

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第8期

Vol.35 No.8

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

2012年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析	刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 张婷婷, 张美根, 王存美 (2843)
杭州灰霾天气超细颗粒浓度分布特征	陈秋方, 孙在, 谢小芳 (2851)
气象因素对广州市大气中二噁英污染特征的影响	杜国勇, 苏原, 任明忠, 张素坤, 青宪 (2857)
龙凤山本底站大气 CO ₂ 数据筛分及浓度特征研究	栾天, 周凌晔, 方双喜, 姚波, 王红阳, 刘钊 (2864)
区域传输对华东森林及高山背景点位大气污染物浓度的影响	苏彬彬, 许榕洋, 张若宇, 纪贤鑫 (2871)
天津市夏季蜂窝状溶蚀器涂层溶液浓度确定的实验研究	张诗建, 姬亚芹, 张雷波, 赵雪艳, 朱振宇, 杨文 (2878)
铅锌冶炼厂不同工艺铅元素粒径分布特征	梁俊宁, 李文慧, 葛毅, 陈洁, 宋丽娜, 刘杰 (2883)
KI 改性黏土脱除烟气中单质汞的研究	沈伯雄, 陈建宏, 蔡记, 何川, 李卓 (2890)
污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征研究	陈文和, 邓明佳, 罗辉, 张婧赢, 丁文杰, 刘俊新, 李琳 (2897)
基于风险管理的区域(流域)地下水污染预警方法研究	白利平, 王业耀, 郭永丽, 周友亚, 刘俐, 颜增光, 李发生 (2903)
1980~2010年浙江某典型河流硝态氮通量对净人类活动氮输入的动态响应	张柏发, 陈丁江 (2911)
南京仙林新市区土地利用结构与格局对湿地水环境氮、磷影响研究	蔡春晓, 刘红玉, 李玉凤, 王聪, 侯明行 (2920)
三江平原典型沼泽湿地养分累积与沉积特征	李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 石福臣, Sasa Kaichiro (2928)
岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析	蓝家程, 孙玉川, 师阳, 徐昕, 袁道先, 胡宁 (2937)
亚热带典型岩溶区地表溪流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究	张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 章程, 何师意, 于爽, 刘文, 莫雪, 周建超, 杨会, 唐伟 (2944)
藏南干旱区湖泊及地热水体氢氧同位素研究	肖可, 沈立成, 王鹏 (2952)
广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究	刘文, 蒲俊兵, 于爽, 章程, 区绎如, 袁道先, 杨会, 唐伟 (2959)
铜陵相思河流域重金属分布特征研究	陈莉薇, 徐晓春, 王军, 陈芳 (2967)
不同压力作用下太湖蓝藻气囊体积分数及上浮特性研究	王巍, 丛海兵, 徐亚军, 陈雯婧, 徐思涛, 吴军, 蒋新跃 (2974)
酸性条件下Ti(IV)催化 O ₃ /H ₂ O ₂ 降解邻苯二甲酸二甲酯	高燕, 沈佟栋, 陈尧, 周慧华, 童少平 (2980)
无机离子与胡敏酸对零价铁去除水中Pb(II)、Hg(II)的影响	施秋伶, 周欣, 张进忠, 邱昕凯 (2985)
羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究	方巧, 林建伟, 詹艳艳, 杨孟娟, 郑雯婧 (2992)
不锈钢 201、304 和 316L 在模拟污水管道反应器中的腐蚀	鲍国栋, 左剑恶, 王雅娟, 千里里 (3002)
微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究	王磊, 王磊, 黄丹曦, 王旭东 (3007)
不同类型 LDHs 对垂直流人工湿地无烟煤基质的覆膜改性及其脱氮效果研究	张翔凌, 郭露, 陈俊杰, 刘小婷, 徐璐, 陈巧珍, 王晓晓 (3012)
SPG 膜曝气-基因工程菌生物膜反应器处理阿特拉津废水研究	刘春, 龚鹏飞, 肖太民, 张明, 年永嘉, 杨景亮, 张晶 (3018)
SPG 膜微气泡曝气生物膜反应器运行性能影响因素研究	张磊, 张明, 刘春, 张静, 刘俊良 (3024)
曝气膜生物反应器运行过程中污泥活性特征变化及其对膜污染的影响	陈烜, 汤兵, 张姿, 宾丽英, 黄绍松, 付丰连, 邱兵 (3031)
限量曝气进水时间对硝化颗粒污泥的影响特性研究	刘文如, 阴芳芳, 王建芳, 沈耀良 (3038)
UASBB 厌氧氨氧化反应器处理污泥脱水液的影响因素研究	李亚峰, 马晨曦, 张驰 (3044)
开封周边地区地表灰尘中汞背景值及其应用	陈彦芳, 马建华, 董运武, 刘德新, 陈星 (3052)
北京市幼儿园地面尘中有毒金属浓度及其健康风险	段恒轶, 吴亚涛, 王珏, 刘兆荣 (3060)
珠三角电子垃圾和城市地区家庭灰尘中多氯联苯的来源及暴露风险	朱智成, 陈社军, 丁南, 王璟, 罗孝俊, 麦碧娟 (3066)
温带典型草原土壤总有机碳及溶解性有机碳对模拟氮沉降的响应	齐玉春, 彭琴, 董云社, 肖胜生, 孙良杰, 刘欣超, 何亚婷, 贾军强, 曹丛丛 (3073)
不同肥料种类对稻田红壤碳氮淋失的影响	刘希玉, 邹敬东, 徐丽丽, 张心昱, 杨风亭, 戴晓琴, 王忠强, 孙晓敏 (3083)
低分子有机酸对土壤中 Cu 化学形态的影响	黄国勇, 付庆灵, 朱俊, 万田英, 胡红青 (3091)
EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究	尹雪, 陈家军, 蔡文敏 (3096)
不同生态系统土壤生化特征及其与土壤呼吸和 N ₂ O 排放的关系	陈玲, 范会, 蒋静艳 (3102)
黄河口不同恢复阶段湿地土壤 N ₂ O 产生的不同过程及贡献	孙文广, 孙志高, 甘卓亭, 孙万龙, 王伟 (3110)
猪粪化肥配施对双季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放及其全球增温潜势的影响	王聪, 沈健林, 郑亮, 刘杰云, 秦红灵, 李勇, 吴金水 (3120)
我国北方两地区环境臭氧浓度对矮菜豆生长的影响	袁相洋, 张巍巍, 孙敬松, 胡恩柱, 张玉龙, 张红星, 田媛, 冯兆忠 (3128)
丛枝菌根影响纳米 ZnO 对玉米的生物效应	王卫中, 王发园, 李帅, 刘雪琴 (3135)
丛枝菌根对翅荚木生长及吸收累积重金属的影响	李霞, 彭霞薇, 伍松林, 李志茹, 冯红梅, 江泽平 (3142)
含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响	雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 胡立琼, 周航, 龙水波 (3149)
重金属铬(VI)的生态毒性及其土壤环境基准	王晓南, 刘征涛, 王婉华, 张聪, 陈丽红 (3155)
维生素 B ₁₂ 对脱氮功能蓝藻降解 2,4,4'-三氯联苯的促进作用研究	刘嘉裕, 肖文丰, 鲁莉萍, 张杭君 (3162)
己烯雌酚降解菌株沙雷氏菌的分离鉴定及其降解特性	徐冉芳, 孙敏霞, 刘娟, 汪泓, 李欣, 朱雪竹, 凌婉婷 (3169)
多溴联苯醚在市場鲫鱼体内分布和食鱼暴露量	王俊霞, 王春艳, 刘莉莉, 周啸宇, 刘洋成, 林匡飞 (3175)
稀有鮐鲫 HMGR 基因全长克隆及雌鱼经五氯酚暴露基因表达的分析	邓川, 毛思予, 熊力, 张晓峰, 李伟, 高香, 刘秋萍, 陈韵, 刘堰 (3183)
藻细胞和高岭土的存在对病毒 MS2 存活的影响	何强, 吴庆庆, 马红芳, 周真明, 苑宝玲 (3192)
多胺功能化介孔炭对 Pb(II) 的吸附动力学与机制	李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 朱志强, 郑正 (3198)
生物活性炭投加量对垃圾渗滤液处理效果的影响	崔延瑞, 郭焱, 吴青, 马罗丹, 孙剑辉, 崔凤灵 (3206)
经济结构调整的污染减排效应: 以 COD 减排为例	李名升, 周磊, 陈远航, 李茜, 张建辉 (3212)
中国铅流改变原因分析	马兰, 毛建素 (3219)
放牧阉牦牛提前出栏甲烷排放强度减排潜力探讨	汪诗平, Andreas Wilkes, 汪亚运, 白玲 (3225)
中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展	徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 孙晓敏, 温学发 (3230)
《环境科学》征稿简则 (2936) 《环境科学》征订启事 (3051) 信息 (2882, 2927, 3059, 3218)	

