烃污染及空间分异研究	章迪,曹善平,孙建林,曾辉 (711)
洋河流域万全段重金属污染风险及控制对策	谭冰,王铁宇,朱朝云,李奇峰,徐笠,吕永龙 (719)
施用组配固化剂对盆栽土壤重金属交换态含量及在水稻中累积分布的影响	曾卉,周航,邱琼瑶,廖柏寒 (727)
螯合剂复配对实际重金属污染土壤洗脱效率影响及形态变化特征	尹雪,陈家军,吕策 (733)
<i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1 的锰氧化特性研究	周娜娜,柏耀辉,梁金松,罗金明,刘锐平,胡承志,袁林江 (740)
$n(\text{NO}_3^- - \text{N})/n(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对混培养菌与纯培养菌同步脱氮除硫的影响	陈子爱,陈会娟,魏本平,刘刚金,邓良伟,吴力斌 (746)
杭州市空气微生物群落碳代谢特征研究	龚婍娟,许晶,方治国,楼秀芹,欧阳志云 (753)
鼠李糖脂逆胶束体系中纤维素酶的后萃研究	赵艳鸽,袁兴中,黄华军,崔凯龙,彭馨,彭子原,曾光明 (759)
黄海常见鱼类体内汞含量的种内和种间差异研究	朱艾嘉,许战洲,柳圭泽,邓丽杰,方宏达,黄良民 (764)
3 种 PAEs 对蚯蚓的毒性作用和组织酶活性影响的研究	王艳,马泽民,吴石金 (770)
新型保水剂应用于土壤-小白菜系统的环境安全评价	李希,贺纪正,郑袁明,郑明兰 (780)
黄河三角洲翅碱蓬湿地硫化氢和巯基硫排放动态研究	李新华,郭洪海,杨丽萍,朱振林,孙晓青 (786)
农田土壤 N ₂ O 产生的关键微生物过程及减排措施	朱永官,王晓辉,杨小茹,徐会娟,贾炎 (792)
《环境科学》征订启事 (691) 《环境科学》征稿简则 (800) 信息 (489,519,591,791)	

溴化十六烷基吡啶改性沸石对水中菲的吸附作用

李佳, 林建伟*, 詹艳慧, 陈祖梅, 王鹏钧

(上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306)

摘要: 采用不同浓度的溴化十六烷基吡啶 (CPB) 溶液对天然沸石进行改性, 制备得到了单层和双层 CPB 改性沸石, 并通过批量吸附实验考察了这两种 CPB 改性沸石对水中菲的去除作用. 结果表明, 单层和双层 CPB 改性沸石对水中菲均具备良好的吸附能力. CPB 改性沸石对水中菲的去除率随吸附剂投加量的增加而增加, 而 CPB 改性沸石对水中菲的单位吸附量随吸附剂投加量的增加而降低. CPB 改性沸石对水中菲的吸附动力学过程满足准二级动力学模型. CPB 改性沸石对水中菲的吸附平衡数据可以采用线性模型和 Freundlich 模型加以描述. CPB 改性沸石对水中菲的吸附过程是一个自发和放热的过程. 单层 CPB 改性沸石吸附水中菲的机制主要是疏水作用, 双层 CPB 改性沸石吸附水中菲的机制主要是有机相分配作用. 当双层 CPB 改性沸石的 CPB 负载量为单层 CPB 改性沸石的 CPB 负载量的 2 倍时, 前者对水中菲的吸附能力略微强于后者. 以上结果表明, 双层和单层 CPB 改性沸石均可以用于水中菲的去除; 为节约成本, 单层 CPB 改性沸石与双层 CPB 改性沸石相比更适合用于水中菲的去除.

关键词: 溴化十六烷基吡啶改性沸石; 菲; 吸附; 单层; 双层

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)02-0611-08

Adsorption of Phenanthrene from Aqueous Solution on Cetylpyridinium Bromide (CPB)-Modified Zeolite

LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, CHEN Zu-mei, WANG Peng-jun

(College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Surfactant-modified zeolites (SMZs) with different coverage types were prepared by loading of different amounts of cetylpyridinium bromide (CPB) onto natural zeolites and were used as adsorbents to remove phenanthrene from aqueous solution. The adsorption of phenanthrene from aqueous solution on monolayer and bilayer SMZs as a function of adsorbent dosage, initial phenanthrene concentration, contact time, and temperature was investigated using batch experiments. Results showed monolayer and bilayer SMZs were effective for the removal of phenanthrene from aqueous solution. The phenanthrene removal efficiency of SMZs increased with increasing adsorbent dosage, but the amount of phenanthrene adsorbed on SMZs decreased with increasing adsorbent dosage. The adsorption kinetics of phenanthrene on SMZs well followed a pseudo-second-order kinetic model. The equilibrium adsorption data of phenanthrene on SMZs at a low concentration of phenanthrene in solution could be described by the Linear equation and Freundlich equation. The main mechanism for phenanthrene adsorption onto monolayer SMZ is hydrophobic interaction, and the main mechanism for phenanthrene adsorption onto bilayer SMZ is organic partitioning. The calculated thermodynamic parameters such as Gibbs free energy change (ΔG^θ), enthalpy changes (ΔH^θ), and entropy change (ΔS^θ) showed that the adsorption process of phenanthrene on SMZs is spontaneous and exothermic in nature. When the CPB loading amount of bilayer SMZ was twice as much as that of monolayer SMZ, the phenanthrene adsorption capacity for bilayer SMZ was slightly higher than that for monolayer SMZ. In a conclusion, both monolayer and bilayer SMZs are promising adsorbents for the removal of phenanthrene from water and wastewater, and monolayer SMZ is a more cost-effective adsorbent for phenanthrene removal than bilayer SMZ.

Key words: cetylpyridinium bromide-modified natural zeolites; phenanthrene; adsorption; monolayer; bilayer

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是环境中一类典型的持久性有机物污染物 (persistent organic pollutants, POPs), 因其具有极强的致畸、致癌和致突变效应, 美国国家环境保护署、联合国环境规划署和我国国家环境保护部等机构已将多种 PAHs 列入优先控制的有毒有机污染物黑名单^[1-3]. PAHs 可以通过有机物不完全燃烧、废水排放及石油泄漏等多种途径进入环境, 还可以通过食物链危害人类健康^[4]. 近年来随着工农业的迅猛发展, 我国水环境的 PAHs 污染日趋严重^[3]. 因此,

有效降低水和废水中 PAHs 的含量对我国水环境的污染防治具有重要的意义. 目前, 国内外去除水中 PAHs 的常用方法包括生物降解法、高级氧化法和吸附法等^[5-16]. 其中, 吸附法具有操作简单、效率

