

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第1期

Vol.36 No.1

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年夏季典型光化学污染过程中长三角典型城市O ₃ 来源识别	李浩, 李莉, 黄成, 安静宇, 严茹莎, 黄海英, 王杨君, 卢清, 王倩, 楼晟荣, 王红丽, 周敏, 陶士康, 乔利平, 陈明华(1)
厦门冬春季大气VOCs的污染特征及臭氧生成潜势	徐慧, 张晗, 邢振雨, 邓君俊(11)
近10年海南岛大气NO ₂ 的时空变化及污染物来源解析	符传博, 陈有龙, 丹利, 唐家翔(18)
稻草烟尘中有机碳/元素碳及水溶性离子的组成	洪蕾, 刘刚, 杨孟, 徐慧, 李久海, 陈惠雨, 黄柯, 杨伟宗, 吴丹(25)
气相色谱-脉冲氦离子化检测法(GC-PDHID)分析大气中分子氢(H ₂)浓度	栾天, 方双喜, 周凌晔, 王红阳, 张根(34)
小浪底水库影响下的黄河花园口站和小浪底站pCO ₂ 特征及扩散通量	张永领, 杨小林, 张东(40)
夏季中国东海生源有机硫化物的分布及其影响因素研究	李江萍, 张洪海, 杨桂朋(49)
基于Landsat 8影像估算新安江水库总悬浮物浓度	张毅博, 张运林, 查勇, 施坤, 周永强, 王明珠(56)
温瑞塘河流域水体污染时空分异特征及污染源识别	马小雪, 王腊春, 廖玲玲(64)
人类活动影响下水化学特征的影响: 以西江中上游流域为例	于爽, 孙平安, 杜文越, 何师意, 李瑞(72)
太湖梅梁湾不同形态磷周年变化规律及藻类响应研究	汪明, 武晓飞, 李大鹏, 李祥, 黄勇(80)
鄱阳湖沉积物可转化态氮分布特征及其对江湖关系变化的响应	沈洪艳, 张绵绵, 倪兆奎, 王圣瑞(87)
影响浑太河流域大型底栖动物群落结构的环境因子分析	李艳利, 李艳粉, 徐宗学(94)
水华生消过程对巢湖沉积物微生物群落结构的影响	刁晓君, 李一葳, 王曙光(107)
蓝藻水华聚集对水葫芦生理生态的影响	吴婷婷, 刘国锋, 韩士群, 周庆, 唐婉莹(114)
汞在小浪底水库的赋存形态及其时空变化	程柳, 毛宇翔, 麻冰涓, 王梅(121)
三峡库区典型农田小流域土壤汞的空间分布特征	王娅, 赵铮, 木志坚, 王定勇, 余亚伟(130)
三峡库区农林复合小流域水体汞的时空变化特征	赵铮, 王娅, 木志坚, 王定勇(136)
环境条件对三峡库区消落带土壤中邻苯二甲酸二丁酯向上覆水静态迁移释放的影响	宋娇艳, 木志坚, 王强, 杨志丹, 王法(143)
三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征	高洁, 江韬, 李璐璐, 陈雪霜, 魏世强, 王定勇, 闫金龙, 赵铮(151)
舟山渔场有色溶解有机物(CDOM)的三维荧光-平行因子分析	周倩倩, 苏荣国, 白莹, 张传松, 石晓勇(163)
太原市小店污灌区地下水中多环芳烃与有机氯农药污染特征及分布规律	李佳乐, 张彩香, 王焰新, 廖小平, 姚林林, 刘敏, 徐亮(172)
厦门杏林湾水系表层沉积物中PAHs分析与风险评估	程启明, 黄青, 廖祯妮, 苏丽, 刘兴强, 唐剑锋(179)
两种不同的地下水污染风险评价体系对比分析: 以北京市平原区为例	王红娜, 何江涛, 马文洁, 许真(186)
大冶湖滨岸带重金属水-土迁移特征与风险评价	张家泉, 李秀, 张全发, 李琼, 肖文胜, 王永奎, 张建春, 盖希光(194)
