

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 PM₁₀ 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,张泽锋,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,姜琳娟 (451)

忻州市环境空气 PM₁₀ 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,叶杞宏,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,万合锋 (533)

CuBr₂ 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,刘国锋 (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,潘佳翎 (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)

Pseudomonas 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 龚婵娟,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羧基硫排放动态研究 李新华,郭洪海,杨丽萍,朱振林,孙晓青 (786)

农田土壤 N₂O 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)

平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能

胡晓婧¹, 藏婷婷¹, 顾海东¹, 金羽^{1,2}, 曲娟娟^{1*}

(1. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 针对重金属污染和农业固体废弃物资源化问题, 利用平菇菌糠作为吸附剂对废水中 Cu^{2+} 吸附性能进行研究. 通过单因素实验测定 pH、吸附时间、温度、 Cu^{2+} 初始浓度对吸附效果的影响; 利用扫描电镜-能谱、红外光谱和 X 射线衍射对其吸附机制进行了初步探究. 结果表明, 菌糠浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6, 吸附时间为 120 min, 吸附温度为 30°C , 铜离子初始浓度为 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 吸附率可达到 74.46%, 吸附容量为 $0.7446 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 实验数据较好地吻合 Langmuir 吸附等温模型, 其相关系数为 0.9949, 表明吸附过程主要为单层化学吸附. 扫描电镜-能谱、红外光谱和 X 射线衍射分析显示, 平菇菌糠吸附 Cu^{2+} 过程主要为物理吸附和化学吸附, 包括静电吸附、络合和配位等反应, 其中起主要作用的基团为 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}$ 等.

关键词: 生物吸附; 平菇菌糠; Cu^{2+} ; 吸附等温模型; 吸附机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)02-0669-09

Biosorption Characteristics of Cu^{2+} by Spent Substrate of Pleurotus Oyster

HU Xiao-jing¹, ZANG Ting-ting¹, GU Hai-dong¹, JIN Yu^{1,2}, QU Juan-juan¹

(1. College of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: To solve the problems of heavy metal pollution and agricultural wastes reclamation, spent substrate of pleurotus oyster was used as adsorbents to remove Cu^{2+} from aqueous solution. The effects of pH value, adsorption time, temperature and initial Cu^{2+} concentration on the adsorption behavior were determined by single factor experiments. The mechanisms were preliminarily investigated by SEM-EDX, FTIR and XRD analysis. The results of single factor experiments showed that the adsorption rate and capacity reached 74.46% and $0.7446 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively at an adsorbent concentration of $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, a pH of 6, an adsorption time of 120 min, an adsorption temperature of 30°C and an initial Cu^{2+} concentration of $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The experimental data fitted well with Langmuir isotherm models and R^2 reached 0.9949, indicating the adsorption was a monolayer chemisorption. SEM-EDX, FTIR and XRD analysis indicated that the adsorption process mainly depended on the physical and chemical adsorption onto the substrate surface through electrostatic attraction, complexation and coordination reaction. The $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ and $-\text{NH}$ were the functioning groups for Cu^{2+} adsorption.

Key words: biosorption; spent substrate of pleurotus oyster; copper ion; adsorption isotherm models; adsorption mechanism

随着我国工业化进程的加快,采矿、冶炼、金属加工、电镀、电子等工业废水大量产生,影响生态环境危害人体健康. 铜离子是工业废水中普遍存在的重金属污染源,以单质或各种矿物形式存在. 除了采矿,热交换以及其他工业用途都可以把铜排入水体中. 铜是人体必需微量元素之一,对于造血、细胞生长、某些酶的活性及内分泌腺功能均有重要作用. 但体内过多的铜会引起贫血、肝脏病理性改变及神经系统损伤,导致肾衰、肝硬化、老年痴呆和帕金森病等^[1,2]. 在我国,含铜废水必需经过处理至少达到污水排放三级标准^[3]时才能排放. 目前,处理含 Cu^{2+} 废水的传统方法主要有化学沉淀、离子交换、反渗透、氧化还原、活性炭吸附等,这些方法在处理低浓度重金属废水时具有费用高、能耗大、操作繁琐、易造成二次污染,不适于低浓度含铜废水的处理^[4,5].

生物吸附法就是利用某些生物体本身的化学结

构及成分特性来吸附溶于水中的金属离子,再通过固液两相分离来去除水溶液中金属离子的方法^[6]. 生物吸附法具有低成本、高效率、无污染、可回收再利用等优势,尤其适用于 $1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 重金属废水的处理^[7]. 近年来,利用农业和食品工业废弃物,如橘皮、木屑、稻壳、废弃菌体等作为生物吸附剂,去除废水重金属的研究备受关注^[8~10].

中国是食用菌生产大国,2012年全国食用菌生产总量约为3100万吨,菌糠总量约为800万吨,其中黑龙江省在2010年就已成为国内食用菌产量最高的地区,每年会产生大量的菌糠废弃物. 菌糠除少数用于还田和栽培基质外,绝大多数被废弃或就地燃烧,既浪费了资源又污染了环境^[11]. 食用菌菌糠

收稿日期: 2013-05-28; 修订日期: 2013-09-28

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(2010467038)

作者简介: 胡晓婧(1988~),女,硕士,主要研究方向为重金属废水处理, E-mail: hxj4050@163.com

* 通讯联系人, E-mail: juanjuanqu@126.com

主要成分为纤维素、半纤维素、木质素、菌丝体及经菌丝体生物转化过程中产生的糖类、有机酸和生物活性物质,其表面丰富的羟基、羰基、羧基、酰胺基、磷酸基等可以螯合废水中的金属阳离子. 国内外已有大量关于农业废弃物或菌丝体吸附重金属离子的报道,且吸附效果明显^[12-14]. 但大多数报道中的铜离子浓度在每升几十毫克到几百毫克之间,10 mg·L⁻¹以下的情况鲜有报道. 本研究以平菇菌糠废料制成吸附剂,探讨菌糠对低浓度废水中铜离子的吸附特性,利用扫描电镜-能谱、傅里叶红外光谱和 X 射线衍射对其吸附机制进行初步分析.