收稿日期: 2013-05-16; 修订日期: 2013-07-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50908142); 上海市科学技术委员会科研项目 (10230502900); 上海高校青年教师培养资助计划项目 (ZZhy12012); 上海市教委重点学科建设项目 (J50702); 长江水环境教育部重点实验室开放基金项目 (YRWEF201107)

作者简介: 李佳 (1988 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制原理与技术, E-mail: m13788938720@163.com

* 通讯联系人, E-mail: jwlin@shou.edu.cn

高、以及成本低等优点,是一种近年来备受研究人员关注的水中多环芳烃去除方法^[6~16]。

天然沸石是呈骨架状结构的铝硅酸盐晶体,容易获得且价格低廉,具备较高的阳离子交换性能^[17]。利用天然沸石的阳离子交换能力去除水中的铵、重金属阳离子和阳离子染料等阳离子污染物已经引起研究人员的广泛关注^[18, 19],而天然沸石对水中阴离子污染物和疏水性有机污染物的吸附去除能力却较差^[17]。采用溴化十六烷基吡啶(cetylpyridinium bromide, CPB)、十六烷基三甲基溴化铵(hexadecyl trimethyl ammonium bromide, HDTMA-Br)等阳离子表面活性剂对天然沸石的外表面进行改性,可以显著提高沸石对水中阴离子污染物和疏水性有机污染物的吸附能力^[20~29]。阳离子表面活性剂改性沸石(surfactant-modified zeolite, SMZ)被认为是一种可以同时去除水中阳离子污染物、阴离子污染物和疏水性有机污染物等不同类型污染物的吸附剂,预计应用前景广阔^[29]。目前,国内外的研究人员已经考察了 HDTMA-Br 改性沸石和十八烷基二甲基苄基氯化铵(stearyl dimethyl benzyl ammonium chloride, SDBAC)改性沸石对水中 PAHs 的吸附性能^[30, 31],而关于单层和双层 CPB 改性沸石去除水中多环芳烃的研究尚未见报道。为此,本研究采用不同浓度的 CPB 溶液对天然沸石进行改性,制备得到了单层和双层 CPB 改性沸石,并通过批量吸附实验考察了单层和双层 CPB 改性沸石对水中菲(以菲作为 PAHs 的代表)的去除作用,以为水和废水中多环芳烃的去除提供帮助。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

实验所用的天然沸石购自浙江省缙云县,它的粒径小于 0.075 mm, X 射线衍射分析表明该沸石含 66% 斜发沸石、19% 丝光沸石和 15% 二氧化硅(质量分数)。溴化十六烷基吡啶(CPB)购自中国国药集团化学试剂有限公司,它的活性物质含量达 99%。菲为色谱纯,纯度大于等于 97%,购自日本 Fluka 公司。甲醇为色谱纯,纯度大于等于 99%,购自美国 Fisher 公司。实验所用的 NaOH、HCl 和 KBr 等化学试剂均为分析纯,购自中国国药集团化学试剂有限公司。实验用水为超纯水。

实验所用的主要仪器为 SHA-A 水浴恒温振荡器(江苏金坛市环宇科学仪器厂)、飞鸽牌 TDL-5-A 型低速大容量离心机(上海安亭科学仪器厂)、奥立

龙 320P-01 便携式 pH 计(美国热电公司)、L2000 高效液相色谱仪(high performance liquid chromatography, HPLC, 日本日立公司)、ICS-900 离子色谱仪(美国戴安公司)、FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, 天津港东科技发展股份有限公司)、SDTQ600 同步热分析仪(美国 TA 仪器公司)等。

1.2 菲溶液的配制及测定

准确称取 10 mg 菲置于 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度线,配成 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 菲的储备液(临用前配制)。使用时,再用超纯水和甲醇稀释成不同质量浓度的菲使用液(甲醇含量均保持 1%)。采用日本日立 L2000 型 HPLC 仪分析水中菲的浓度,其中色谱柱为 C18 反相色谱柱($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$),检测器为 L-2455 型二极管阵列检测器。测定条件为:柱温为 30°C ,流动相为 100% 甲醇,流动相流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样体积为 $20 \mu\text{L}$,检测波长为 251 nm 。

1.3 CPB 改性沸石的制备和表征

准确称取 2.5 g 天然沸石置于锥形瓶中,再加入浓度为 $0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CPB 溶液 500 mL。准确称取 2.5 g 天然沸石置于锥形瓶中,再分别加入浓度为 $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CPB 溶液 30 mL。将含 CPB 溶液和天然沸石的锥形瓶置于 40°C 水浴恒温振荡器中反应 48 h,待反应停止后,离心分离,并分别采用紫外分光光度法和离子色谱法测定上清液中残留的十六烷基吡啶阳离子(CP^+)和 Br^- 浓度。收集的固体材料用超纯水反复清洗,直至用 AgNO_3 溶液检测不到液体(清洗后)中存在 Cl^- 。将清洗好的 CPB 改性沸石置于 50°C 烘箱内烘干,破碎,研磨即得到 CPB 改性沸石。采用 $0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CPB 溶液改性的沸石分别记为 SMZ1 和 SMZ2。采用天津港东科技发展股份有限公司的 FTIR-650 FTIR 仪对天然沸石、SMZ1 和 SMZ2 的红外光谱进行测定。采用美国 TA 仪器公司的 SDTQ600 同步热分析仪测定 SMZ1 和 SMZ2 的热重分析曲线,温度范围为 $50 \sim 600^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气流量为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.4 吸附实验

通过批量吸附实验考察了吸附剂投加量对 CPB 改性沸石吸附水中菲的影响。具体实验步骤为:首先配制质量浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的菲溶液,并将它的 pH 调节至 7,再分别移取 100 mL 上述菲溶液置于一系列 150 mL 锥形瓶中,再分别加入吸附剂质量浓

度为 0.05、0.10、0.15、0.20、0.30、0.40、0.50、0.75 和 1.00 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CPB 改性沸石。密封后将锥形瓶置于水浴恒温振荡器中反应 2 h (反应温度为 303 K, 振荡速度为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 待反应停止后, 将锥形瓶中的反应液转移至玻璃离心管中, 离心分离后采用 HPLC 法分析上清液中菲的浓度。

进一步通过批量吸附实验考察了溶液初始浓度、反应时间和反应温度对 CPB 改性沸石吸附水中菲的影响。实验步骤与投加量影响实验类似。吸附剂投加量浓度均为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH 均为 7。对于溶液初始浓度影响实验, 菲的初始质量浓度分别为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.6、0.8 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间为 2 h, 反应温度为 303 K。对于反应时间影响实验, 菲的初始质量浓度分别为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间分别为 10、20、30、40、50、60、120、180、240、300、360 和 480 min, 反应温度为 303 K。对于反应温度影响实验, 菲的初始质量浓度分别为 0.2、0.4 和 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间为 2 h, 反应温度分别为 293、303 和 313 K。