多胺功能化介孔炭对 Pb(II) 的吸附动力学与机制

李坤权¹, 王艳锦², 杨美蓉¹, 朱志强¹, 郑正³

(1. 南京农业大学工学院, 南京 210031; 2. 河南农业大学机电工程学院, 郑州 450002; 3. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

摘要: 采用硝酸氧化和乙二胺聚合在微波辅助磷酸活化中孔蔗渣基介孔炭孔道内修饰了含氮多胺基团, 制备了多胺功能化生物质炭材料 AC-EDA, 分析了溶液 pH、初始浓度和吸附时间等参数对材料吸附 Pb(II) 影响, 探讨了其动力学吸附行为与吸附机制。结果表明, 多胺功能化炭材料 AC-EDA 对 Pb(II) 有较好的吸附效率, 5 min 内可达饱和吸附量的 70%; 酸性条件下, 增大溶液 pH 有利于 Pb(II) 吸附; 材料 AC-EDA 对 Pb(II) 的吸附位能量存在差异化, 在吸附初始阶段, 吸附速率由颗粒内扩散控制, 中后期主要由膜扩散控制; 准二级方程能很好地描述多胺功能化炭材料对 Pb(II) 的吸附动力学行为。AC-EDA 对 Pb(II) 的吸附是自发的吸热反应过程, 提高温度对铅(II) 离子吸附有促进作用; D-K-R 吸附能 $> 11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明化学反应在 Pb(II) 吸附过程中起主导作用; 吸附 Pb(II) 前后的 AC-EDA 材料 XPS 图谱表明, 多胺基团参与了吸附反应, 是材料高效吸附 Pb(II) 的重要因素。

关键词: 介孔炭; 动力学; 吸附机制; 铅离子; 乙二胺

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)08-3198-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.08.051

Adsorption Kinetics and Mechanism of Lead (II) on Polyamine-Functionalized Mesoporous Activated Carbon

LI Kun-quan¹, WANG Yan-jin², YANG Mei-rong¹, ZHU Zhi-qiang¹, ZHENG Zheng³

(1. College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 3. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Bagasse mesoporous carbon was prepared by microwave assisted H_3PO_4 activation. Amido and imido groups were modified with ethanediamine on the channels' surface of mesoporous carbon through nitric oxidation and amide reaction. The influence of Pb(II) concentration, adsorption time on Pb(II) adsorption on the ethanediamine-modified mesoporous carbon (AC-EDA) was investigated. The adsorption kinetics and mechanism were also discussed. The results showed that AC-EDA had a great performance for Pb(II) adsorption, and more than 70% of Pb(II) was adsorbed in 5 minutes. The adsorption amount of Pb(II) on the carbon increased with the increase of solution pH in acidic conditions. It was found that AC-EDA had different binding energies on different adsorption sites for Pb(II) separation. The Pb(II) adsorption process on AC-EDA was controlled by intra-particle diffusion in the first 3 min, and then film diffusion played the important pole on the adsorption. The adsorption amount increased with the increase of temperature, indicating the adsorption was an endothermic reaction. The high adsorption energy ($> 11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) implied that the adsorption was a chemical adsorption. The XPS of AC-EDA before and after Pb(II) adsorption showed that the polyamine group was involved in the adsorption, and should be a main factor of the high efficient adsorption.

Key words: mesoporous carbon; kinetics; adsorption mechanism; lead ion; ethylenediamine

环境中的铅污染主要来源于采矿、冶炼、铸造蓄电池、油漆、涂料、农药、化肥、五金、机械、电镀、染发剂、釉彩等^[1], 可通过皮肤、消化道、呼吸道进入体内与多种器官亲和积蓄, 对健康造成威胁, 主要毒性效应是贫血症、神经机能失调和肾损伤, 易受害的人群有儿童、老人、免疫低下人群^[2]。目前重金属铅废水处理技术主要有离子交换、化学还原、膜分离法、电化学处理、反渗透和蒸馏电渗析等^[3], 因多孔吸附材料吸附去除水中重金属具有方便快捷、经济高效等优势, 一直备受关注^[4, 5]。活性炭、树脂、沸石等多孔吸附材料虽因成本低而引起

人们的重视, 但其非极性表面化学导致了其重金属离子吸附量和吸附效率的有限性^[6]。然而, 随着经济的快速发展与含铅污水的大量产生, 探索在高流量负荷作用下的铅吸附剂, 对于满足日益增长的大型水处理设施具有重要意义。

研究表明, 多胺络合剂能够强烈地与重金属离子发生络合反应, 络合形成比较稳定的环状^[7], 从

收稿日期: 2014-01-09; 修订日期: 2014-03-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51102136); 教育部博士点基金项目(20110097120021)

作者简介: 李坤权(1976~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为新型碳材料与污染控制, E-mail: kqlee@njau.edu.cn

而有效提高其对污染环境中重金属的去除能力,近年来在环境材料研究中引起了越来越广泛的关注^[7,8]. 吸附动力学可有效反映吸附质在吸附材料上的吸附特征,评价材料吸附性能,从而推断材料对污染物的吸附机制. 而且,通过吸附动力学计算,可以得到对于特定吸附剂及其使用条件下吸附净化污染物所需的最小床层高度、溶液流速和穿透时间等参数,从而指导固定床吸附器的设计^[9],对于工程上吸附单元操作有重要意义.

本研究尝试以生物质蔗渣、磷酸、硝酸、乙二胺等常见物质为原材料,通过微波辅助磷酸活化、硝酸氧化、缩水聚合等反应制备新型多胺功能化生物质炭材料,比较多胺功能化前后炭材料对水溶液中 Pb(II) 的吸附性能,分析溶液 pH、初始浓度、吸附时间等参数对多胺功能化生物质炭吸附 Pb(II) 的影响,探讨多胺功能化生物质炭对 Pb(II) 离子的动力学吸附行为,分析其吸附机制,以期多胺功能化生物质炭吸附法处理重金属铅废水的工程应用提供理论指导和技术支持.