铁盐絮凝法从阳宗海湖水中除砷研究与现场扩大试验	陈景, 张曙, 杨项军, 黄章杰, 王世雄, 王莞, 韦群燕, 张艮林, 肖军(202)
铋银氧化物混合物高效氧化降解四溴双酚A的研究	陈满堂, 宋洲, 王楠, 丁耀彬, 廖海星, 朱丽华(209)
一种纳米级不定形碳对水中四环素的吸附研究	吴亦潇, 李爱民, 汪的华, 张维昊(215)
磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为	张聪璐, 胡筱敏, 赵研, 苏雷(221)
腐殖酸-高岭土复合体形成机制及对三氯乙烯的吸附	朱晓婧, 何江涛, 苏思慧(227)
降温过程对ANAMMOX工艺城市污水处理系统中微生物群落的影响	赵志瑞, 苗志加, 李铎, 崔丙健, 万敬敏, 马斌, 白志辉, 张洪勋(237)
FISH-NanoSIMS技术在环境微生物生态学上的应用研究	陈晨, 柏耀辉, 梁金松, 袁林江(244)
微囊藻毒素-LR对恶臭假单胞菌细胞活性和表面特性的影响	邓庭进, 叶锦韶, 彭辉, 刘芷辰, 刘则华, 尹华, 陈烁娜(252)
微生物除臭剂的筛选、复配及其除臭条件的优化	曾苏, 李南华, 盛洪产, 贺琨, 胡子全(259)
舟山青浜岛水体及海产品中有机氯农药的分布和富集特征	张泽洲, 邢新丽, 顾延生, 桂福坤, 祁士华, 黄焕芳, 瞿程凯, 张莉(266)
四川凉山藏彝青少年头发中多氯联苯污染水平的研究	周莹, 孙一鸣, 金军, 雷建容, 秦贵平, 何雪珠, 林尤静(274)
铜、毒死蜱单一与复合暴露对蚯蚓的毒性作用	徐冬梅, 王彦华, 王楠, 饶桂维(280)
外源硒对黄瓜抗性、镉积累及镉化学形态的影响	熊仕娟, 刘俊, 徐卫红, 谢文文, 陈蓉, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体(286)
厦门市道路灰尘中铂族元素的污染特征	洪振宇, 洪有为, 尹丽倩, 陈进生, 陈衍婷, 徐玲玲(295)
洋河流域不同土地利用类型土壤硒(Se)分布及影响因素	商靖敏, 罗维, 吴光红, 徐兰, 高佳佳, 孔佩儒, 毕翔, 程志刚(301)
不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究	吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 吕宏虹, 苏翠翠, 孔德超(309)
畜禽粪便有机肥中Cu、Zn在不同农田土壤中的形态归趋和有效性动态变化	商和平, 李洋, 张涛, 苏德纯(314)
华南某市生活垃圾组成特征分析	张海龙, 李祥平, 齐剑英, 陈永亨, 方建德(325)
生物沥浸耦合类Fenton氧化调理城市污泥	刘昌庚, 张盼月, 蒋娇娇, 曾成华, 黄毅, 徐国印(333)
基于平面波导型荧光免疫传感器的双酚A检测适用性研究	徐玮琦, 张永明, 周小红, 施汉昌(338)
一种新型“Turn-on”荧光探针用于硫化氢可视化检测	刘春霞, 马兴, 魏国华, 杜宇国(343)
典型黄土区油松树干液流变化特征分析	张涵丹, 卫伟, 陈利顶, 于洋, 杨磊, 贾福岩(349)
利用巨藻发酵产氢气与挥发性有机酸的研究	赵晓娟, 范晓蕾, 郭荣波, 薛志欣, 杨智满, 袁宪正, 邱艳玲(357)
人工纳米颗粒在水体中的行为及其对浮游植物的影响	李曼璐, 姜玥璐(365)
《环境科学》征订启事(251) 《环境科学》征稿简则(294) 信息(236, 243, 273, 300)	