2 结果与讨论

2.1 CPB 改性沸石的结构表征

图 1 为天然沸石、SMZ1 和 SMZ2 的 FTIR 光谱图。从中可以看出, SMZ1 和 SMZ2 于 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现了两处明显的 C—H 键吸收峰: 2853 cm^{-1} 处和 2852 cm^{-1} 处分别出现了 SMZ1 和 SMZ2 的对称性— CH_2 伸缩振动吸收峰^[32], 2925 cm^{-1} 处和 2919 cm^{-1} 处分别出现了 SMZ1 和 SMZ2 的不对称性— CH_2 伸缩振动吸收峰^[32]。天然沸石于 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 之间则没有明显的 FTIR 吸收峰。图 1 的结果说明了当采用 CPB 溶液对天然沸石进行改性后, CPB 已经被成功地负载到了天然沸石的表面上。

沸石的孔径尺寸通常小于阳离子表面活性剂的分子大小, 因此采用阳离子表面活性剂溶液对沸石进行改性时阳离子表面活性剂仅被负载到沸石的外表面。阳离子表面活性剂主要是通过阳离子交换作用和疏水作用负载到沸石表面^[17, 22]。当溶液中阳离子表面活性剂的浓度低于临界胶团浓度 (critical micelle concentration, CMC) 时, 阳离子表面活性剂主要通过阳离子交换和静电吸引作用以单分子层形式被负载到沸石的外表面; 当溶液中阳离子表面活性剂的浓度高于 CMC 且存在足够的表面活性剂量时, 阳离子表面活性剂主要通过静电吸引作用和疏水作用以双分子层形式被负载到沸石的外表面^[17, 22]。

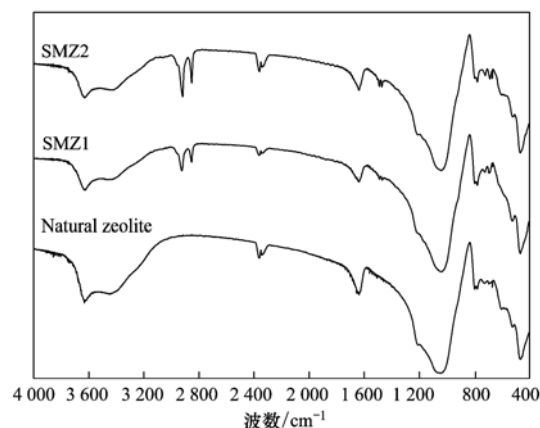


图 1 天然沸石、SMZ1 和 SMZ2 的 FTIR 光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of natural zeolite, SMZ1 and SMZ2

本实验所用溶液中 CPB 的临界胶团浓度为 $0.82 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[33]。因此, 笔者推测, 采用 $0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CPB 溶液对天然沸石改性预计可以分别制备得到单层和双层 CPB 改性沸石。为证实这种推测, 笔者进一步对比分析了天然沸石对溶液中 CP^+ 和 Br^- 的单位负载量。对于 SMZ1, 天然沸石对 CP^+ 的单位负载量为 $148 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 天然沸石对 Br^- 的单位负载量仅为 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 这证实了 SMZ1 中的 CP^+ 阳离子主要以单分子层形式被负载到天然沸石的表面上。对于 SMZ2, 天然沸石对 CP^+ 的单位负载量为 $300 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 天然沸石对 Br^- 的单位负载量为 $148 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 计算得到的二者的比值约为 2, 这证实了 SMZ2 中的 CP^+ 阳离子主要以双分子层形式被负载到天然沸石的表面上^[34]。

图 2 为 SMZ1 和 SMZ2 的热重分析曲线。从中可见, SMZ1 和 SMZ2 的重量随温度的增加而逐渐降低。SMZ1 和 SMZ2 于 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 之间的失重主要是归因于自由和物理吸附水的挥发^[20]。SMZ1 和 SMZ2 于 $200 \sim 600^\circ\text{C}$ 之间的失重主要是归因于阳离子表面活性剂的分解^[20]。SMZ1 的微商热重曲线于 112°C 、 321°C 和 394°C 处出现了明显的峰。SMZ2 的微商热重曲线于 80°C 、 112°C 、 261°C 和 393°C 出现了明显的峰。通常, 双分子层阳离子表面活性剂改性沸石的微商热重曲线会于 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 之间出现明显的峰, 这主要归因于以较弱作用力 (阳离子表面活性剂之间的疏水作用) 被固定到沸石表面上阳离子表面活性剂的分解^[20]。双分子层阳离子表面活性剂改性沸石的微商热重曲线亦会于 395°C 左右处出现明显的峰, 这主要是归因于以较强作用力 (阳离子表面活性剂与沸石之间的静电吸引作用) 被固定到沸石表面上阳离子表面活性剂的分解^[20]。对于 SMZ1 的

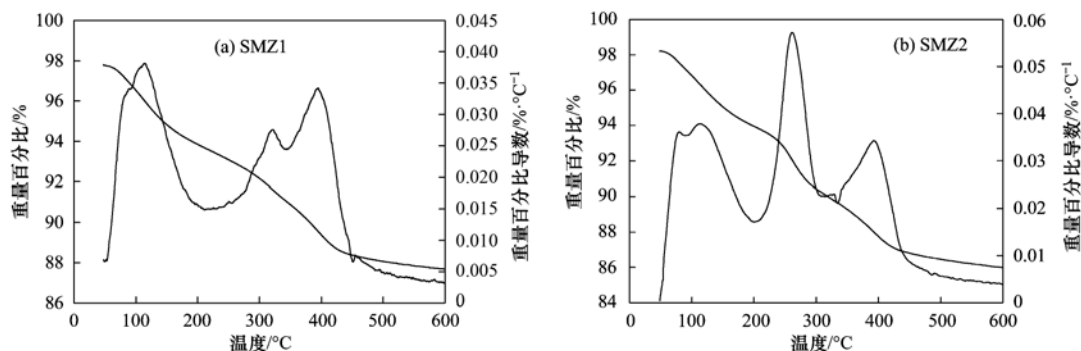


图2 SMZ1 和 SMZ2 的热重分析曲线

Fig. 2 Thermogravimetric analysis curves of SMZ1 and SMZ2

微商热重曲线, 200 ~ 300°C 之间没有出现明显的峰, 394°C 处则出现了明显的峰, 这说明 SMZ1 中阳离子表面活性剂主要通过静电吸引作用而非疏水作用被固定到沸石表面上. 这进一步证实了 SMZ1 中阳离子表面活性剂主要以单分子层形式存在. 对于 SMZ2 的微商热重曲线, 200 ~ 300°C 之间和 393°C 处均出现了明显的峰, 这说明 SMZ2 中部分阳离子表面活性剂通过静电吸引作用被固定到沸石表面上, 另一部分阳离子表面活性剂通过疏水作用被固定到沸石表面的阳离子表面活性剂单分子层上, 即 SMZ2 中存在阳离子表面活性剂双分子层.