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

高纯氮(99.999%)购于信息产业部南京第五十五研究所技术开发总公司;磷酸、硝酸、乙二胺、*N,N*-二环己基炭酞亚胺(DCC)、硝酸铅等化学试剂均为分析纯,购于上海化学试剂有限公司. 主要仪器包括 PHI 5000 VersaProbe 型 X 射线电子能谱仪(日本 Ulvac-Phi 公司)、3H-2000Ps2 型比表面与孔径分析仪(北京贝士德仪器科技有限公司)、火焰原子吸收分光光度计(北京普析通用 A3 型)、智能微波炭材料制备系统(南京宇电自动化科技有限公司)、酸度计(PHS-2C,上海康仪仪器有限公司)、集热式磁力搅拌器(DF-II 型,金坛市金祥龙电子有限公司)等.

1.2 介孔生物质炭的制备、改性与表征

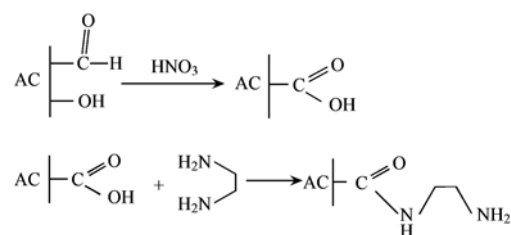
1.2.1 介孔生物质炭的制备

甘蔗渣产地为浙江省,将甘蔗渣日晒、烘干后用粉碎机粉碎、过 50 目筛,然后按照 1:1~1:3(蔗渣:磷酸)的浸渍比将样品浸渍在磷酸溶液中 24 h,将上述浸渍后的物料混合物在 105℃ 下预炭化 10 h,而后置于微波活化装置中,在 20 mL·min⁻¹ 的氮气流保护下,将活化功率升至 900 W,并活化 22 min. 将上述活化后的样品首先用 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸粗洗 12 h 以上,再用热的去离子水清洗到 pH >

6.0,烘干即得蔗渣基生物质炭 AC. 生物质炭 AC 的亚甲基蓝值为 229 mg·g⁻¹, BET 比表面积、总孔容分别为 1021 m²·g⁻¹ 和 0.669 cm³·g⁻¹,介孔孔容占其总孔容的比例高达 47.8%,属于介孔炭.

1.2.2 介孔生物质炭的改性

将生物质介孔炭 AC 置于 10% 的盐酸溶液于 60℃ 洗涤搅拌 6 h,以便去除吸附在介孔炭表面的重金属离子以及其他杂质. 称取 5 g 纯化后的介孔炭,加入 300 mL 32.5% 的硝酸溶液,于 60℃ 下搅拌冷凝回流 5 h,反应结束后使用去离子水将产物洗涤至中性,过滤烘干 12 h 后即得到氧化后的介孔炭(AC-HNO₃). 准确称取 5.0 g 硝酸改性介孔炭分散于乙二胺中,待搅拌均匀后加入 DCC 回流搅拌,将产物依次使用乙醇和乙醚过滤洗涤干燥后,即可得到多胺改性介孔炭(AC-EDA). 多胺改性反应机制如下所示:



1.2.3 性质表征

样品孔结构利用北京贝士德仪器科技有限公司生产的 3H-2000Ps2 型比表面及孔径分析仪测定,以氮气为吸附介质、在 77K 下和相对压力(p/p_0)为 10^{-3} ~1.0 的范围内进行氮吸附测定. 测试前样品在 300℃ 下脱气 2 h. 采用 BET 法计算介孔炭总比表面,按照 Horvath-Kawazoe (H-K) 方程、BJH 方程分别计算介孔炭微孔(V_{H-K})与中孔容积(V_{BJH}),用 DFT 方程表征介孔炭全孔孔径分布. 利用日本 Ulvac-Phi 公司 PHI 5000 VersaProbe 型 X 射线电子能谱仪测定介孔生物质炭与吸附铅离子前后的胺化改性生物质炭 XPS 光谱图.

1.3 吸附性能

碘与亚甲基蓝碘吸附值:吸附值按照 GB/T 12496.8-1999 的标准方法测定;亚甲基蓝吸附值按照 GB/T 12496.10-1999 的标准方法测定.

溶液 pH 的影响:将 50 mL Pb(II) 浓度为 50 mg·L⁻¹ Pb(NO₃)₂ 溶液装入 100 mL 磨口锥形瓶内,采用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 和 HNO₃ 调节溶液 pH 值,使溶液初始 pH 值为 2.0~12.0. 分别称取 0.0500 g 活性炭投入上述瓶内,在 45℃ 下以 150 r·min⁻¹ 振荡 24 h 至吸附平衡.

动力学吸附:吸附动力学研究实验在配有减少水气蒸发的防蒸盖、容量为 500 mL 的锥形瓶中进行.分别取 500 mL Pb(Ⅱ)浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液至锥形瓶中,采用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HNO_3 调节溶液 pH 值至 4.5,而后置于 DF-II 型集热式磁力加热搅拌器内,使溶液调节至实验温度.加入 0.250 g 吸附剂后开始计时,在前 10 min 内每 2 min 取 1 次样,而后每 30 min 取 1 次样.在预定的时间点从取样孔处取出 1 mL 的溶液,溶液稀释后在离心机中以 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速分离出吸附剂,以准确测定溶液的浓度.

等温吸附线:分别称取 0.100 g 改性前后的介孔炭样品置于 250 mL 的三角瓶中,准确加入 100 mL Pb(Ⅱ)浓度依次从 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸铅溶液,置于恒温空气振荡器中,于 25°C 、 35°C 、 45°C 下振荡 24 h 至吸附平衡,过滤后,采用普析原子吸收分析仪测定 Pb(Ⅱ)离子的平衡浓度,作一组平行样.

平衡吸附量(q_e)根据式(1)计算:

$$q_e = V(c_0 - c_e)/m \quad (1)$$

式中, c_0 和 c_e 分别为溶液中吸附质的初始浓度和吸附平衡浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为溶液体积(mL), m 为吸附剂的质量(g).

2 结果与分析

2.1 pH 对材料 AC-EDA 吸附 Pb(Ⅱ)性能的影响

取 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb(Ⅱ)溶液 50 mL,吸附温度 25°C ,吸附时间 2 h, pH 取值范围 2.0 ~ 12.0,结果如图 1 所示.从中可知, pH 值对多胺功能化介孔炭 AC-EDA 吸附 Pb(Ⅱ)有明显影响,在测定的 pH 范围下,吸附量随着 pH 的增大而增大,在 pH 8 时吸附量达到最大值,随后吸附量又出现微小的下降.酸性越强, AC-EDA 对 Pb(Ⅱ)吸附能力越小,这可能是由于在酸性介质中, AC-EDA 上的活性基团 $-\text{NH}_2$ 更易与 H^+ 结合^[10],发生质子化,如式(2)所示,从而不利于 Pb(Ⅱ)与 AC-EDA 上的活性基团 $-\text{NH}_2$ 发生表面配合;而且 $-\text{NH}_3^+$ 越多,与 Pb(Ⅱ)静电斥力增强,越不利于 Pb(Ⅱ)扩散至吸附界面层.此外,强酸性条件下也不利于 AC-EDA 分子中的氢键解离,抑制了 $-\text{NH}_2$ 对 Pb(Ⅱ)的吸引及配合.随着 pH 增大,发生质子化的 $-\text{NH}_2$ 活性基团游离出来,离子化程度增大, $-\text{NH}_2$ 活性基团增多,增加了与 Pb(Ⅱ)接触的机会,有利于 $-\text{NH}_2$ 与

Pb(Ⅱ)的配合^[11],因此吸附量逐渐增大.在 pH 为 6.0 ~ 8.0 时, Pb(Ⅱ)与 OH^- 结合生成了配合物 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀,吸附量增加是吸附和沉淀反应共同作用的结果,吸附量达到最大值且趋于稳定.