1 材料与方法

1.1 吸附剂及铜溶液的制备

平菇菌糠废料来自哈尔滨香坊木材食用菌厂,将平菇菌糠在 80℃ 烘干至恒重,粉碎,过 40 目筛,经高压蒸汽灭菌,置于干燥环境下备用.

铜标准曲线的配制:将铜标准溶液分别配制成浓度为 1、2、3、4 和 5 mg·L⁻¹ 的铜溶液,用原子吸收分光光度计(日本岛津)测定后绘制标准曲线,利用该标准曲线校正仪器误差(其中该仪器的检测线为 ≤0.005 μg·mL⁻¹,精密密度为 ≤1%).

铜离子储备液:准确称取 0.3775 g Cu(NO₃)₂·3H₂O,用去离子水定容于 100 mL 容量瓶中,配制成 1 g·L⁻¹ 铜溶液母液,使用时用去离子水稀释到所需浓度.

1.2 吸附实验

取一定量菌糠吸附剂,加入装有稀释到一定浓度、体积为 100 mL 铜溶液的锥形瓶中,于 150 r·min⁻¹、30℃ 恒温摇床中振荡吸附. 吸附完成后过滤取滤液,用原子吸收分光光度计测定滤液中剩余铜离子浓度(铜离子平衡浓度),每组实验重复 3 次,数据取 3 次结果的平均值,另设对照.

吸附率(R)和吸附容量(Q)的计算公式:

$$R = \frac{(c_j - c_e)}{c_j} \times 100\%$$

$$Q = \frac{(c - c_e)V}{m}$$

式中, c_j 表示铜离子初始浓度,mg·L⁻¹; c_e 表示铜离子平衡浓度,mg·L⁻¹; V 表示吸附时所用铜离子溶液的体积(本研究统一用 100 mL); m 表示菌糠投加量,g.

1.3 吸附等温模型

在菌糠投加量为 10 g·L⁻¹,溶液 pH 为 6, 吸附

时间为 120 min,温度为 30℃,摇床转速为 150 r·min⁻¹ 条件下,调节铜离子初始浓度分别为 2、4、6、8、10、12 mg·L⁻¹,测定吸附平衡时滤液中的 Cu²⁺ 浓度 c_e .

1.4 吸附机制研究

SEM-EDX:取适量吸附前后的平菇菌糠 60℃ 下烘干,粘到碳导电介质板上镀金,置于扫描电镜(美国 FEI,QUANTA200 型)下室温扫描,观察样品形貌、照相,并用能谱仪观察分析样品表面元素.

FTIR:取吸附前后的菌糠在 60℃ 下烘干并研磨成粉末状,分别与 KBr 混匀(比例约为 1:100),在玛瑙研钵中仔细研磨,放入压片机内压片,采用傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker, ALPHA-T)分析.

XRD:取吸附 Cu²⁺ 前后的菌糠在 60℃ 下烘干,采用 XRD 仪(日本理学,D/max2200 型)分析. 操作条件为:Cu K α 辐射源,2 θ 扫描区间 5°~80°,扫描速率 4°·min⁻¹,步距 0.02°,波长 0.154 nm,电压 40 kV,电流 30 mA.

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 对吸附的影响

铜离子属于硬金属离子,其特征是离子半径小、极化性低且所带正电荷量高,易与硬配体(如 H₂O、OH⁻、Cl⁻、PO₄³⁻、NH₃ 和 ROH) 配位优先形成离子键. 由图 1(a)可知,在溶液初始 pH 为 2 时,菌糠吸附率很低,只有 50.53%,可能由于低 pH 时,溶液中大量 H⁺ 与 Cu²⁺ 竞争吸附剂表面的吸附位点,降低了吸附率. 在初始 pH 3~6 之间,吸附率逐渐缓慢上升,初始 pH 为 6 时,吸附率达到最大,为 74.42%,而 10 mg·L⁻¹ 铜溶液的原始 pH 值为 6,故实验中无需再进行 pH 值的调节. 但当初始 pH 值过大时,部分 Cu²⁺ 会以 Cu(OH)⁺、Cu(OH)₂ 的沉淀形式存在,从而影响了菌糠对 Cu²⁺ 的吸附效果. 张芝利等^[15]以菌糠为吸附剂对铜离子进行吸附,在初始 pH 为 5 时吸附率可达 75% 左右,但其对 pH 要求较严格,pH 3~7 间吸附率波动较大,而本实验中 pH 为 3 时的吸附率就已达到最大吸附率的 93.3%,说明平菇菌糠对铜离子的吸附 pH 值的适合范围较广.

2.2 吸附时间对吸附的影响

由图 1(b)可见,菌糠对 Cu²⁺ 的吸附率随着吸附时间的增加而增大,0~30 min 内吸附率增加较快,30~120 min 内吸附率缓慢增加,120 min 后吸附率略有下降. 可能是由于开始时溶液中 Cu²⁺ 浓度

高于菌糠表面铜离子的浓度,菌糠表面空白吸附位点较多,故铜离子可与其表面的吸附位点快速结合;随着吸附的进行, Cu^{2+} 逐渐进入菌糠孔隙中, Cu^{2+} 在孔隙中的传质速度逐渐减慢,固液两相中铜离子浓度梯度也逐渐减小,故吸附率随时间缓慢增加直至平衡;随着吸附时间的增加和持续的振荡,可能会出现轻微的解吸现象,但吸附率基本不变. 如图 1 (b) 在 120 min 时吸附率达到最大为 74.46%, 故 120 min 为吸附平衡时间.