2.2 吸附剂投加量对 CPB 改性沸石吸附水中菲的影响

图3 为吸附剂投加量对 SMZ1 (单层 CPB 改性沸石) 和 SMZ2 (双层 CPB 改性沸石) 去除水中菲的影响. 从中可以看出, SMZ1 和 SMZ2 对水中菲的去除率随吸附剂投加量的增加而增加. 这是因为当溶液中菲浓度一定时, CPB 改性沸石投加量越高, 吸附剂上可供吸附的活性位点越多, 溶液中菲分子越容易与吸附剂上的活性位点结合而被吸附, 从而 CPB 改性沸石对溶液中菲的去除率越大^[35]. SMZ1 和 SMZ2 对水中菲的单位吸附量随吸附剂投加量的增加而降低. 这是因为当溶液体积和初始浓度一定时, 随着 CPB 改性沸石投加量增加, 吸附剂上未被利用的空余活性位点增加, 从而导致 CPB 改性沸石对溶液中菲的单位吸附量下降^[35]. 从图3 中还可以看出, 相同的实验条件下, SMZ2 对水中菲去除能力略微强于 SMZ1. 这说明当双层 CPB 改性沸石的 CPB 负载量为单层 CPB 改性沸石的 CPB 负载量的 2 倍时, 前者对水中菲的吸附能力略微强于后者.

菲作为 PAHs 的代表性物质, 属于疏水性有机污染物. 对于 SMZ1, CP⁺ 阳离子以单分子层形式负

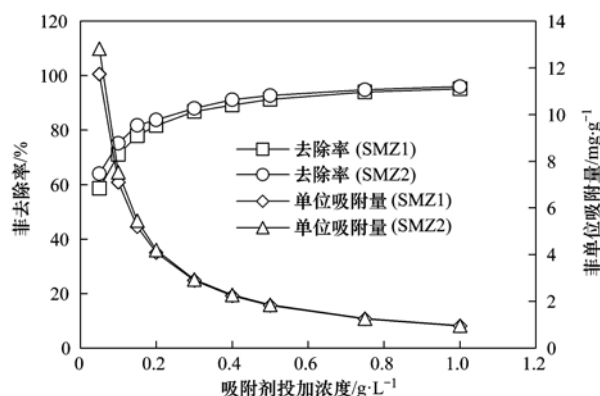


图3 投加量对 CPB 改性沸石吸附菲的影响

Fig. 3 Effects of adsorbent dosage on phenanthrene removal by CPB-modified zeolites

载于天然沸石的表面上, CP⁺ 阳离子的亲水性头端通过静电吸引作用被固定到沸石的带负电骨架 (由硅氧四面体和铝氧四面体构成) 上, CP⁺ 阳离子的疏水性尾端朝向溶液. 当负载了单分子层的 CP⁺ 阳离子后, 沸石的表面由亲水性变为疏水性. SMZ1 对水中菲去除主要依靠 SMZ1 表面的疏水性基团与疏水性分子菲之间的特殊吸引力, 即疏水作用. 对于 SMZ2, CP⁺ 阳离子以双分子层形式负载于天然沸石的表面上, 第一层 CP⁺ 阳离子的亲水性头端通过静电吸引作用被固定到沸石的带负电骨架上, 第二层 CP⁺ 阳离子的疏水性尾端通过疏水作用被固定到第一层的 CP⁺ 阳离子上, 第二层 CP⁺ 阳离子的亲水性头端朝向溶液. 当负载了双分子层 CP⁺ 阳离子后, 沸石表面的电荷由负变为正. SMZ2 吸附水中菲的主要机制是疏水性菲溶解进入沸石表面的有机相中, 即有机相分配作用.

2.3 吸附等温线

图4 为 SMZ1 和 SMZ2 对水中菲的吸附等温线. 从中可以看出, SMZ1 和 SMZ2 对水中菲的单位吸附

量随着菲的平衡质量浓度的增加而呈近直线型增加。从图 4 中还可以看出,相同的实验条件下,

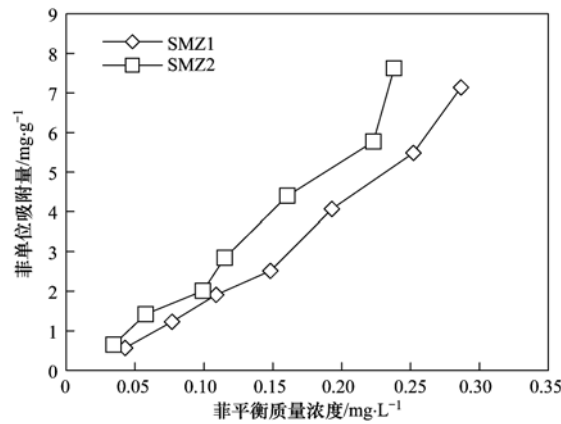


图 4 CPB 性沸石对水中菲的等温吸附线
Fig. 4 Adsorption isotherms of phenanthrene on CPB-modified zeolites

SMZ2 对水中菲的单位吸附量略微高于 SMZ1. 这说明当双层 CPB 改性沸石的 CPB 负载量为单层 CPB 改性沸石的 CPB 负载量的 2 倍时,前者对水中菲的吸附能力略微强于后者.

采用 Linear 和 Freundlich 等温吸附模型描述 SMZ1 和 SMZ2 对水中菲的吸附平衡数据. Linear 等温吸附模型可以表述为^[36]:

$$q_e = K_d \cdot c_e \tag{1}$$

式中, q_e 为吸附剂对水中菲的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_d 为分配系数 ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), 可以反映吸附剂对水中菲的吸附能力; c_e 为吸附反应后水中菲的平衡质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Freundlich 等温吸附模型可以表述为^[36]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \tag{2}$$

式中, K_F 和 $1/n$ 为 Freundlich 吸附平衡常数. Linear 和 Freundlich 模型对图 4 实验数据的拟合结果见表 1.