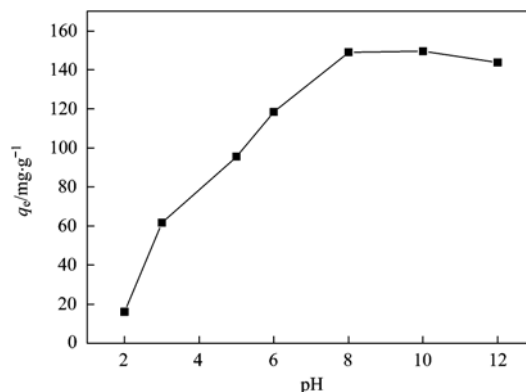
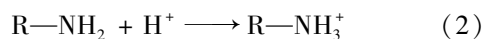


图 1 pH 值对吸附作用的影响

Fig. 1 Effects of pH value on Pb(Ⅱ) adsorption

2.2 时间对胺化材料吸附性能的影响

分别取 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb(Ⅱ)溶液 250 mL,吸附温度 45°C ,吸附时间对 AC-EDA 吸附 Pb(Ⅱ)的影响如图 2 所示.从中可知,不同浓度下, Pb(Ⅱ)在 AC-EDA 上的吸附随着时间的变化趋势相似,即吸附前期吸附量随着时间快速上升,5 min 内可以完成总吸附量的 70% 以上,随后吸附量随时间增加缓慢上升,30 min 后吸附量基本达到最大并趋于平衡. AC-EDA 对 Pb(Ⅱ)的优异吸附效率可能是因于 AC-EDA 表面含有大量活性吸附基团 $-\text{NH}_2$,并且 $-\text{NH}_2$ 基团主要接枝在 AC 材料介孔中与外表面上,传质阻力较小,被吸附离子易到达吸附位点,有利于 Pb(Ⅱ)吸附.

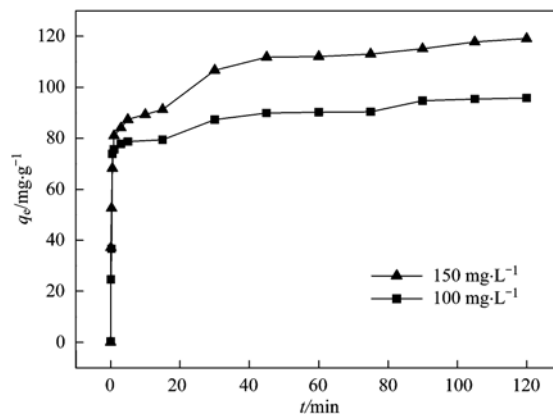


图 2 吸附时间对吸附作用的影响

Fig. 2 Effects of contact time on Pb(Ⅱ) adsorption

2.3 动力学拟合

溶液中的吸附是一个较复杂的过程,吸附质从液相中被吸附到吸附剂颗粒中,可以分为吸附剂周围流体界膜中吸附质的迁移(外扩散)、吸附剂颗粒内扩散和吸附剂内的吸附反应等几个过程. 为了设计高效的吸附系统,吸附动力学和传质过程的分析十分重要. 对于溶液中的吸附,常采用准一级和准二级速率方程和 Elovich 方程来描述和分析其动力学过程.

(1) 准一级吸附模型 准一级吸附模型采用 Lagergren 一级动力学吸附方程[式(3)]来计算其吸附速率^[12],其方程式如下:

$$\ln(1 - F) = -k_1 t \quad (3)$$

式中, $F = q_t/q_e$, q_e 和 q_t 分别为吸附平衡和 t 时吸附材料对 Pb(II) 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 为一级吸附速率常数 (min^{-1}).

(2) 准二级吸附模型 Pseudo-second order kinetic model 准二级动力学模型是以吸附速率由吸附剂表面上未被占有的吸附空位数目的平方值决定的假设为基础的^[13,14],其公式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

t/q_t 与 t 呈线性关系, q_e 可由直线截距求得, k_2 为准二级动力学速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{min})^{-1}$], 可由直线斜率和 q_e 求得.

(3) Elovich 吸附模型 该方程假定表面吸附能的非均质分布,揭示不规则数据之间的关系,反映出不规则的表面存在不同活性吸附点位,离子在表面的吸附是从一种类型的吸附点位转移到另一类型的吸附点位的吸附过程^[15]. 其简化的数学表达式为:

$$q_t = (1/\beta_E) \ln(\alpha_E \beta_E) + (1/\beta_E) \ln(t) \quad (5)$$

式中, α_E 为初始吸附速率常数, $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$; β_E 为脱附速率常数, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$.

采用准一级、准二级和 Elovich 这 3 种动力学方程对 Pb(II) 在材料 AC-EDA 上的吸附动力学数据进行拟合,拟合结果如图 3 所示,拟合所得的各模型参数计算结果如表 1 所示. 如图 3(a) 所示,在不同 Pb(II) 初始浓度下,吸附数据点偏离拟合曲线较大,说明 Lagergren 一级动力学方程不能较好地描述 Pb(II) 在 AC-EDA 上吸附行为,尤其在吸附初始阶段,吸附数据偏离拟合曲线较大. 如表 1 所示, Lagergren 速率常数 (k_1) 随溶液初始浓度的增大而降低,说明 Pb(II) 溶液初始浓度增大,吸附平均速率降

低,吸附平衡所需增大. 拟合相关系数 R^2 在 0.82 ~ 0.86 之间,则进一步表明 Lagergren 一级动力学方程不适合描述 AC-EDA 对 Pb(II) 的吸附特征.

图 3(b) 为对材料 AC-EDA 吸附 Pb(II) 的准二级动力学拟合曲线,从中可以看出,实验数据与拟合曲线能较好地重合. 如表 1 所示准二级拟合相关系数 R^2 大于 0.998,而且由方程拟合所得的理论平衡吸附量 q_e 与实际测定的平衡吸附量非常接近. 上述分析表明,准二级动力学方程能很好地描述胺化改性材料 AC-EDA 对 Pb(II) 的吸附行为,这与其他吸附剂吸附重金属离子的动力学吸附机制基本一致^[16,17]. 因化学键的形成是影响准二级动力学吸