2.3 吸附温度对吸附的影响

温度是影响吸附反应过程的重要环境因素之一. 如图 1(c), 菌糠对 Cu^{2+} 的吸附率随温度的升高而增大, 在温度 30℃ 达到最大为 74.22%. 这是因为在较高的温度下, 菌糠上一些吸附位点被活化, 且温度的提高有利于粒内传质或化学吸附的发生^[16]. 温度的升高有利于吸附表明该生物吸附是一个吸热反应过程^[17], 温度升高平衡向吸热的方向移动. 但是在实际生产中, 温度越高, 能耗越大, 且就黑龙江地区温度情

况, 选 30℃ 为最佳吸附温度.

2.4 初始浓度对吸附的影响

在溶液体积和投加量不变的情况下, 溶液初始浓度也是影响吸附率的重要因素之一. 如图 1(d) 所示, 随着 Cu^{2+} 浓度的增加, 菌糠吸附率逐渐增大, 当浓度为 $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大值为 74.16%, 之后吸附率开始下降. 一般认为, 重金属离子的吸附过程与重金属离子浓度和吸附剂投加量的比值有关. 在一定范围内, 重金属离子浓度与吸附剂投加量的比值越大, 吸附率就越大, 直到达到饱和, 如继续增加重金属离子浓度, 表面位点被充分占满的吸附剂已不能再吸附过多重金属离子, 故吸附率逐渐下降^[18]. 因此, 根据实验结果选择 Cu^{2+} 的浓度为 $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 郭学益等^[19] 报道利用改性柿子为吸附剂吸附铜离子, 当铜离子初始浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 吸附率可达 90%, 而本实验中铜离子初始浓度仅为 $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 且未经改性, 故吸附容量也相应降低, 但已基本达到国家污水排放三级标准的要求.

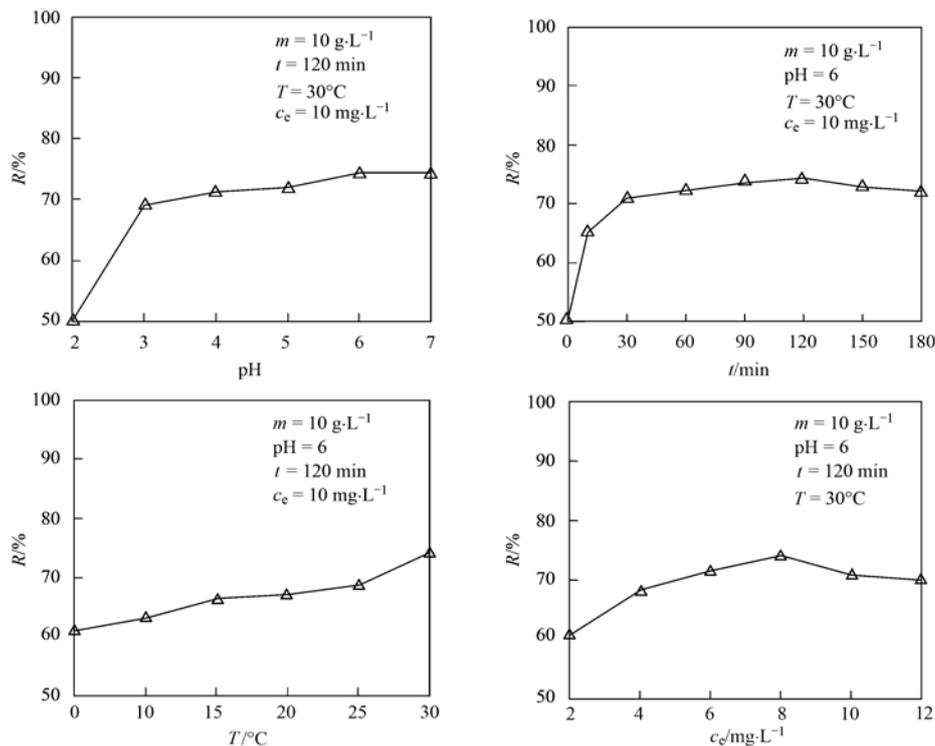


图 1 单因素对 Cu^{2+} 吸附效果的影响

Fig. 1 Single factor experiment of Cu^{2+} biosorption

2.5 吸附等温模型

将吸附平衡所得数据分别用 Langmuir 方程和 Freundlich 进行拟合, 吸附模型线性表达式如下.

$$\text{Langmuir: } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} b c_e}$$

$$\text{Freundlich: } \ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln c_e$$

式中, q_e 为铜离子平衡吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_{\max} 为理论饱和吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$; c_e 为吸附平衡时溶液中铜离子浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; b 为 Langmuir 方程吸附平衡常数, $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$; k 、 n 均为 Freundlich 经验常数.

由图 2 和图 3 的吸附等温线可见,平菇菌糠对铜离子吸附容量 q_e 与平衡浓度 c_e 的双倒数和平菇菌糠对铜离子吸附容量 q_e 与平衡浓度 c_e 的双对数均具有线性关系,且拟合结果都很好. Langmuir 方程是假设吸附剂表面均匀,各处的吸附能相同;吸附是单分子层的,当吸附剂表面的吸附质饱和时,其吸附量达到最大值;在吸附剂表面上吸附的吸附质之间没有相互作用;达到动态平衡时,吸附和脱附的速度一样. 而 Freundlich 吸附模型适用于对中等浓度范围内的吸附现象的描述,对于过低或过高浓度吸附质则不符合实际吸附现象^[20]. Chia 等^[21]也报道,血红栓菌、鲁氏毛霉等吸附水溶液中镉离子的吸附等温线更符合 Langmuir 方程,其吸附过程主要为吸附剂表面单层的化学吸附. 从图 2 和图 3 中也可以看出用 Langmuir 方程拟合的效果更好,其线性相关系数 R^2 为 0.9949. 根据图 2 可以算出 Langmuir 方程的参数值: $q_{\max} = 0.8114 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $b = 3.953 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$.