表 1 CPB 改性沸石对菲的等温吸附模型参数值

Table 1 Isotherm parameters for phenanthrene adsorption onto CPB-modified zeolite

吸附剂	Linear 等温吸附模型		Freundlich 等温吸附模型		
	$K_d/\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
SMZ1	21.9	0.946	33.8	1.30	0.996
SMZ2	27.8	0.947	38.0	1.20	0.985

由表 1 可以看出, Linear 和 Freundlich 等温吸附模型对图 4 实验数据的拟合相关系数较高 (R^2 0.946~0.996). 这说明 Linear 和 Freundlich 等温吸附模型可以用于描述 SMZ1 和 SMZ2 对水中菲的吸附平衡数据. K_d 值可以反映吸附剂对水中菲的吸附容量. K_d 值越大, 吸附剂对水中菲的吸附容量越大. SMZ2 的 K_d 值略微大于 SMZ1, 这说明 SMZ2 对水中菲的吸附容量略微高于 SMZ1. 根据分配理论, 线性分配系数 K_d 与吸附剂中有机碳的含量呈正比, 即 $K_d = K_{oc} \times f_{oc}$, 式中, K_d 为 Linear 等温吸附模型拟合得到的分配系数 ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), f_{oc} 为吸附剂中有机碳的质量分数 (%), K_{oc} 为用有机碳含量标化过的分配系数, 可以用来衡量吸附剂中单位质量有机碳对吸附作用的贡献率^[28]. 计算得到的 SMZ1 和 SMZ2 的 K_{oc} 分别为 $6.14 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $4.06 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$. 这说明单分子层 CPB 改性沸石中单位质量有机碳对水中菲的吸附能力远远强于双分子层 CPB 改性沸石. 这主要是因为当 CP^+ 单分子层上继续负载 CP^+ 形成双分子层后, 第一层 CP^+ 原本朝外的疏水性尾端与第二层 CP^+ 的疏水性尾端发生疏水性结合, CPB

改性沸石的疏水性表面又变成带正电的亲水性表面, 这妨碍了水中菲和 CPB 改性沸石的相互作用, 从而导致双分子层 CPB 改性沸石中的单位质量有机碳对水中菲的吸附能力明显弱于单分子层 CPB 改性沸石. 为节约成本, 单分子层 CPB 改性沸石与双分子层 CPB 改性沸石相比更适合用于水中菲的去除.

2.4 吸附动力学

图 5 为不同初始吸附质浓度条件下 SMZ1 和 SMZ2 对水中菲的吸附动力学. 从中可以看出, 不同初始吸附质浓度条件下 SMZ1 和 SMZ2 对水中菲的单位吸附量随反应时间的增加而增加直至达到吸附平衡. 从图 5 中还可以看出, SMZ1 和 SMZ2 对水中菲的单位吸附量随初始吸附质质量浓度的增加而增加.

采用准一级和准二级动力学模型描述 SMZ1 和 SMZ2 对水中菲的吸附动力学过程. 准一级和准二级动力学模型的数学表达式分别见公式 (3) 和 (4)^[36].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \tag{3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \tag{4}$$

式中, q_e 为平衡时刻吸附剂对水中菲的单位吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_t 为 t 时刻吸附剂对水中菲的单位吸附

量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 和 k_2 分别为准一级吸附速率常数 (min^{-1}) 和准二级吸附速率常数 [$\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$]. 准一级和准二级动力学模型对图 5 实验数据的拟合结果见表 2.

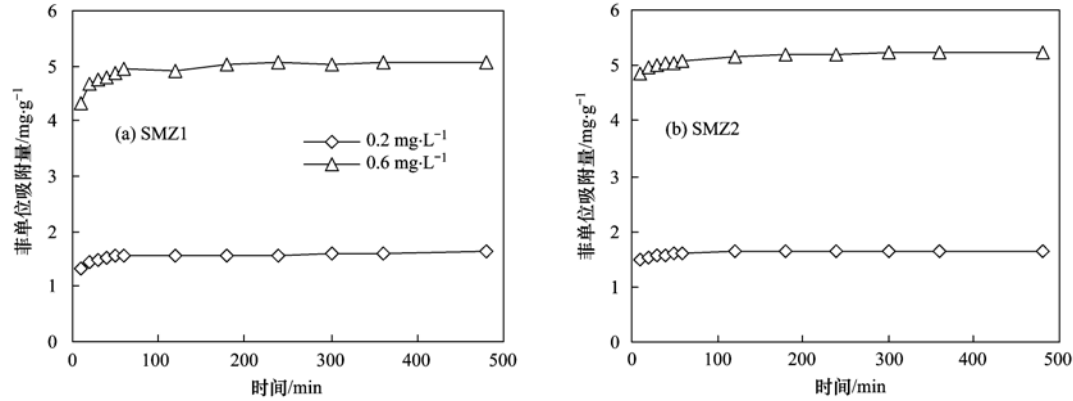


图 5 CPB 改性沸石对水中菲的吸附动力曲线
Fig. 5 Adsorption kinetics of phenanthrene on CPB-modified zeolites

表 2 CPB 改性沸石吸附菲的动力学参数

吸附剂	初始质量浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$q_{e,\text{exp}}$ / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
			k_1 / min^{-1}	$q_{e,\text{cal}}$ / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	k_2 / $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$q_{e,\text{cal}}$ / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
SMZ1	0.2	1.62	0.007 80	0.164	0.815	0.190	1.62	0.999
	0.6	5.07	0.015 3	0.520	0.984	0.093 4	5.09	0.999
SMN2	0.2	1.64	0.012 3	0.091 8	0.899	0.438	1.64	0.999
	0.6	5.23	0.011 4	0.331	0.983	0.121	5.25	0.999

由表 2 可以看出,准一级动力学模型对图 5 实验数据的拟合相关系数较低,并且由计算得到的平衡单位吸附量 $q_{e,\text{cal}}$ 远小于实验测量值 $q_{e,\text{exp}}$. 因此,准一级动力学模型不适合用于描述 CPB 改性沸石对水中菲的吸附动力学过程. 准二级动力学模型对图 5 实验数据的拟合相关系数很高,达到 0.999 以上,并且由计算得到的平衡单位吸附量 $q_{e,\text{cal}}$ 与实验测量值 $q_{e,\text{exp}}$

一致. 因此,准二级动力学模型可以很好地描述 CPB 改性沸石对水中菲的吸附动力学过程.