腐殖酸-高岭土复合体形成机制及对三氯乙烯的吸附

朱晓婧, 何江涛*, 苏思慧

(中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: 为探究土壤中有机组分与无机矿质组分相互作用的机制,以腐殖酸代表有机质、高岭土代表无机矿质,制备不同有机质含量的腐殖酸-高岭土复合体模拟样品,进行三氯乙烯的吸附实验研究。结果表明,各吸附剂样品对三氯乙烯的吸附符合Freundlich等温模型,且吸附量的实际值与理论叠加值有明显差异,说明复合体样品中腐殖酸与高岭土之间存在相互作用。结合红外光谱、比表面积孔分析等多类表征,推测腐殖酸与高岭土相互作用的机制为:腐殖酸含量较低时,腐殖酸分子首先分布于高岭土表面的活性位点上,随着腐殖酸含量的增加(有机质-矿质质量比O/M为0.02~0.04),部分腐殖酸分子进入高岭土表面的孔隙,达到相对稳定后腐殖酸分子继续作用于高岭土表面形成第一层腐殖酸分子膜(O/M为0.04~0.08),随着腐殖酸含量继续增加(O/M为0.08~0.10),更多的腐殖酸分子通过与第一层腐殖酸膜相互作用而在高岭土表面进行第二层叠加,同时第一层被压缩,第二层叠加相对稳定后(O/M为0.10~0.16),仍有部分腐殖酸叠加至第二层之上进行第三层叠加,随后内层腐殖酸进一步被压缩(O/M为0.16~0.24),但可能仍有少量腐殖酸分子和聚集体继续下一层叠加。

关键词: 有机-矿质复合体; 腐殖酸; 高岭土; 三氯乙烯; 吸附

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)01-0227-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.01.030

Forming Mechanism of Humic Acid-Kaolin Complexes and the Adsorption of Trichloroethylene

ZHU Xiao-jing, HE Jiang-tao*, SU Si-hui

(Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The interaction between soil organic components and mineral components was explored in this study. Humic acid and kaolin were used for the preparation of organic-mineral complexes with different contents of organic matter, for experimental study of the adsorption of trichloroethylene. The results showed that the adsorption of trichloroethylene fitted the Freundlich isotherm model. The existence of interaction between humic acid and kaolin was indicated by the significant difference between the actual value and the theoretically overlaid value of the adsorption capacity. With various characterizations, such as FTIR and surface area & pore analysis, the mechanism of interaction between humic acid and kaolin was suggested as follows. When their contents were low, humic acid molecules firstly loaded on the surface binding sites of kaolin. Then with the content increased, as O/M (organic-mineral mass ratio) was 0.02-0.04, some surface pores of kaolin were filled by part of the molecules. After reaching a relatively stable stage, as O/M was 0.04-0.08, humic molecules continued to load on the surface of kaolin and formed the first humic molecule-layer. With humic acid content continued increasing, as O/M was 0.08-0.10, more humic molecules attached to kaolin surface through the interaction with the first layer of molecules and then formed the second layer. O/M was 0.10-0.16 as the whole second layer stage, meanwhile the first layer was compressed. Then when O/M was 0.16-0.24, there were still some humic loadings onto the second layer as the third layer, and further compressed the inner humic acid layers. Besides, some humic acid molecules or aggregates might go on attaching to form as further outer layer.

Key words: organic-mineral complexes; humic acid; kaolin; trichloroethylene; adsorption

有机污染物在地质环境中的吸附行为,是直接
影响有机污染物在环境质量迁移、转化及其归宿的
重要因素^[1]。土壤对有机物的吸附是由土壤中的矿
物组分和土壤有机碳两部分共同作用的结果^[2],实
际上,土壤中有有机、无机组分往往相互结合,形成
“有机-矿质复合体”,改变了无机矿物的表面性质和
有机质的形态结构,这理论上会影响土壤对污染物
的吸附性能^[3]。但是,已有研究大部分致力于地质
吸附剂中有机质的物理形态或有机组分对吸附行为
的影响,而致力于地质吸附剂中有机物与无机矿物