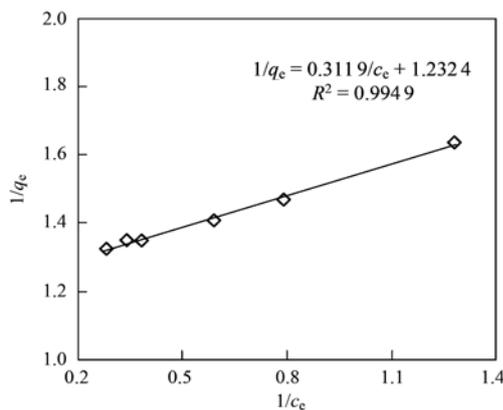


图 2 Langmuir 吸附等温模型

Fig. 2 Langmuir adsorption isotherm

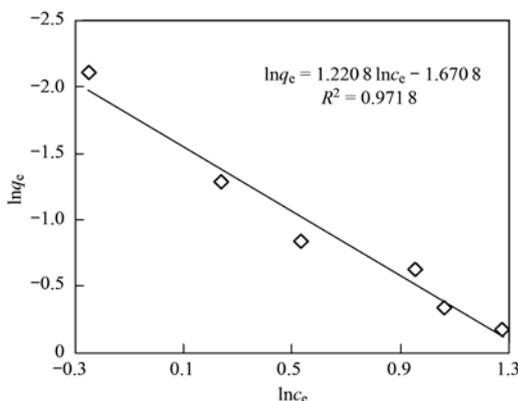


图 3 Freundlich 吸附等温模型

Fig. 3 Freundlich adsorption isotherm

由 Langmuir 吸附等温方程还可以定义一个无量纲的分离因子 R_L ,其表达式为:

$$R_L = \frac{1}{1 + bc_j}$$

分离因子 R_L 可用于表示吸附过程的性质,当 $0 < R_L < 1$,表示优惠吸附;当 $R_L > 1$,为非优惠吸附;当 $R_L = 1$,为可逆吸附;当 $R_L = 0$,为非可逆吸附^[22].

而本研究中 b 和 c_j 均大于零,可以得到该吸附过程的特征分离因子一定在 $0 < R_L < 1$ 之内,这表明平菇菌糠对水体铜离子的吸附是优惠吸附. 这表示在溶质浓度较低时,菌糠仍能对铜离子进行有效地吸附(吸附率达 70% 以上);而非优惠吸附表示吸附较难进行,不利于有效成分的吸附. 以上可表明,铜离子浓度较低时,平菇菌糠对铜离子的吸附是发生在吸附剂表面的单层吸附,铜离子之间的相互干扰可忽略不计.

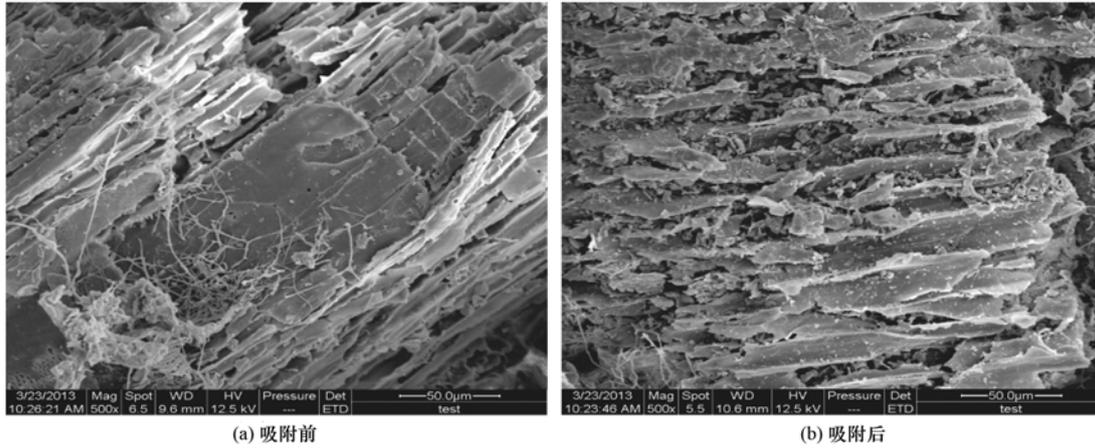
2.6 吸附机制

2.6.1 扫描电镜分析(SEM)

对吸附前后菌糠进行 SEM 扫描观察发现,菌糠主要由木屑和菌丝体构成,而木屑主要由纤维素、半纤维素和木质素交联聚合而成,此外还含有少量灰分和木材抽提物^[23],其中纤维素和半纤维素是由大量长短不一的纤维微纤丝连接而成,而微纤丝又是由许多毫微纤丝组成,这些纤维丝之间存在诸多微小空隙,通过水溶液中的振荡,更多的木质片层碎片、内部填充物溶出,这些都进一步增加了菌糠的吸附表面积. 从图 4(a)可以看出吸附前,菌糠表面比较粗糙、质地相对紧密,且具有许多微观孔洞、沟壑和褶皱,表面还附着一定量的菌丝,这些都表明菌糠具有很大的吸附表面积. 图 4(b)为菌糠吸附铜离子后的微观表面结构,吸附作用的发生及外部环境的突然改变大大地影响了吸附剂的外观形态,经水浸泡、摇床振动后的菌糠内部层次更加鲜明,结构更加松散,暴露出更多吸附位点^[24],且 0.072 nm 的铜离子半径使得它们更易于进入吸附剂微孔内^[25],更加有利于菌糠表面活性基团与溶液中金属离子接触.