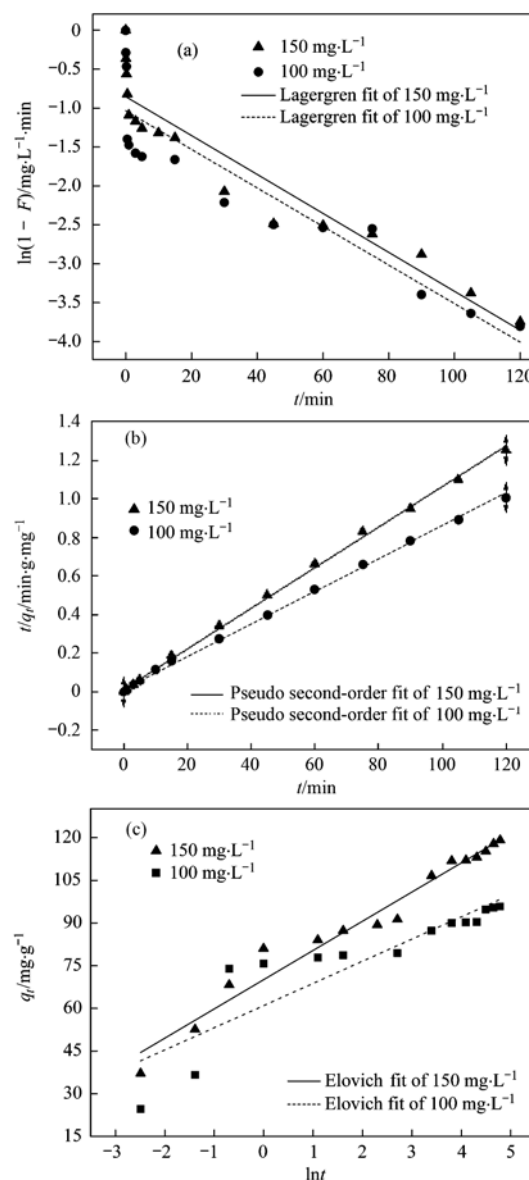


图 3 AC-EDA 对 Pb(II) 的吸附动力学拟合曲线

Fig. 3 Different kinetic plots for the adsorption of Pb(II) onto modified carbon AC-EDA

附作用的主要因子,可推断该吸附过程以化学吸附为主^[18],这与 AC-EDA 材料的功能基团与金属离子反应机制一致. 由于二级动力学模型包含了外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等所有吸附过程,因而能更全面真实地反映吸附剂对重金属离子的吸附动力学机制^[15,18].

表 1 胺化材料 AC-EDA 对 Pb(Ⅱ) 的动力学拟合参数

Table 1 Parameters of three kinetic models for adsorption of Pb(Ⅱ) onto AC-ED A

动力学模型	参数	100 mg·L ⁻¹	150 mg·L ⁻¹
一级动力学方程	k_1/min^{-1}	0.037 17	0.035 38
	R^2	0.826 4	0.861 0
	$q_{e,\text{mea}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	98	122
准二级动力学方程	$q_{e,\text{cal}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	95	118
	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	0.009 054	0.005 149
	R^2	0.998 7	0.998 5
	$q_{e,\text{mea}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	98	122
Elovich 方程	$\alpha_E/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$	9 456	19 435
	$\beta_E/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.097 4	0.128 3
	R^2	0.966 2	0.807 2

2.4 吸附速率控制步骤

重金属离子在多孔材料上的吸附去除过程可分为 3 个步骤:重金属离子由溶液经液膜扩散到多孔材料表面;离子由多孔材料表面向内部扩散;离子在多孔材料内活性基位置发生化学反应. 即多孔材料的吸附过程受液膜扩散、颗粒扩散和化学反应这 3 个步骤速度的影响,其中速度最慢的一步是吸附过程的速度控制步骤. 一般而言,上述最后一步的吸附速度很快,迅速在微孔表面各点上建立吸附平衡,因此,总的吸附速率由膜扩散、内扩散或由两者共同控制. 为确定 Pb(Ⅱ) 在 AC-EDA 上的吸附速率控制步骤,采用 Weber-Morris 粒子内扩散模型方程对 AC-EDA 吸附 Pb(Ⅱ) 的动力学数据进行分析.

Weber-Morris 颗粒内扩散方程^[20, 21]:

$$q_t = K_w t^{0.5} + b \tag{6}$$

式中, K_w 内扩散速率常数 $[\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})^{-1}]$, t 为吸附时间,截距 b 则反映了边界层效应. 通过以 q_t 对 $t^{0.5}$ 作图,直线部分的斜率即为内扩散速率常数 K_w . 有研究者认为,如果吸附量 q_t 与 $t^{0.5}$ 呈线性关系并通过原点,则表明吸附由内扩散控制. 若不通过原点,截距 b 越大,膜扩散对吸附速率的影响也越大^[20, 21].

图 4 为在 100 mg·L⁻¹ 和 150 mg·L⁻¹ 两种不同 Pb(Ⅱ) 浓度下,材料 AC-EDA 对 Pb(Ⅱ) 吸附的 Weber-Morris 吸附曲线,拟合所得参数与方程见表 2. 材料 AC-EDA 对 Pb(Ⅱ) 的吸附是改性材料了孔

图 3(c) 为材料 AC-EDA 对 Pb(Ⅱ) 的吸附动力学 Elovich 动力学拟合曲线,从中所示,虽然从整体上看,AC-EDA 对 Pb(Ⅱ) 的吸附行为比较符合 Elovich 方程,但部分前期吸附点偏离曲线,这表明在吸附前期,材料 AC-EDA 对 Pb(Ⅱ) 的吸附具有非均质分布的表面吸附能^[15, 19].

结构上的胺基与 Pb(Ⅱ) 的化学作用与物理吸附共同作用的结果. 从总体上看, q_t 对 $t^{0.5}$ 呈现多线段,说明材料 AC-EDA 对 Pb(Ⅱ) 的吸附速度由粒子内扩散与膜扩散共同控制. 聚类分析结果表明,材料 AC-EDA 对 Pb(Ⅱ) 吸附的 Weber-Morris 曲线分为 2 个线性阶段:第一阶段吸附直线接近原点,这表明在这一时间段里,吸附速率较快,速率控制步骤主要为粒子内扩散;第二阶段吸附线段不通过原点,且直线截距 b 较大,说明在这一时间段里,膜扩散是材料 AC-EDA 吸附 Pb(Ⅱ) 的速率控制步骤.

如表 2 所示,材料 AC-EDA 对 Pb(Ⅱ) 吸附的 Weber-Morris 粒子内扩散方程拟合相关系数 R^2 均大于 0.9,表明 Weber-Morris 颗粒内扩散方程能较好

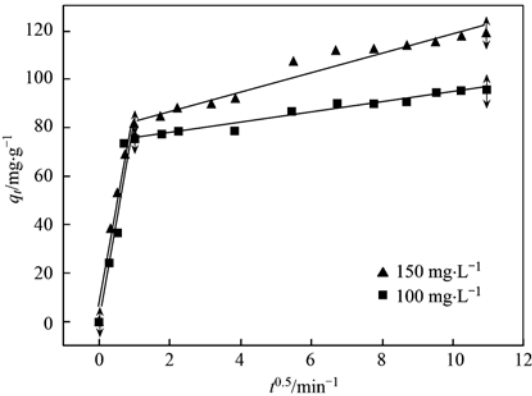


图 4 颗粒内扩散方程拟合曲线

Fig. 4 Intra-particle diffusion equation plots for Pb(Ⅱ) adsorption on AC-EDA

地解释材料 AC-EDA 对Pb(Ⅱ)吸附过程. 第一阶段的吸附速率常数 K_{w1} 远大于第二阶段吸附速率常数 K_{w2} , 这与前面分析的初始阶段吸附速率较快, 而后吸附速率降低的结果相一致. 颗粒内扩散模型的相

关系数 R^2 也小于二级动力学模型, 这主要归因于以下两点: 首先, 相对于溶液中的离子数量, 从溶液中除去离子不可忽略; 其次, 颗粒内扩散在很大程度上依赖于吸附体系中固相浓度.