相互作用对吸附行为的影响的研究较少^[1]。近年来
学者们通过研究提出的土壤中有有机质与矿质的相互
作用模式主要为如下四类:大颗粒有机质聚集体通
过多种机制与矿质表面相结合^[4]、有机质在矿质表
面进行双分子层叠加^[5]、有机质在矿质表面进行多

收稿日期: 2014-03-25; 修订日期: 2014-08-12

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(2012065); 环境保护公
益性行业科研专项(20120953-2)

作者简介: 朱晓婧(1991~),女,硕士研究生,主要研究方向为地
下水环境, E-mail: coleaniechu@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: jthe@cugb.edu.cn

分子层垂向叠加^[6]、液相有机质与矿质表面有机质对溶液中有机的化合物的吸附有竞争作用^[7]。关于有机-矿质复合体对有机污染物的吸附作用,苏思慧等^[1]的研究表明,对于腐殖酸-蒙脱土复合体,蒙脱土与其表面直接接触的腐殖酸发生相互作用,改变了腐殖酸的性质,使之吸附三氯乙烯的能力增强,而外层叠加的腐殖酸则保留原有的性质不发生改变;张小亮等^[8]和韩璐等^[9]的研究表明,随着三氯乙烯初始浓度的增加,复合体中腐殖酸的吸附贡献上升,矿质的贡献率下降,二者对三氯乙烯的吸附竞争减小。张坤峰等^[10]的研究表明,随着有机-矿质复合体的形成,矿质表面内层有机质碳链发生卷曲、压缩作用,使得有机质内部孔隙度变小。

本实验以地下水中常见有机污染物三氯乙烯^[11] (trichloroethylene, TCE) 代表典型疏水性有机污染物,以不同质量比的腐殖酸(humic acid, HA) 和高岭土(Kaolin, KL) 制备成高岭土-腐殖酸复合体样品,探究不同有机质-矿质质量比(organic/mineral, O/M) 的复合体对 TCE 的吸附行为影响,从而分析复合体样品形成过程中有机质与矿质之间的相互作用,以期为进一步阐明天然土壤中有机组分与无机矿质组分相互作用的机制提供依据。

1 材料与方法

1.1 模拟有机-矿质复合体的制备

以高岭土代表地质吸附剂中的无机矿质,以商用腐殖酸代表地质吸附剂中的有机质,制备高岭土-

腐殖酸复合体模拟样品。

高岭土购自国药集团化学试剂公司,化学纯, CAS: 1332-58-7; 腐殖酸购自国药集团化学试剂公司,化学纯, CAS: 1415-93-6; 三氯乙烯购自北京化工厂,分析纯,其标准溶液质量浓度为 $0.98 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; 甲醇购自 Burdick & Jackson 公司,色谱纯。

高岭土-腐殖酸复合体的制备: 称取 9 份各 50.00 g 的高岭土,分别与 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、8.00、10.00、12.00 g 腐殖酸混合,各加入 150 mL 超纯水(预调 pH 值 = 9.0) 摇匀,在 25°C 、 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下平置振荡 7 d 后,冷冻干燥。将获得的复合体样品用玛瑙研钵均匀研磨,过 250 目筛,编号 HA-1、HA-2、HA-3、HA-4、HA-5、HA-6、HA-8、HA-10、HA-12,密封保存。

样品矿物成分采用日本理学电机公司(Rigaku) D/MAX 2500 型 X 射线衍射仪测定,工作条件: 烘箱控温 60°C 、样品自然干燥、扫描范围 $2.6^{\circ} \sim 45^{\circ}$ (全岩分析),扫描速度 $6(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$ 。

以上样品各具体参数见表 1。

1.2 TCE 溶液的配制

因 TCE 溶解度小,并易挥发,故先配制高浓度的 TCE 甲醇储备液,密封低温保存。吸附批实验时再用超纯水稀释成 50、100、200、400、800、1 200、1 600、2 000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 这 8 个浓度的 TCE 溶液,从而保证了甲醇体积占溶液总体积的比例小于 0.1%,避免共溶效应。