2.6.2 能量色散 X 射线光谱分析(EDX)

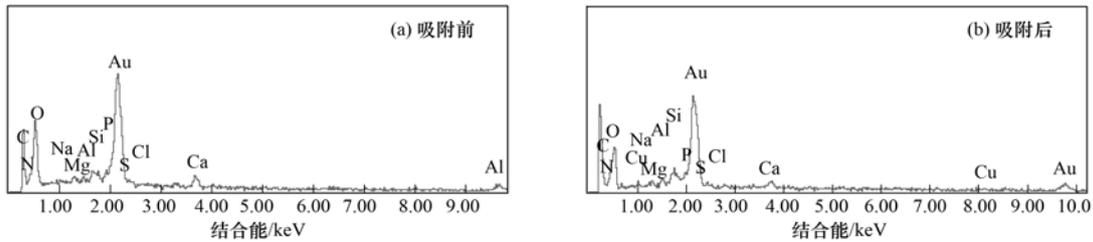
一般来说,吸附剂对金属离子的吸附应同时存在物理吸附和化学吸附,物理吸附包括范德华力和静电作用等,化学吸附包括离子交换、表面络合等^[5]. 比较图 5 可以看出,在菌糠吸附铜离子后,多种元素质量比都发生一定的改变,图 5(b)中出现了微小的铜峰. 由单因素也可知,在吸附开始时,吸附



菌糠浓度:10 g·L⁻¹; pH:6; 吸附时间:120 min; 吸附温度:30℃; 铜离子初始浓度:8 g·L⁻¹

图 4 平菇菌糠吸附前后的扫描电镜图

Fig. 4 SEM of native and adsorbed spent substrate of pleurotus oyster



菌糠浓度:10 g·L⁻¹; pH:6; 吸附时间:120 min; 吸附温度:30℃; 铜离子初始浓度:8 g·L⁻¹

图 5 平菇菌糠吸附前后的 X 射线能谱图

Fig. 5 EDX of native and adsorbed spent substrate of pleurotus oyster

率上升很快,这可能主要发生物理吸附;而后吸附率上升缓慢趋于平衡,这可能是铜离子与木屑及菌丝体表面基团通过化学键结合,发生化学吸附。

由表 1 可以看出,菌糠吸附剂主要由 C、O、N 和少量的 Ca、P 以及微量的 Na、Mg、Al、Si 组成。其中 C、O、N 为生物生长的大量元素,故比重较大;平菇在栽培过程中加入过磷酸钙既可以消毒杀菌还可促进生长,所以菌糠成分中含有一定量的 Ca、P; Cu 和 Cl 为食用菌生长所需微量元素,比重极小,故未检出; Na、Mg、Al、Si 也属于食用菌菌生长必要的矿质元素(EDX 检测前吸附剂表面喷金,检测时没有计算金含量)。

菌糠吸附铜离子之后,菌糠元素成分中出现了少量的铜,初步说明有铜元素附着在吸附剂上。Na、Mg、Ca 元素都有不同程度的减少,可能在吸附过程中发生离子交换反应,Ngah 等^[26]也报道过,离子交换是铜离子吸附的机制之一,且 Ca 元素减少比例较大,而铜离子又是二价金属阳离子,故更易与钙离子发生离子交换^[21];其中 N、P 也有不同程度减少,初步认为菌糠中的酰胺基、氨基等基团可能与

表 1 菌糠吸附前和吸附后的 X 射线能谱分析¹⁾/%

Table 1 EDX analysis of native and adsorbed spent substrate of pleurotus oyster/%

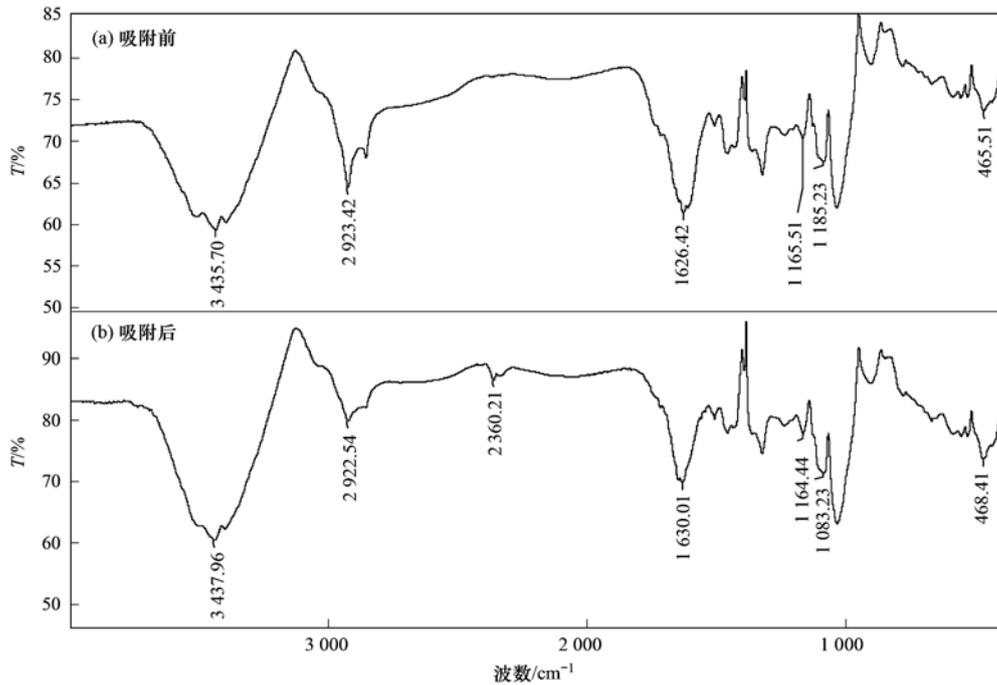
| 吸附前 | | | 吸附后 | | |
|--------|---------------------|-------|--------|------------|-------|
| 元素 | Wt | At | 元素 | Wt | At |
| C | 30.39 | 38.00 | C | 47.30 | 57.89 |
| N | 18.51 | 19.84 | N | 14.09 | 14.78 |
| O | 38.63 | 36.26 | O | 23.34 | 21.45 |
| Na | 0.44 | 0.29 | Na | 0.42 | 0.27 |
| Mg | 0.84 | 0.52 | Mg | 0.65 | 0.39 |
| Al | 0.71 | 0.39 | Al | 0.81 | 0.44 |
| Si | 1.68 | 0.90 | Si | 2.39 | 1.25 |
| P | 4.5 | 2.20 | P | 2.80 | 1.33 |
| Cl | n. d. | n. d. | Cl | n. d. | n. d. |
| Ca | 4.27 | 1.60 | Ca | 2.21 | 0.81 |
| Cu | n. d. ¹⁾ | n. d. | Cu | 5.00 | 1.38 |
| Matrix | Correction | ZAF | Matrix | Correction | ZAF |