2.5 吸附热力学参数

图 6 为反应温度对 SMZ1 和 SMZ2 吸附水中菲的影响. 从中可以看出,不同初始吸附质质量浓度条件下 SMZ1 和 SMZ2 对水中菲的单位吸附量随反应温度的升高而降低. 这说明反应温度越高越不利

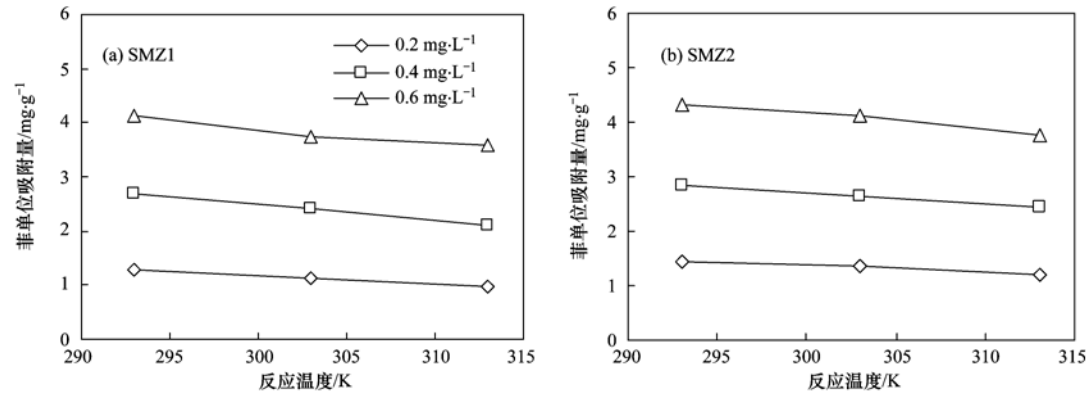


图 6 温度对 CPB 改性沸石吸附水中菲的影响
Fig. 6 Effects of temperature on phenanthrene adsorption onto CPB-modified zeolites

于 CPB 改性沸石对水中菲的吸附.

热力学参数包括吉布斯自由能变 ΔG^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、焓变 ΔH^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和熵变 ΔS^0 [$\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$] 等, 它们的计算公式为^[36~38]:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K$$

(5)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

(6)

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

(7)

式中, K 为平衡吸附分配系数 ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$), $K = q_e/c_e$; 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 (K). 根据公式 (5) ~ (7) 计算得到 CPB 改性沸石吸附水中菲的热力学参数值, 结果见表 3.

表 3 CPB 改性沸石吸附菲的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for phenanthrene adsorption onto CPB-modified zeolites

吸附剂	初始质量浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	ΔH^0 / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^0 / $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	$\Delta G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
				293 K	303 K	313 K
SMZ1	0.2	-23.5	0.972	-23.8	-23.9	-23.8
	0.4	-22.8	4.60	-24.1	-24.3	-24.2
	0.6	-15.2	31.1	-24.4	-24.5	-25.0
SMZ2	0.2	-19.7	17.2	-24.6	-25.0	-25.0
	0.4	-16.0	29.2	-24.6	-24.9	-25.2
	0.6	-16.7	27.8	-24.8	-25.2	-25.3

由表 3 可以看出, 不同初始吸附质质量浓度条件下 SMZ1 和 SMZ2 对菲的吸附焓变 ΔH^0 值均小于 0, 说明该吸附过程为放热反应. 不同初始吸附质质量浓度和温度条件下吉布斯自由能变 ΔG^0 值均小于 0, 说明该吸附过程是自发的. 熵变 ΔS^0 值均大于 0, 说明菲吸附到 CPB 改性沸石上后增加了固-液界面的无序度. 一般情况下, 可以由 ΔG^0 值判别吸附过程的性质. 当 ΔG^0 值位于 0 和 $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内时, 吸附过程属于物理吸附; 当 ΔG^0 值位于 $-80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时, 吸附过程属于化学吸附^[37]. 根据本文确定的 ΔG^0 值可以确定单层和双层 CPB 改性沸石对水中菲的吸附过程主要是物理吸附.

3 结论

(1) CPB 改性沸石对水中菲的去除率随吸附剂投加量的增加而增加, 而 CPB 改性沸石对水中菲的单位吸附量随吸附剂投加量的增加而降低.

(2) CPB 改性沸石对水中菲的吸附动力学过程满足准二级动力学模型. CPB 改性沸石对水中菲的吸附平衡数据可以采用线性模型和 Freundlich 模型加以描述. CPB 改性沸石对水中菲的吸附过程是一个自发和放热的过程.

(3) 单层 CPB 改性沸石吸附水中菲的机制主要是疏水作用, 双层 CPB 改性沸石吸附水中菲的机制主要是有机相分配作用.

(4) 当双层 CPB 改性沸石的 CPB 负载量为单层 CPB 改性沸石的 CPB 负载量的 2 倍时, 前者对水中菲的吸附能力略微强于后者.

(5) 双层和单层 CPB 改性沸石均可以用于水中菲的去除; 为节约成本, 单层 CPB 改性沸石与双层 CPB 改性沸石相比更适合用于水中菲的去除.

参考文献:

[1] Krupadam R J, Khan M S, Wate S R. Removal of probable human carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated water using molecularly imprinted polymer [J]. Water Research, 2010, **44**(3): 681-688.

[2] Niu J F, Dai Y R, Guo H Y, et al. Adsorption and transformation of PAHs from water by a laccase-loading spider-type reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **248-249**: 254-260.

[3] 韩进, 孔火良, 龚帅帅, 等. 成型表面改性生物质环境材料制备及其吸附水中多环芳烃的研究 [J]. 材料导报, 2011, **25**(20): 32-36.

[4] Cheema S A, Khan M I, Tang X J, et al. Enhancement of phenanthrene and pyrene degradation in rhizosphere of tall fescue (*Festuca arundinacea*) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **166**(2-3): 1226-1231.

[5] Nesterenko M A, Kirzhner F, Zimmels Y, et al. *Eichhornia crassipes* capability to remove naphthalene from wastewater in the absence of bacteria [J]. Chemosphere, 2012, **87**(10): 1186-1191.

[6] Zeledón-Toruño Z C, Lao-Luque C, De las Heras F X C, et al. Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite) [J]. Chemosphere, 2007, **67**(3): 505-512.

[7] Nkansah M A, Christy A A, Barth T, et al. The use of lightweight expanded clay aggregate (LECA) as sorbent for PAHs removal from water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **217-218**: 360-365.

[8] Apul O G, Wang Q L, Zhou Y, et al. Adsorption of aromatic organic contaminants by graphene nanosheets: Comparison with carbon nanotubes and activated carbon [J]. Water Research, 2013, **47**(4): 1648-1654.