表 1 各样品参数

Table 1 Parameters of samples

样品	矿物种类和含量/%			非晶质及黏土 矿物总量/%	$f_{\text{om}}^{1)} / \%$	有机元素成分含量/%			
	石英	方英石	莫来石			N	C	H	S
HA-1	1.90	0.70	25.83	71.57	1.96	0.10	1.00	0.24	0.09
HA-2	1.43	0.57	20.50	77.50	3.85	0.11	1.81	0.14	0.09
HA-3	1.77	0.50	21.53	76.20	5.66	0.15	2.79	0.14	0.10
HA-4	1.27	0.37	14.63	83.73	7.41	0.15	3.27	0.15	0.11
HA-5	—	0.47	23.30	76.23	9.09	0.18	3.97	0.18	0.09
HA-6	—	0.47	21.27	78.27	10.71	0.10	4.58	0.24	0.08
HA-8	—	0.37	14.97	84.67	13.79	0.16	5.11	0.29	0.08
HA-10	—	0.33	15.50	84.17	16.67	0.21	7.39	0.44	0.09
HA-12	1.47	0.43	20.00	78.10	19.35	0.25	9.00	0.55	0.11
纯 KL	1.70	0.47	16.67	81.17	0.00	0.09	0.15	0.08	0.06
纯 HA					100.00	1.22	48.30	3.44	0.61

1) f_{om} 为样品有机质质量分数

1.3 吸附批实验

向各个 20 mL 顶空瓶中投加准确称取的 50.00 mg 吸附剂样品,每一编号的吸附剂样品都进行上述

8 个浓度 TCE 溶液的吸附实验,溶液投加量为 20.00 mL,从而使顶空瓶上部空余体积尽可能小,保持 TCE 停留在液相中,减少挥发,压盖密封。不同的

吸附剂样品和 TCE 浓度都设置两组平行样,且每一 TCE 浓度组另设一空白样(不投加吸附剂样品,其它操作相同)。在 25℃、200 r·min⁻¹ 条件下平置振荡吸附 48 h 后,以 2 000 r·min⁻¹ 离心 15 min,取上清液 5 mL 注入 10 mL 顶空瓶中,压盖密封。用气相色谱法测定 TCE 浓度,空白样测试浓度作为实际初始浓度以扣除挥发、操作等误差,其余样品测试浓度作为液相平衡浓度。

1.4 分析测定方法

TCE 的分析测定采用美国安捷伦带有 7694E 顶空进样器和 Certy QA-QC 化学工作站的 Agilent 6820 气相色谱仪,检出限为 0.05 μg·L⁻¹,使用灵敏度较高的 HP-624 气相色谱柱,ECD 检测器。进样口温度 160℃,色谱柱柱流量 1.0 mL·min⁻¹,炉温 70℃(保持 10 min),ECD 检测器温度 300℃。顶空进样器条件:样品温度为 60℃,定量环温度为 7℃,传输线温度为 80℃^[12]。

1.5 数据处理

平衡时固相溶质浓度 Q_e (μg·g⁻¹) 计算方法如下:

$$Q_e = \frac{c_0 - c_e}{W} \cdot V \tag{1}$$

式中, V 是 TCE 溶液体积(L), W 是吸附剂投加量(g), c_0 和 c_e 分别是 TCE 溶液的初始浓度和平衡浓度(μg·L⁻¹)。

1.5.1 等温吸附模型

Freundlich 吸附模型:

$$Q_e = K_F \cdot c_e^N \tag{2}$$

式中, K_F 和 N 分别是关于吸附能力和吸附强度的 Freundlich 等温参数^[13]。

1.5.2 理论叠加模型

假设复合体形成过程中,高岭土与腐殖酸没有发生相互作用,则 Q_e 可看作是高岭土和腐殖酸各自单独作用的吸附量之和,即:

$$Q_{e_complex} \cdot m_{complex} = Q_{e_KL} \cdot m_{KL} + Q_{e_HA} \cdot m_{HA} \tag{3}$$

$$Q_{e_complex} = Q_{e_KL} \cdot \frac{m_{KL}}{m_{complex}} + Q_{e_HA} \cdot \frac{m_{HA}}{m_{complex}} \tag{4}$$