1) 数据由 EDX 定量软件分析得到; n. d. 为未检出

铜离子发生了表面络合配位反应。

2.6.3 傅里叶红外光谱分析(FTIR)

对吸附 Cu²⁺ 前后平菇菌糠进行 FTIR 测定,利用 OMNIC 8.0 红外光谱处理软件进行分析,结果如图 6。



菌糠浓度:10 g·L⁻¹; pH:6; 吸附时间:120 min; 吸附温度:30℃; 铜离子初始浓度:8 g·L⁻¹

图6 平菇菌糠吸附前后的红外光谱图

Fig. 6 FTIR Spectra of native and adsorbed spent substrate of pleurotus oyster

图6分别为吸附Cu²⁺前后的平菇菌糠的红外光谱图。由于每一个官能团都有其特有的吸收峰^[30],由该红外光谱图中含有较多吸收峰可知,菌糠吸附剂表面有大量且复杂的官能团。通过吸附前后平菇菌糠红外光谱图的比较,可以判断其表面官能团的变化。

红外吸收峰所对应官能团的一般波数范围已列于表2中,其中3200~3750 cm⁻¹范围内为—OH和—NH键的交叉伸缩振动峰^[30,31]。本实验中吸附后平菇菌糠红外吸收峰由3435.70 cm⁻¹移动到3437.96 cm⁻¹,可能是基于—NH或者—OH键的伸缩振动作用,由于平菇菌糠主要由平菇菌丝体和木屑组成,故其中含有多种不同的生物聚合物,如真菌细胞壁中的壳聚糖、多磷酸盐、脂质和蛋白质等^[32],以及木屑中的纤维素、半纤维素和木质素等^[33],Alka等^[34]报道过木屑中的这些物质都是易于发生离子交换反应的复合物。由于该吸附剂成分的复杂性,不能够准确判断该处起作用的官能团,Chen等^[35]也报道过,吸附剂表面络合物的形成可能对—OH的吸收峰产生影响;吸附后2923.42 cm⁻¹处的吸收峰移动到2922.54 cm⁻¹,Zhang等^[36]曾报道,随着吸附剂制备时温度的提高,此处—CH₂基团中C—H键的吸收峰会发生一定位移,但本研

究中菌糠吸附剂制备时温度仅为60℃,故该位移很小,可忽略不计;在2360.21 cm⁻¹处出现了新的吸收峰,可能为多酚上的氨基或有机直链的累积^[37],表明在吸附铜离子后的吸附剂表面新增加的这个基团极有可能参与了铜离子的成键;1626.42 cm⁻¹和1165.51 cm⁻¹处吸收峰经吸附后分别移动到1630.01 cm⁻¹和1164.44 cm⁻¹,表明铜离子可能与酰胺中氨基、羧基以及木质素上的酚羟基发生了化学反应,它们参与了铜离子的成键过程^[33,38];而吸附后的平菇菌糠吸收峰由1085.23 cm⁻¹移动到1083.23 cm⁻¹处的强吸收峰,可能是木质素上或纤维素中β(1~4)糖苷键上C—O的伸缩振动,也可能是酰胺基团中—CN的伸缩振动^[18,39];此外,吸附后465.51 cm⁻¹处吸收峰移动到了468.41 cm⁻¹处,范春辉等^[40]推测该处为O—Si—O键的弯曲振动,可能存在SiO₂,Zhang等^[36]也得出了类似结论。

以上分析可得,吸附剂表面含有大量的羧基和羟基,它们都可以作为质子供体,因此去质子化的羧基和羟基可能与铜离子发生了配位反应^[41]。此外,Ma等^[42]报道过水溶液中的Cu²⁺非常易于与有机质上的多种官能团形成络合物,上述红外光谱的分析中指出,平菇菌糠上的氨基和硅酸盐的吸收峰也发生一定变化,可能是与铜离子反应形成了复杂的

表面络合物. 以上这些反应改变了菌糠表面官能团的化学环境,使得菌糠的红外吸收峰发生位移. 由此可知,羧基、羟基、氨基以及二氧化硅在铜离子吸附的过程中起着关键作用^[43].

表 2 平菇菌糠红外吸收带的一般官能团^[27-29]

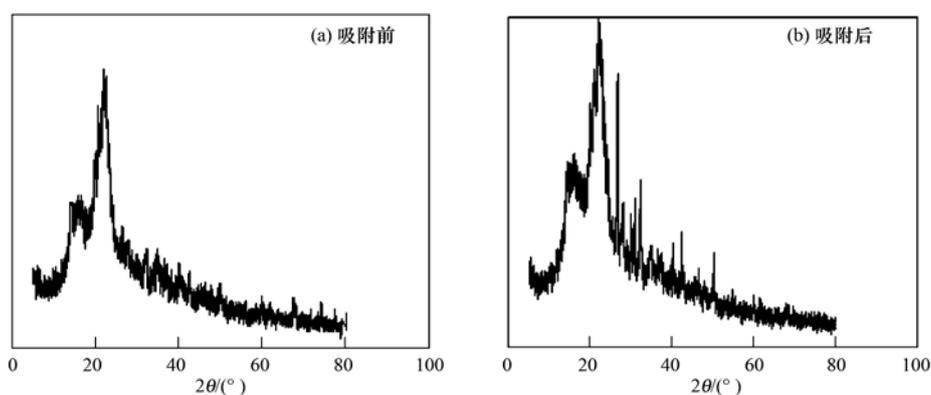
Table 2 General peak assignments of FTIR spectra adsorption bands of pleurotus oyste