- [9] Cabal B, Ania C O, Parra J B, *et al.* Kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon: comparison between aqueous and organic media [J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(4): 433-438.
- [10] Olivella M À, Jové P, Bianchi A, *et al.* An integrated approach to understanding the sorption mechanism of phenanthrene by cork [J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(6): 1939-1944.
- [11] Crisafulli R, Milhorne M A L, Cavalcante R M, *et al.* Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(10): 4515-4519.
- [12] 李涛, 吴平霄, 陈秋强. 蒙脱石/DOM 复合体对菲的吸附 [J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(2): 383-389.
- [13] Pérez-Gregorio M R, García-Falcón M S, Martínez-Carballo E, *et al.* Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic solvents by ashes wastes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **178**(1-3): 273-281.
- [14] Li Y G, Chen B L, Zhu L Z. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by modified pine bark [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(19): 7307-7313.
- [15] Vidal C B, Barros A L, Moura C P, *et al.* Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **357**(2): 466-473.
- [16] Chen B L, Yuan M X, Liu H. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **188**(1-3): 436-442.
- [17] Wang S B, Peng Y L. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**(1): 11-24.
- [18] Hernández-Montoya V, Pérez-Cruz M A, Mendoza-Castillo D I, *et al.* Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, **116**: 213-221.
- [19] Widiastuti N, Wu H W, Ang H M, *et al.* Removal of ammonium from greywater using natural zeolite [J]. *Desalination*, 2011, **277**(1-3): 15-23.
- [20] Guan H D, Bestland E, Zhu C Y, *et al.* Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **183**(1-3): 616-621.
- [21] Zeng Y B, Woo H, Lee G, *et al.* Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite [J]. *Desalination*, 2010, **257**(1-3): 102-109.
- [22] Chutia P, Kato S, Kojima T, *et al.* Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**(1): 204-211.
- [23] Xie J, Meng W N, Wu D Y, *et al.* Removal of organic pollutants by surfactant modified zeolite: Comparison between ionizable phenolic compounds and non-ionizable organic compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **231-232**: 57-63.
- [24] Krajišnik D, Daković A, Milojević M, *et al.* Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, **83**(1): 165-172.
- [25] Simpson J A, Bowman R S. Nonequilibrium sorption and transport of volatile petroleum hydrocarbons in surfactant-modified zeolite [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2009, **108**(1-2): 1-11.
- [26] Kuleyin A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **144**(1-2): 307-315.
- [27] Lei C, Hu Y Y, He M Z. Adsorption characteristics of triclosan from aqueous solution onto cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **219**: 361-370.
- [28] 何敏祯, 胡勇有, 雷超, 等. HDTMA 改性沸石对三氯生的吸附特性研究 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(1): 20-29.
- [29] Seifi L, Torabian A, Kazemian H, *et al.* Kinetic Study of BTEX removal using granulated surfactant-modified natural zeolites nanoparticles [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011, **219**(1-4): 443-457.
- [30] 沈红. 有机改性沸石对水中多环芳烃的吸附性能研究 [J]. *科技通报*, 2012, **28**(6): 8-10.
- [31] Lemić J, Tomašević-Čanović M, Adamović M, *et al.* Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, **105**(3): 317-323.
- [32] Rožić M, Ivanec Šipušić D, Sekovanić L, *et al.* Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **331**(2): 295-301.
- [33] Kumar B, Tikariha D, Ghosh K K, *et al.* Effect of short chain length alcohols on micellization behavior of cationic gemini and monomeric surfactants [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2012, **172**: 81-87.
- [34] Li Z H, Hong H L. Retardation of chromate through packed columns of surfactant-modified zeolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**(2-3): 1487-1493.
- [35] 张继义, 王龙, 李金涛, 等. 小麦秸秆生物炭质吸附剂对硝基苯的吸附性能 [J]. *环境工程学报*, 2013, **7**(1): 226-230.
- [36] Yang G P, Ding H Y, Cao X Y, *et al.* Sorption behavior of nonylphenol on marine sediments: Effect of temperature, medium, sediment organic carbon and surfactant [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, **62**(11): 2362-2369.
- [37] 任晓东, 熊振湖. 磁性多壁碳纳米管对水中三种硝基咪唑类药物的吸附行为 [J]. *化学学报*, 2013, **71**(4): 625-633.
- [38] 张晓蕾, 薛文平, 徐恒振, 等. 近海沉积物对粪固醇的等温吸附和热力学研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(10): 3547-3553.