式中, $Q_{e_complex}$ 、 Q_{e_KL} 、 Q_{e_HA} 分别是复合体、纯高岭土、纯腐殖酸吸附 TCE 平衡时的固相溶质浓度(μg·L⁻¹), $m_{complex}$ 、 m_{KL} 、 m_{HA} 分别是复合体、纯高岭土、纯腐殖酸的质量(g)。简化式(4)得到:

$$Q_{e_complex} = Q_{e_KL} \cdot f_{KL} + Q_{e_HA} \cdot f_{om} \tag{5}$$

式中, f_{KL} 、 f_{om} 分别为复合体样品中高岭土和有机质(腐殖酸)所占的质量分数。

假设复合体、纯高岭土、纯腐殖酸吸附 TCE 都符合 Freundlich 模型,则可得:

$$Q_{e_F} = f_{KL} \cdot K_{F_KL} \cdot c_e^{N_{KL}} + f_{om} \cdot K_{F_HA} \cdot c_e^{N_{HA}} \tag{6}$$

式中, Q_{e_F} 为按 Freundlich 模型叠加所得的平衡固相溶质浓度(μg·L⁻¹), K_{F_KL} 、 K_{F_HA} 、 N_{KL} 、 N_{HA} 分别为纯高岭土、纯腐殖酸吸附 TCE 实验所得的 Freundlich 等温参数。

2 结果与分析

2.1 吸附批实验结果

吸附剂样品吸附 TCE 的 Freundlich 等温模型拟合参数如表 2 所示。

表 2 高岭土、腐殖酸和有机-矿质复合体样品吸附 TCE 的 Freundlich 等温模型拟合参数

Table 2 Coefficients and parameters of Freundlich isotherm fitting of TCE adsorption on kaolin, humic acid and organic-mineral complexes			
样品	K_F	N	R^2
HA-1	0.327 9	1.046 3	0.986 1
HA-2	0.900 0	0.693 5	0.915 1
HA-3	0.053 6	1.167 8	0.990 6
HA-4	0.080 6	1.144 7	0.981 2
HA-5	0.858 7	0.683 0	0.923 2
HA-6	0.026 5	1.236 0	0.989 1
HA-8	0.007 7	1.488 5	0.965 7
HA-10	0.279 0	1.016 8	0.998 1
HA-12	1.823 0	0.558 5	0.779 5
纯 KL	0.052 4	1.166 8	0.995 2
纯 HA	0.727 7	0.833 2	0.990 1

假设复合体制备过程中,高岭土与腐殖酸没有发生任何相互作用和反应,则 TCE 在复合体上的吸附量应该等于 TCE 在对应质量比例的高岭土和腐殖酸上的吸附量之和,即为理论叠加计算值。实际实验结果与理论叠加值之间的差距,可以体现复合体制备过程中,高岭土与腐殖酸之间相互作用所产生的变化。

选取 4 组典型土样作 Q_e 的叠加值(overlay)与实际值(actual)的对比图(Q_e - c_e),如图 1 所示,叠加值与实际值皆有一定的差异,故认为复合体形成过程中,高岭土与腐殖酸发生了相互作用。

2.2 样品表征结果

2.2.1 红外光谱分析

样品的红外光谱由北京大学分析测试中心 Magna-IR 750 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司),按 1:200 的样品 KBr 比,采用压片法