| 波数/cm ⁻¹ | 振动类型 | 官能团 |
|---------------------|------|-----------------------|
| 3 200 ~ 3 750 | 伸缩振动 | —OH、—NH |
| 2 700 ~ 2 950 | 伸缩振动 | C—H |
| 2 360 ~ 2 364 | 伸缩振动 | —NH ₂ 、—H |
| 1 400 ~ 1 660 | 弯曲振动 | —NH ₂ 、C=O |
| 1 160 ~ 1 420 | 弯曲振动 | —OH |
| 900 ~ 1 380 | 伸缩振动 | C—N、C—O |
| 465 ~ 475 | 弯曲振动 | O—Si—O |

2.6.4 X 射线衍射分析(XRD)

图 7 为吸附 Cu²⁺ 前后的平菇菌糠的 XRD 图谱,从中可以看出,在 2 θ 约 15.9° 和 21.96° 处分别有一个次峰和主峰,是典型的纤维素衍射图谱,其中次峰表示具有较低有序度的多糖结构,而主峰表示有序度高的纤维素晶体结构. 平菇菌糠吸附

铜离子后的 XRD 峰形整体变化不大,分别又在 26°、32°、43° 等多处出现衍射峰,其中 2 θ 在 26° 左右是 SiO₂ 的主要衍射峰,暴露明显的 SiO₂ 活性位点和骨架使得菌糠成为一种理想的吸附剂,吸附后菌糠的 EDX 也可以看到 Si 较吸附前有所增加. 吸附后,不仅主峰和次峰高度都明显增加,而且 30° ~ 50° 较大的衍射峰范围说明有玻璃体存在,菌糠与铜离子形成了具有晶体结构的金属化合物. 吸附前的能谱图 7(a) 上没有出现含铜离子化合物的吸收峰,对照 JCPDS PDF 卡片上也没有铜元素;而吸附后能谱图 7(b) 中 2 θ 在 25° ~ 70° 测试范围内有许多尖锐的衍射峰,由 MDI Jade5.0 软件检索分析,对照 JCPDS PDF Card No. 420663,也发现吸附前后均出现了 SiO₂. 在较大物质区间中查到,吸附后的菌糠上主要在 2 θ 为 14° 左右增加了 Cu(NH₃)₂(N₃)₂、2 θ 在 23° 左右增加了 Cu(NH₃)₃NO₃; 在较小量物质区间中查到, 2 θ 在 43° 左右增加了 CuO,由于其衍射峰相对较少,可忽略不计. 说明 Cu²⁺ 主要与平菇菌糠中氨基发生了络合反应.



菌糠浓度:10 g·L⁻¹; pH:6; 吸附时间:120 min; 吸附温度:30℃; 铜离子初始浓度:8 g·L⁻¹

图 7 菌糠吸附 Cu²⁺ 前后的 X 射线衍射图

Fig. 7 X-ray spectra of spent mushroom substrate before and after Cu²⁺ biosorption

3 结论

(1) 平菇菌糠吸附 Cu²⁺ 的单因素最佳吸附条件为:菌糠浓度 10 g·L⁻¹, 溶液 pH 6, 吸附时间 120 min, 吸附温度 30℃, 溶液初始浓度 8 mg·L⁻¹, 吸附率 74.46%, 吸附后水中 Cu²⁺ 基本达到国家污水排放三级标准.

(2) Langmuir 等温线很好地描述了平菇菌糠吸附 Cu²⁺ 的过程. 通过 SEM 观察到菌糠表面有许多不规则突起、空隙,具有较大的吸附表面积,木屑中

的纤维素、半纤维素和木质素以及菌丝体同时对 Cu²⁺ 有吸附作用; 由 EDX 中各元素含量的改变可推测,菌糠吸附铜离子的过程中可能发生了离子交换等化学反应; 由 FTIR 可知羟基、羧基和氨基在吸附过程中起主要作用,且吸附过程主要发生了配位和络合反应; 通过 XRD 可知铜离子主要以 Cu(NH₃)₂(N₃)₂、Cu(NH₃)₃NO₃ 等形式结合到菌糠上.

(3) 平菇菌糠不需要经过任何化学处理,对 Cu²⁺ 即有较强吸附性. 该农业废弃物,可以作为一种

种去除水体重金属的新型生物吸附剂,从而达到“以废治废”的目的,具有较大的开发潜力和较高的应用价值.

参考文献:

- [1] Wu W Q, Yang Y, Zhou H, *et al.* Highly efficient removal of Cu(II) from aqueous solution by using Graphene Oxide[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, **224**(1): 1372-1379.
- [2] Harvey A. The composition and environmental hazard of copper slags in the context of the Basel Convention [J]. *Resource, Conservation and Recycling*, 2005, **43**(4): 353-360.
- [3] GB 8978-1996, 污水综合排放标准[S].
- [4] Nadeem F, Mohsin K, Naveed R. Dead immobilized *Rhizopus arrhizus* as a potential biosorbent for copper removal[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013, **30**(1): 95-100.
- [5] Asha A J, Sanjeev K S, Ackmez M. A comprehensive overview of elements in bioremediation [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2010, **9**(3): 215-288.
- [6] 王建龙, 陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展[J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(4): 673-701.
- [7] Wang J L, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future[J]. *Biotechnology Advances*, 2009, **27**(2): 195-226.
- [8] Khani M H, Pahlavanzadeh H, Alizadeh K. Biosorption of strontium from aqueous solution by fungus *Aspergillus terreus*[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19**(6): 2408-2418.
- [9] Hossain M A, Ngo H H, Guo W S, *et al.* Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **121**: 386-395.
- [10] Lim L B L, Priyantha N, Tennakoon D T B, *et al.* Biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions from aqueous solution by core of *Artocarpus odoratissimus*[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19**(8): 3250-3256.
- [11] Phan C W, Sabaratham V. Potential uses of spent mushroom substrate and its associated lignocellulosic enzymes[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, **96**(4): 863-873.
- [12] Meriem M, Kamel N, Hakim L, *et al.* Characterization and properties of *Pleurotus mutilus* fungal biomass as adsorbent of the removal of uranium (VI) from uranium leachate [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, **295**(1): 393-403.
- [13] Marina S, Mile K, Biljana S. Modified hardwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water[J]. *Wood Science and Technology*, 2006, **40**(3): 217-227.
- [14] Altun T, Pehlivan E. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells[J]. *Food Chemistry*, 2012, **132**(2): 697-700.
- [15] 张芝利, 周飞. 改性菌糠对水中铜离子的吸附能力[J]. *西安工程大学学报*, 2012, **26**(1): 62-66.
- [16] Tokuyama H, Yanagawa K, Sakohara S. Temperature swing adsorption of heavy metals on novel phosphate-type adsorbents using thermosensitive gels and/or polymers[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, **50**(1): 8-14.
- [17] Vimal C S, Indra D M, Indra M M. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash(BFA) and rice husk ash(RHA)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, **132**(1-3): 267-278.
- [18] 曹玉娟, 张扬, 夏军, 等. ϵ -聚赖氨酸生产菌体对六价铬吸附影响的研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(2): 499-504.
- [19] 郭学益, 公琪琪, 梁莎, 等. 改性柿子生物吸附剂对铜和铅的吸附性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, **22**(2): 599-603.
- [20] 李国新, 张丹丹, 颜昌宙, 等. 轮叶黑藻对铅的吸附特征及生物吸附机理研究[J]. *中国环境科学*, 2011, **31**(8): 1327-1333.
- [21] Chia C T, Hong H L, Chun Y Y, *et al.* Biosorption of cadmium ions using *Pleurotus ostreatus*: Growth kinetics, isotherm study and biosorption mechanism [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, **28**(3): 825-830.
- [22] 王毅, 张婷, 冯辉霞, 等. 阴离子改性膨润土对水中亚甲基蓝吸附性能研究[J]. *非金属矿*, 2008, **31**(2): 57-61.
- [23] Kwon T N, Jeon C. Selective adsorption for indium(III) from industrial wastewater using chemically modified sawdust [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2012, **29**(12): 1730-1734.
- [24] 袁红江, 全学军, 冉秀芝, 等. 油茶饼粕生物吸附剂对 Ni^{2+} 的吸附性能[J]. *化工学报*, 2011, **62**(4): 986-993.
- [25] Febriana N, Lesmana S O, Soetaredjo F E, *et al.* Neem leaf utilization for copper ions removal from aqueous solution [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2010, **41**(1): 111-114.
- [26] Ngah W S W, Hanafiah M A K M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, **20**(10): 1168-1186.
- [27] Majumdar S S, Das S K, Saha T, *et al.* Adsorption behavior of copper ions on *Mucor rouxii* biomass through microscopic and FTIR analysis [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2008, **63**(1): 138-145.
- [28] Arief V O, Trilestar K, Sunarso J, *et al.* Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism Studies[J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2008, **36**(12): 937-962.
- [29] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989. 21-150.
- [30] Panda G C, Das S K, Guha A K. Biosorption of cadmium and nickel by functionalized husk of *Lathyrus sativus*[J]. *Colloid and Surfaces B: Biointerfaces*, 2008, **62**(2): 173-179.
- [31] Ngah W S W, Hanafiah M A K M. Adsorption of copper on rubber(*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, **39**(3): 521-530.

- [32] Javaid A, Bajwa R, Shafique U, *et al.* Removal of heavy metals by adsorption on *Pleurotus ostreatus*[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, **35**(5): 1675-1682.
- [33] Rahman M S, Islam M R. Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **149**(1-3): 273-280.
- [34] Alka S, Zang Y H, Dubey P, *et al.* The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, **95**(1-2): 137-152.
- [35] Chen H, Dai G L, Zhao J, *et al.* Removal of copper(II) ions by a biosorbent-*Cinnamomum camphora* leaves powder [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **177**(1-3): 228-236.
- [36] Zhang J H, Fu H, Lv X S, *et al.* Removal of Cu(II) from aqueous solution using the rice husk carbons prepared by the physical activation process[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, **35**(1): 464-472.
- [37] Sarin V, Singh T S, Pant K K. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark [J]. Bioresource Technology, 2006, **97**(16): 1986-1993.
- [38] 李克斌, 王勤勤, 党艳, 等. 荞麦皮生物吸附去除水中 Cr(VI) 的吸附特性和机理[J]. 化学学报, 2012, **70**(7): 929-937.
- [39] Pitsari S, Tsoufakis E, Loizidou M. Enhanced lead adsorption by unbleached newspaper pulp modified with citric acid [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **233**(1): 18-30.
- [40] 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(V) 的吸附机理[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, **30**(9): 2345-2349.
- [41] Han R P, Zhang L J, Song C, *et al.* Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, **79**(4): 1140-1149.
- [42] Ma L, Xu R K, Jiang J. Adsorption and desorption of Cu(II) and Pb(II) in paddy soils cultivated for different years in subtropical China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, **22**(5): 689-695.
- [43] Veneu D M, Pino G A H, Torem M L. Fundamental aspects of copper and zinc removal from aqueous solutions using a *Streptomyces lunalinharesii* strain [J]. Minerals Engineering, 2012, **29**: 112-120.

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 Pleurotus 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 Rhamnolipid 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