表 2 颗粒内扩散方程拟合结果

Table 2 Results from linear regression of intraparticle diffusion equation plots						
$c_0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_{w1}/min^{-1}	方程	R_1^2	K_{w2}/min^{-1}	方程	R_2^2
100	81.51	$q_t = 81.51t^{0.5} + 1.557$	0.903 2	2.097	$q_t = 2.097t^{0.5} + 73.86$	0.962 8
150	79.92	$q_t = 79.92t^{0.5} + 7.926$	0.937 5	4.018	$q_t = 79.92t^{0.5} + 7.926$	0.944 4

2.5 吸附机制

2.5.1 D-K-R 方程拟合

采用 Dubinin-Kaganer-Radushkevick (D-K-R) 模型对Pb(Ⅱ)在 AC-EDA 上的等温吸附数据进行拟合, 计算Pb(Ⅱ)在 AC-EDA 上的吸附热, D-K-R 方程形式为^[22]:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$$

式中, q_e 为平衡吸附量 ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$); q_m 为单分子层吸附量 ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$); β 为吸附能的相关常数 ($\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2}$), ε 为相对于浓度的波拉尼吸附势, 形式为:

$$\varepsilon = RT \ln(1/c_e)$$

式中, R 为气体常数 [$8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$]; T 为绝对温度 (K); c_e 为平衡吸附浓度 $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. 当以 $\ln q_e$ 和 ε^2 作图, 根据直线的斜率得出值, 由截距得出吸附量. 根据霍布森公式^[22, 23]:

$$E = \frac{-1}{\sqrt{-2\beta}}$$

式中, β 和吸附能量 E 符合以上关系式, E 为吸附能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

材料 AC-EDA 在 25、35、45℃ 下对Pb(Ⅱ)吸附的等温吸附数据如图 5 所示, D-R 方程对该等温吸附数据的拟合结果如表 3 所示. 从中可知, 材料 AC-EDA 对Pb(Ⅱ)的单分子层最大吸附量 q_m 随着温度的升高而升高, 说明该吸附是吸热反应, 升高温度有利于吸附的进行.

根据吸附能在 $1\sim8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $9\sim16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 分别对应物理吸附和化学吸附^[22], 从表 3 中可看出, 25、35、45℃ 下材料 AC-EDA 对Pb(Ⅱ)的吸附能均大于 $11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明 AC-EDA 对Pb(Ⅱ)的吸附属于化学反应过程.

2.5.2 XPS 光谱

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 AC、AC-EDA 及吸附Pb(Ⅱ)后的 AC-EDA (Pb) 的表面性质进行

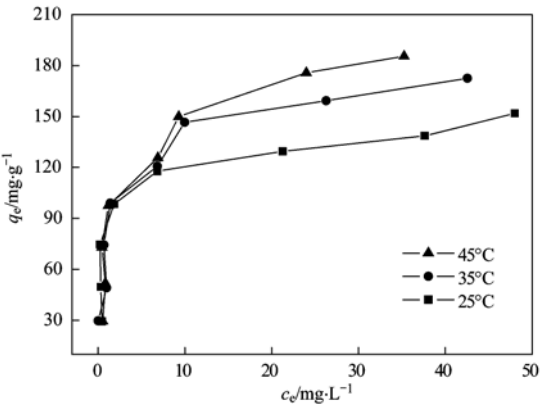


图 5 胺化改性材料 I3-EDA 对Pb(Ⅱ)的等温吸附线

Fig. 5 Isotherms of lead (Ⅱ) adsorption on mine-modified carbon I3-EDA

表 3 样品 C1 的 D-K-R 方程及参数

Table 3 DR isotherm parameters of C1				
温度 /℃	q_m / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	E / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	β	R^2
45	192	11.56	-3.73E-09	0.972
35	179	11.58	-3.74E-09	0.971
25	144	15.41	-2.10E-09	0.962

了研究, 结果见图 6. 从总谱来看, AC 和 AC-EDA 样品中依次出现 $\text{C}1s$ 和 $\text{O}1s$ 峰; 而 AC-EDA 样品除上述信号外, 在结合能为 400 eV 处出现 $\text{N}1s$ 峰, 表明介孔炭材料 AC 经过改性后, 乙二胺成功修饰到炭材料表面; 与 AC-EDA 谱图相比, 吸附铅离子后的材料 AC-EDA 在结合能为 138 eV 与 436 eV 处出现新的信号, 铅离子成功吸附到材料的表面; 此外, 吸附反应后材料 AC-ED 的 $\text{N}1s$ 峰明显右移, 并且这暗示着材料 AC-EDA 与Pb(Ⅱ)发生了反应, 多胺基团在吸附过程中发挥了重要作用.

AC-EDA 对Pb(Ⅱ)的高效吸附可以用皮尔森 (Pearson) 的硬软酸碱理论解释, 硬酸与硬碱、软酸与软碱能形成最稳定的加合物, 而硬酸与软碱, 硬碱与软酸形成的加合物则不稳定. 经多胺表面改性后

的 AC-EDA 为弱碱, AC-EDA 表面上的氮原子有一对孤电子对, Pb(II) 离子为软酸, 其优先与表面的氮, 软碱基团结合^[25]. 氮原子上的孤对电子与 Pb 原子空轨道形成共价键, 胺基化合物在正常条件下很容易与 Pb(II) 离子结合成单或双胺铅化合物, 从而使 Pb 能够在介孔炭表面经由功能团而吸附在表面, 最终形成稳定的 Pb(II) 化学吸附状态, 即—NH₂成为 Pb(II) 的吸附中心, 所以 AC-EDA 上的胺基对 Pb(II) 的化学吸附起重要作用^[24, 25].

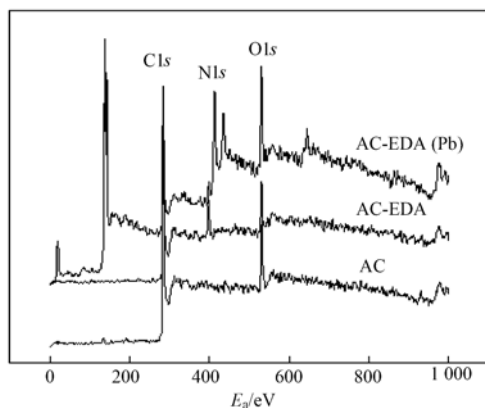


图6 材料 AC、AC-EDA 与吸附 Pb(II) 后的 XPS 色谱图

Fig. 6 XPS of AC and AC-EDA before and after Pb(II) adsorption

3 结论

(1) 多胺功能化介孔生物质炭对 Pb(II) 的吸附速率快、吸附量大. 在 45℃ 下, AC-EDA 对 Pb(II) 的 DKR 最大理论吸附量可达 192 mg·g⁻¹; 吸附效率高, 在吸附的前 5 min 内即可完成总吸附量的 70% 以上; 提高溶液 pH 有利于 AC-EDA 对 Pb(II) 的吸附.

(2) 准二级模型能较好地拟合不同浓度下 Pb(II) 在 AC-EDA 上的动力学数据, 相关系数 $R^2 > 0.99$, 表明准二级方程能较好地描述 Pb(II) 在 AC-EDA 上的吸附行为; 准二级吸附速率常数 k_2 随初始浓度的增大而逐渐减小, 说明降低溶液初始浓度, 有利于快速到达平衡吸附点.

(3) 颗粒内扩散拟合呈现双线段, 表明 AC-EDA 对 Pb(II) 的吸附受颗粒内扩散与液膜扩散共同影响; 第一阶段直线通过原点, 暗示前期吸附速率主要受颗粒内扩散影响; 第二阶段线段不通过原点, 说明液膜扩散对吸附速率起主导作用.