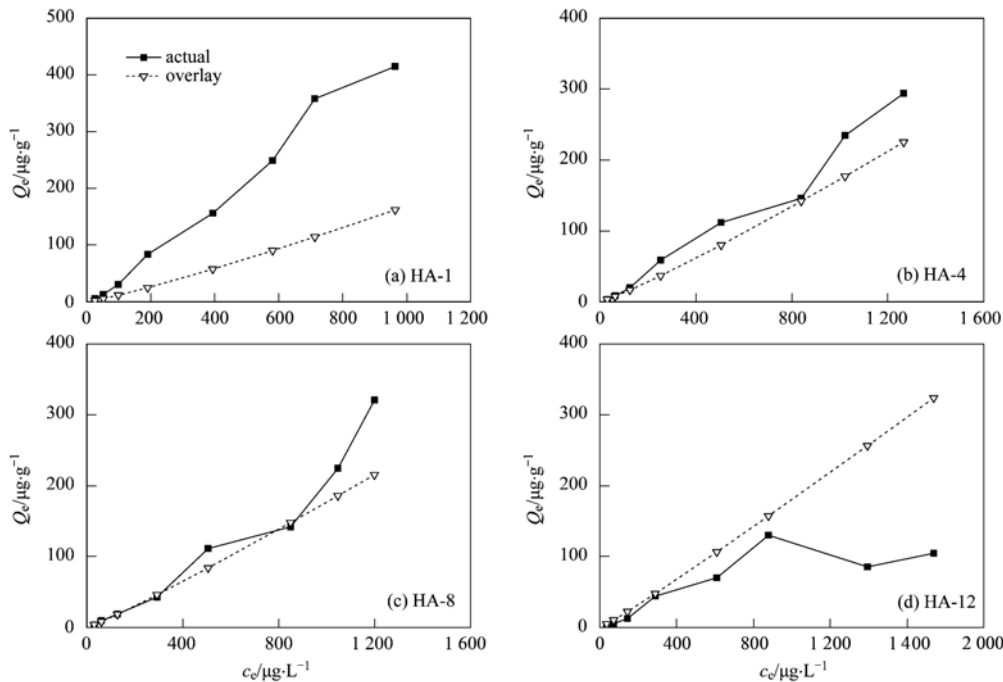


图 1 叠加值与实际值的对比 (Q_e-c_e)

Fig. 1 Contrast of the overlay values and the actual values (Q_e-c_e)

定量分析测定.

腐殖酸的红外光谱图如图 2(a) 所示, 分析可知, 在 $1\,709\text{ cm}^{-1}$ 处出现羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 在 $3\,414\text{ cm}^{-1}$ 处出现游离态仲酰胺的伸缩

振动峰, 在 $3\,618\text{ cm}^{-1}$ 处出现游离态 —OH 的小尖峰, 而在 $3\,000\sim3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处出现缔合态 —OH 的宽峰, 具体各波数 (wave number) 处的归属列于表 3^[14, 15].

表 3 腐殖酸纯品红外光谱的特征吸收带归属

Table 3 Assignment of absorption bands in FTIR spectra of humic acid

波数 (吸收带位置)/ cm^{-1}	归属	波数 (吸收带位置)/ cm^{-1}	归属
3 650 ~ 3 600	游离的醇或者酚	1 612	芳烃骨架振动
3 618	非缔合的 —OH	1 380	脂肪烃类中 —CH_3 和 —CH_2
3 500 ~ 3 200	游离的醇或者酚形成氢键	1 265	酯类
3 414	游离的仲酰胺	1 100	仲醇
3 000 ~ 2 500	缔合的 —OH	1 050	伯醇
1 709	羧酸	900	脂类骨架振动

高岭土的红外光谱图如图 2(b) 所示. 波数为 $3\,697$ 、 $3\,669$ 和 $3\,653\text{ cm}^{-1}$ 处的高岭石八面体配位的外部 O—H 键的吸收峰和 $3\,620\text{ cm}^{-1}$ 处的高岭石结构单元层四面体片与八面体片结合面上 OH 振动引起的吸收峰是高岭石的特征吸收峰^[16], 从中可见, 这几个峰都较弱, 说明本实验所用的高岭土样品在生产工艺流程中, 其结构受到一定程度的破坏, 部分八面体片可能单独存在. $1\,103\text{ cm}^{-1}$ 处的最强吸收峰为 Si—O 键伸缩振动引起的^[17], 912 cm^{-1} 处为 Al—(OH·O) 八面体片中的 Al—O—H 弯曲振动^[16], 说明高岭土样品中可能有部分无序状态的四面体-八面体混层结构和少量的铝氧八面体碎片. 但这并不