CONTENTS

Form of the Particulate Matter Ambient Air Standards in China	WANG Shuai, DING Jun-nan, WANG Rui-bin, <i>et al.</i> (401)
Seasonal Variation of Carcinogenic Heavy Metals in PM _{2.5} and Source Analysis in Beijing	TAO Jun, ZHANG Ren-jian, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (411)
Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} and PM ₁₀ Pollution Status and the Correlation of Particulate Matters and Meteorological Factors During Winter and Spring in Beijing	ZHAO Chen-xi, WANG Yun-qi, WANG Yu-jie, <i>et al.</i> (418)
Inversion and Spatial-Temporal Distribution Analysis on PM _{5.0} Inhalable Particulate in Beijing	WANG Yan-hui, XIAO Yao (428)
Characterization of Ultrafine Particle Size Distribution in the Urban Atmosphere of Hangzhou in Spring	XIE Xiao-fang, SUN Zai, YANG Wen-jun (436)
Size Distributions of Aerosol During the Spring Festival in Nanjing	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (442)
Size Distributions of Organic Carbon and Elemental Carbon in Nanjing Aerosol Particles	WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (451)
Characterization of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ in Xinzhou City	SHI Mei-xian, PENG Lin, LIU Xiao-feng, <i>et al.</i> (458)
Seasonal Variation of Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Atmosphere of an Industrial Area, Guangzhou	QING Xian, SU Yuan, SU Qing, <i>et al.</i> (464)
Hazard Evaluation Modeling of Particulate Matters Emitted by Coal-Fired Boilers and Case Analysis	SHI Yan-ting, DU Qian, GAO Jian-min, <i>et al.</i> (470)
Chemical Characteristics of Precipitation in South China Sea	XIAO Hong-wei, LONG Ai-min, XIE Lu-hua, <i>et al.</i> (475)
Analysis of Acid Rain Characteristics of Lin'an Regional Background Station Using Long-term Observation Data	LI Zheng-quan, MA Hao, MAO Yu-ding, <i>et al.</i> (481)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition in Beijing Urban Area	HE Cheng-wu, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (490)
Studies of Ozone Formation Potentials for Benzene and Ethylbenzene Using a Smog Chamber and Model Simulation	JIA Long, XU Yong-fu (495)
Characteristics of Fly Ash Particles Deposition in the Snowpack of Laohugou Glacier No. 12 in Western Qilian Mountains, China	DONG Zhi-wen, QIN Da-he, QIN Xiang, <i>et al.</i> (504)
Odor Emission Rate of Municipal Solid Waste from Landfill Working Area	QIANG Ning, WANG Hong-yu, ZHAO Ai-hua, <i>et al.</i> (513)
Gaseous Phenol Removal in a Bio-Trickling Filter	HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> (520)
Particulate Distribution Characteristics of Chinese Phrase V Diesel Engine Based on Butanol-Diesel Blends	LOU Di-ming, XU Ning, FAN Wen-jia, <i>et al.</i> (526)
Effects of Turning Frequency on Emission of Greenhouse Gas and Ammonia During Swine Manure Windrow Composting	ZHAO Chen-yang, LI Hong-mei, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (533)
Oxidation of Mercury by CuBr ₂ Decomposition Under Controlled-Release Membrane Catalysis Condition	HU Lin-gang, QU Zan, YAN Nai-qiang, <i>et al.</i> (541)
Distributions and Influencing Factors of Total Dissolved Inorganic Antimony in the Coastal Area of Zhejiang and Fujian	ZHANG Xu-zhou, REN Jing-ling, LIU Zong-guang, <i>et al.</i> (547)
Calculation of Allowable Pollution Loads for Lake and Reservoir Based on Bi-direction Algorithm and Its Case Study	JIA Hai-feng, GUO Yu (555)
Risk Assessment of Quaternary Groundwater Contamination in Beijing Plain	GUO Gao-xuan, LI Yu, XU Liang, <i>et al.</i> (562)
Mixing Behavior of Nutrients in Different Seasons at Liaohe Estuary	ZHANG Jin-hua, YU Li-xia, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (569)
Distribution of Nitrogen in the Sediment of Taige South River Estuary	MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (577)
Selection and Purification Potential Evaluation of Woody Plant in Vertical Flow Constructed Wetlands in the Subtropical Area	CHEN Yong-hua, WU Xiao-fu, HAO Jun, <i>et al.</i> (585)
Correlation of Substrate Structure and Hydraulic Characteristics in Subsurface Flow Constructed Wetlands	BAI Shao-yuan, SONG Zhi-xin, DING Yan-li, <i>et al.</i> (592)
Impacts of <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms Stress on the Growth Characteristics, Microcystins and Nutrients Release of <i>Microcystis aeruginosa</i>	ZHOU Qing, HAN Shi-qun, YAN Shao-hua, <i>et al.</i> (597)
Effects of Different Pre-oxidants on DBPs Formation Potential by Chlorination and Chloramination of Yangtze River Raw Water	TIAN Fu-xiang, XU Bin, RONG Rong, <i>et al.</i> (605)
Adsorption of Phenanthrene from Aqueous Solution on Cetylpyridinium Bromide (CPB)-Modified Zeolite	LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (611)
Characteristics and Selectivity of Photocatalytic-Degradation of Tetracycline Hydrochloride	SONG Chen-yi, YIN Da-qiang (619)
Characterization of Biocatalysed Sulfate Reduction in a Cathode of Microbial Electrolysis System	FU Shi-yu, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (626)
Characteristics of Dissolved Organic Matter in A/DAT-IAT System for Municipal Wastewater Treatment Based on Ecological Safety	YANG Sai, ZHOU Qi-xing, HUA Tao (633)
Membrane Surface Fouling Properties in MBRs for High-Salinity Wastewater Treatment	LI Bin, WANG Zhi-wei, AN Ying, <i>et al.</i> (643)
Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Ozone-biological Aerated Filter	LIU Ming-guo, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (651)
Treatment of Pectin Wastewater by Anaerobic Biological Process	CHEN Bing-bing, YANG Chun-ping, LI Xiang, <i>et al.</i> (657)
Sorption Mechanism of Ofloxacin by Carbon Nanotubes	ZHAO Xing-xing, YU Shui-li, WANG Zhe (663)
Biosorption Characteristics of Cu ²⁺ by Spent Substrate of <i>Pleurotus</i> Oyster	HU Xiao-jing, ZANG Ting-ting, GU Hai-dong, <i>et al.</i> (669)
Adsorption Dynamics and Breakthrough Characteristics Based on the Fluidization Condition	WANG Jun, WANG Yao, HUANG Xing, <i>et al.</i> (678)
Characteristics of Speciation and Evaluation of Ecological Risk of Heavy Metals in Sewage Sludge of Guangzhou	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, CAI Da-chuan, <i>et al.</i> (684)
Spatial Distribution and Accumulation of Heavy Metal in Arable Land Soil of China	ZHANG Xiao-min, ZHANG Xiu-ying, ZHONG Tai-yang, <i>et al.</i> (692)
Pollution Patterns and Health Risk Assessment for Polychlorinated Biphenyls in Soils from a Capacitor Storage Site	ZHOU Ling-li, WU Guang-long, XUE Nan-dong, <i>et al.</i> (704)
Occurrence and Spatial Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Shenzhen, China	ZHANG Di, CAO Shan-ping, SUN Jian-lin, <i>et al.</i> (711)
Risk Assessment and Countermeasures of Heavy Metals Pollution in Wanquan Segment of Yanghe River	TAN Bing, WANG Tie-yu, ZHU Zhao-yun, <i>et al.</i> (719)
Effects of Group Matching Curing Agent on Exchangeable Pb, Cd, Zn Contents in the Potted Soils and their Accumulation in Rice Plants	ZENG Hui, ZHOU Hang, QIU Qiong-yao, <i>et al.</i> (727)
Impact of Compound Chelants on Removal of Heavy Metals and Characteristics of Morphologic Change in Soil from Heavy Metals Contaminated Sites	YIN Xue, CHEN Jia-jun, LÜ Ce (733)
Characterization of Manganese Oxidation by <i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1	ZHOU Na-na, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (740)
Effects of the Ratio of NO ₃ ⁻ -N to NO ₂ ⁻ -N on the Removal of Sulfide and Nitrogen by Mixed Culture and Pure Culture	CHEN Zi-ai, CHEN Hui-juan, WEI Ben-ping, <i>et al.</i> (746)
Carbon Metabolic Characteristics of Airborne Microbes in Hangzhou	GONG Chan-juan, XU Jing, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i> (753)
Study on the Backward Extraction of Cellulase in Rhammopolipid Reverse Micelles	ZHAO Yan-ge, YUAN Xing-zhong, HUANG Hua-jun, <i>et al.</i> (759)
Inner- and Inter-Species Differences of Mercury Concentration in Common Fishes from the Yellow Sea	ZHU Ai-jia, XU Zhan-zhou, LIU Gui-ze, <i>et al.</i> (764)
Study on the Effect of Enzymatic Activity and Acute Toxicity of Three PAEs on <i>Eisenia foetida</i>	WANG Yan, MA Ze-min, WU Shi-jin (770)
Environmental Safety Assessment on the New Super Absorbent Polymers Applied into a Soil-Chinese Cabbage System	LI Xi, HE Ji-zheng, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (780)
Study on Dynamics of Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide Emission Fluxes from <i>Suaeda salsa</i> Marsh in the Yellow River Estuary	LI Xin-hua, GUO Hong-hai, YANG Li-ping, <i>et al.</i> (786)
Key Microbial Processes in Nitrous Oxide Emissions of Agricultural Soil and Mitigation Strategies	ZHU Yong-guan, WANG Xiao-hui, YANG Xiao-ru, <i>et al.</i> (792)

《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)

2014年2月15日 35卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 2 Feb. 15, 2014

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