(4) Pb(II) 在材料 AC-EDA 上的前期吸附数据远离 Elovich 曲线, 暗示 AC-EDA 对 Pb(II) 的吸附存在非均质表面吸附能. 不同温度下, AC-EDA 对

Pb(II) 的 D-K-R 吸附能 $> 11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明 Pb(II) 在 AC-EDA 上的吸附是化学吸附; Pb(II) 吸附前后的 XPS 光谱表明, 多胺基团在吸附过程中发挥了重要作用.

参考文献:

- [1] King P, Rakesh N, Beenalahari S, *et al.* Removal of lead from aqueous solution using *Syzygium cumini* L.: Equilibrium and kinetic studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **142** (1-2): 340-347.
- [2] 辛鹏举. 铅的毒性效应及作用机制研究进展[J]. *国外医学卫生学分册*, 2008, **35**(2): 70-74.
- [3] 郭学益, 公琪琪, 梁沙, 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.
- [4] 张永利, 王承智, 史册, 等. 基于废陶瓷的多孔陶瓷研制及其对 Ni²⁺ 的吸附性能[J]. *环境科学*, 2013, **34**(7): 2694-2703.
- [5] Wang X B, Cai W P, Liu S W, *et al.* ZnO hollow microspheres with exposed porous nanosheets surface: Structurally enhanced adsorption towards heavy metal ions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, **422**: 199-205.
- [6] 梁霞, 王学江. 活性炭改性方法及其在水处理中的应用[J]. *水处理技术*, 2011, **37**(8): 1-6.
- [7] 张萌, 杨亚提, 秦睿, 等. 二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd²⁺ 离子的吸附研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(7): 2677-2685.
- [8] 吴宁梅, 李正魁. 改性水凝胶的制备及其对 Pb²⁺、Cd²⁺ 吸附性能研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(6): 2263-2270.
- [9] 李坤权, 郑正, 蒋剑春, 等. 铅在棉秆基活性炭上的吸附动力学与热力学[J]. *环境科学*, 2010, **31**(5): 1402-1408.
- [10] Wang J H, Zheng S R, Shao Y, *et al.* Amino-functionalized Fe₃O₄ @ SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **349**(1): 293-299.
- [11] Tang Y L, Liang S, Wang J T, *et al.* Amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous composite microspheres for Pb(II) and Cd(II) removal[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, **25**(4): 830-837.
- [12] Tseng R L, Wu C F, Juang R S. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2010, **41** (6): 661-669.
- [13] El-Khaiary M I, Malash G F, Ho Y S. On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems[J]. *Desalination*, 2010, **257**(1-3): 93-101.
- [14] Ghasemi N, Tamri P, Khademi A, *et al.* Linearized Equations of Pseudo Second-order Kinetic for the Adsorption of Pb(II) on Pistacia Atlantica Shells [J]. *IERI Procedia*, 2013, **5**: 232-237.
- [15] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-

- chitosan systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **150** (2-3): 366-373.
- [16] Akkaya T, Gülfen M, Olgun U. Adsorption of rhodium(III) ions onto poly (1, 8-diaminonaphthalene) chelating polymer: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study[J]. Reactive and Functional Polymers, 2013, **73**(12) 1589-1596.
- [17] Javadian H, Taghavi M. Application of novel Polypyrrole/thiol-functionalized zeolite Beta/MCM- 41 type mesoporous silica nanocomposite for adsorption of Hg^{2+} from aqueous solution and industrial wastewater: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies[J]. Applied Surface Science, 2014, **289**: 487-494.
- [18] Ho Y S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods [J]. Water Research, 2006, **40**(1): 119-125.
- [19] Peers A M. Elovich adsorption kinetics and the heterogeneous surface[J]. Journal of Catalysis, 1965, **4**(4): 499-503.
- [20] Ogata F, Kawasaki N. Adsorption of Pt(IV) and Pd(II) by calcined dried aluminum hydroxide gel from aqueous solution system [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, **1**(4): 1013-1019.
- [21] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **153**(1-3): 1-8.
- [22] Shen S, Pan T, Liu X, *et al.* Adsorption of Rh(III) complexes from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion-exchange resin Diaion WA21J [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **179**(1-3): 104-112.
- [23] Shen S, Guishen L, Pan T, *et al.* Selective adsorption of Pt ions from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA21J [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, **364**(2): 482-489.
- [24] Hernández-Morales V, Nava R, Acosta-Silva Y J, *et al.* Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with $-NH_2$ groups [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, **160**: 133-142.
- [25] Yu J X, Tong M, Sun X M, *et al.* A simple method to prepare poly(amic acid)-modified biomass for enhancement of lead and cadmium adsorption [J]. Biochemical Engineering Journal, 2007, **33**(2): 126-133.

CONTENTS

Chemical Characteristics in Airborne Particulate Matter (PM ₁₀) During a High Pollution Spring Dust Storm Episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China	LIU Qing-yang, LIU Yan-ju, ZHAO Qiang, <i>et al.</i> (2843)
Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles During Haze Weather in Hangzhou	CHEN Qiu-fang, SUN Zai, XIE Xiao-fang (2851)
Effect of Meteorological Factors on Characteristics of PCDD/F Pollution in Guangzhou	DU Guo-yong, SU Yuan, REN Ming-zhong, <i>et al.</i> (2857)
Atmospheric CO ₂ Data Filtering Method and Characteristics of the Molar Fractions at the Longfengshan WMO/GAW Regional Station in China	LUAN Tian, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (2864)
Influence of Atmospheric Transport on Air Pollutant Levels at a Mountain Background Site of East China	SU Bin-bin, XU Ju-yang, ZHANG Ruo-yu, <i>et al.</i> (2871)
Determining the Concentration of Coating Solution Attaching to Honeycomb Denuder in Summer in Tianjin	ZHANG Shi-jian, JI Ya-qin, ZHANG Lei-bo, <i>et al.</i> (2878)
Characterization of Lead Size Distributions with Different Process in Lead-Zinc Smelter	LIANG Jun-ning, LI Wen-hui, GE Yi, <i>et al.</i> (2883)
Effect of KI Modified Clay on Elemental Mercury Removal Efficiency	SHEN Bo-xiong, CHEN Jian-hong, CAI Ji, <i>et al.</i> (2890)
Characteristics of Odors and VOCs from Sludge Direct Drying Process	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (2897)
Research of Early-warning Method for Regional Groundwater Pollution Based on Risk Management	BAI Li-ping, WANG Ye-yao, GUO Yong-li, <i>et al.</i> (2903)
Dynamic Response of Riverine Nitrate Flux to Net Anthropogenic Nitrogen Inputs in A Typical River in Zhejiang Province over the 1980-2010 Period	ZHANG Bai-fa, CHEN Ding-jiang (2911)
Research on the Influence of Urban Land Use Structure and Pattern on Nitrogen, Phosphorus of Wetland Water Environment in Xianlin New Town of Nanjing	CAI Chun-xiao, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2920)
Profile Nutrient Distribution and Sedimentary Characteristics in Typical Marshes of Sanjiang Plain	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (2928)
Source and Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil in Karst Underground River Basin	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (2937)
Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	ZHANG Tao, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2944)
Hydrogen and Oxygen Isotopes of Lake Water and Geothermal Spring Water in Arid Area of South Tibet	XIAO Ke, SHEN Li-cheng, WANG Peng (2952)
Preliminary Research on the Feature of Dissolved Inorganic Carbon in Wulixia Reservoir in Summer, Guangxi, China	LIU Wen, PU Jun-bing, YU Shi, <i>et al.</i> (2959)
Distribution of Heavy Metals in Xiangsi River Valley of Tongling, China	CHEN Li-wei, XU Xiao-chun, WANG Jun, <i>et al.</i> (2967)
Volume Fraction of Gas Vesicle and Floating Characteristics of Cyanobacteria in Taihu Lake Under Different Pressures	WANG Wei, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i> (2974)
Degradation of Dimethyl Phthalate by Ti(IV)-catalyzed O ₃ /H ₂ O ₂ Under Acidic Conditions	GAO Yan, SHEN Tong-dong, CHEN Yao, <i>et al.</i> (2980)
Influence of Inorganic Ions and Humic Acid on the Removal of Pb(II) and Hg(II) in Water by Zero-Valent Iron	SHI Qiu-ling, ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2985)
Synthesis of Hydroxyapatite/Magnetite/Zeolite Composite for Congo Red Removal from Aqueous Solution	FANG Qiao, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2992)
Corrosion of Stainless Steel 201, 304 and 316L in the Simulated Sewage Pipes Reactor	BAO Guo-dong, ZUO Jian-e, WANG Ya-jiao, <i>et al.</i> (3002)
Experimental Study of Adhesion Properties Between Membrane Surface and Humic Acid During Microfiltration	WANG Lei, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (3007)
Coating Modification of Anthracite Substrates in Vertical-flow Constructed Wetlands by LDHs Synthesized from Different Metal Compounds and the Nitrogen Removal Efficiencies	ZHANG Xiang-ling, GUO Lu, CHEN Jun-jie, <i>et al.</i> (3012)
Atrazine Wastewater Treatment in a SPC Membrane-Aerated Genetically Engineered Microorganism Biofilm Reactor	LIU Chun, GONG Peng-fei, XIAO Tai-min, <i>et al.</i> (3018)
Influencing Factors for Operational Performance of a Biofilm Reactor with Microbubble Aeration Using SPG Membrane	ZHANG Lei, ZHANG Ming, LIU Chun, <i>et al.</i> (3024)
Variations in the Active Characteristics of Sludge During the Operation of an Aerobic Membrane Bioreactor and Their Effects on Membrane Fouling	CHEN Xuan, TANG Bing, ZHANG Zi, <i>et al.</i> (3031)
Effects of Anaerobic Feeding Period on Nitrifying Granular	LIU Wen-ru, YIN Fang-fang, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3038)
Influencing Factors of Sludge Liquor Treatment in UASBB	LI Ya-feng, MA Chen-xi, ZHANG Chi (3044)
Background Values of As and Hg in Surface Dusts in the Vicinity of Kaifeng City and Their Application	CHEN Yan-fang, MA Jian-hua, DONG Yun-wu, <i>et al.</i> (3052)
Concentrations and Health Risks of Toxic Metals in Surface Dust in Kindergartens of Beijing	DUAN Heng-yi, WU Ya-tao, WANG Jue, <i>et al.</i> (3060)
Polychlorinated Biphenyls in House Dust at an E-waste Site and Urban Site in the Pearl River Delta, Southern China; Sources and Human Exposure and Health Risks	ZHU Zhi-cheng, CHEN She-jun, DING Nan, <i>et al.</i> (3066)
Responses of Soil Total Organic Carbon and Dissolved Organic Carbon to Simulated Nitrogen Deposition in Temperate Typical Steppe in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (3073)
Effects of Different Fertilizer Species on Carbon and Nitrogen Leaching in a Reddish Paddy Soil	LIU Xi-yu, ZOU Jing-dong, XU Li-li, <i>et al.</i> (3083)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Speciation of Exogenous Cu in an Acid Soil	HUANG Guo-yong, FU Qing-ling, ZHU Jun, <i>et al.</i> (3091)
Evaluation of Compounding EDTA and Citric Acid on Remediation of Heavy Metals Contaminated Soil	YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min (3096)
Soil Biochemical Characteristics in Different Ecological Systems and Their Relationships with Soil Respiration and N ₂ O Emission	CHEN Ling, FAN Hui, JIANG Jing-yang (3102)
Contribution of Different Processes in Wetland Soil N ₂ O Production in Different Restoration Phases of the Yellow River Estuary, China	SUN Wen-guang, SUN Zhi-gao, GAN Zhuo-ting, <i>et al.</i> (3110)
Effects of Combined Applications of Pig Manure and Chemical Fertilizers on CH ₄ and N ₂ O Emissions and Their Global Warming Potentials in Paddy Fields with Double-Rice Cropping	WANG Cong, SHEN Jian-lin, ZHENG Liang, <i>et al.</i> (3120)
Influence of Ozone on Snap Bean Under Ambient Air in Two Sites of Northern China	YUAN Xiang-yang, ZHANG Wei-wei, SUN Jing-song, <i>et al.</i> (3128)
Arbuscular Mycorrhizal Symbiosis Influences the Biological Effects of Nano-ZnO on Maize	WANG Wei-zhong, WANG Fa-yuan, LI Shuai, <i>et al.</i> (3135)
Effect of Arbuscular Mycorrhizae on Growth, Heavy Metal Uptake and Accumulation of <i>Zenia insignis</i> Chun Seedlings	LI Xia, PENG Xia-wei, WU Song-lin, <i>et al.</i> (3142)
Effects of Phosphorus-containing Substances on Arsenic Uptake by Rice	LEI Ming, ZENG min, LIAO Bo-han, <i>et al.</i> (3149)
Ecotoxicological Effect and Soil Environmental Criteria of the Heavy Metal Chromium(VI)	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, WANG Wan-hua, <i>et al.</i> (3155)
Promotion Effects of Vitamin B ₁₂ on the Degradation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl by <i>Nostoc</i> PD-2	LIU Jia-yu, XIAO Wen-feng, LU Li-ping, <i>et al.</i> (3162)
Isolation, Identification and Characterization of a Diethylstilbestrol-degrading Bacterial Strain <i>Serratia</i> sp.	XU Ran-fang, SUN Min-xia, LIU Juan, <i>et al.</i> (3169)
Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Wild Crucian Carp and Exposure Estimation of Dietary Intake	WANG Jun-xia, WANG Chun-yan, LIU Li-li, <i>et al.</i> (3175)
Cloning of Full-length cDNA of HMGR from <i>Gobiocypris rarus</i> and Analysis of Its Expression Profiles in Male Exposed to Pentachlorophenol	DENG Chuan, MAO Si-yu, XIONG Li, <i>et al.</i> (3183)
Effects of Algae and Kaolinite Particles on the Survival of Bacteriophage MS2	HE Qiang, WU Qing-qing, MA Hong-fang, <i>et al.</i> (3192)
Adsorption Kinetics and Mechanism of Lead(II) on Polyamine-Functionalized Mesoporous Activated Carbon	LI Kun-quan, WANG Yan-jin, YANG Mei-rong, <i>et al.</i> (3198)
Influence of Biological Activated Carbon Dosage on Landfill Leachate Treatment	CUI Yan-rui, GUO Yan, WU Qing, <i>et al.</i> (3206)
Effect of Economic Structure Adjustment on Pollution Emission: A Case Study of COD	LI Ming-sheng, ZHOU Lei, CHEN Yuan-hang, <i>et al.</i> (3212)
Reasons for the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su (3219)
Discussion on Reduction Potential of CH ₄ Emission Intensity for Early Off-take Practice of Grazing Yak	WANG Shi-ping, Andreas Wilkes, WANG Ya-yun, <i>et al.</i> (3225)
Review of Dual Stable Isotope Technique for Nitrate Source Identification in Surface- and Groundwater in China	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, YU Gui-rui, <i>et al.</i> (3230)

《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8月15日 第35卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 8 Aug. 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