意味着高岭土结构中硅氧四面体组成 1:1 层状结构的铝氧八面体 Al—O—H 在 912 cm^{-1} 处不会出峰, 目前尚无法区分残留游离铝氧八面体碎片与结合态, 故有待进一步实验研究. 756 cm^{-1} 处的弱峰为石英的 Si—Si 键伸缩振动引起的^[16], 说明高岭土样品中含有少量石英. $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由于附着水振动引起的, 一般不作考虑^[16].

由表 1 可知, 本实验购得的高岭土主要由非晶态物质和一部分莫来石组成, 并含有少量方英石, 表明此高岭土在加工过程中经历了 $1\,200^\circ\text{C}$ 左右的煅烧, 非晶态的主要成分是高岭土热解析出的非晶莫来石、非晶相二氧化硅、非晶相氧化铝等物质,

莫来石和方英石都是在高温条件下 ($>1\,000^{\circ}\text{C}$) 从非晶相物质中结晶而来^[18]. 实际土壤中由于微生物和自然环境的作用, 高岭土的晶格往往已被破坏,

或者转化为混层结构, 因而本实验所用的高岭土样品比之严格以结晶完整的高岭石为主要成分的样品更符合实际土壤情况.

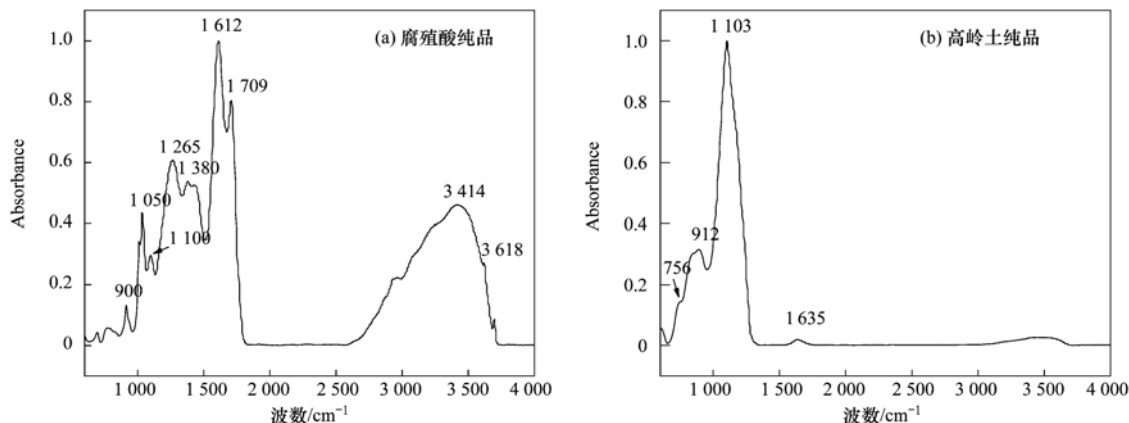


图2 纯腐殖酸样品和纯高岭土样品的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of HA and Kaolin

由于波数小于 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处高岭土峰和腐殖酸峰位置重叠, 所以此区域复合体的峰不适于分析, 选择大于 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 处的腐殖酸典型波数 ($1\,380$ 、 $1\,612$ 、 $1\,709$ 、 $3\,414\text{ cm}^{-1}$), 比较对应的复合体峰强, 作这 4 个波数处的峰值 (absorbance)-O/M 图, 如图 3 所示, 发现在这 4 个波数处, 峰值随着有机质含量升高的变化趋势相同, 总体为: O/M 0.02 ~ 0.06 时峰值增大; O/M 0.06 ~ 0.08 时峰值减小, 说明此时腐殖酸特征官能团被掩藏起来; O/M 为 0.08 ~ 0.016 时峰值再次增大, 说明此阶段腐殖酸官能团再次暴露出来; O/M 为 0.016 ~ 0.20 时峰值略微下降, O/M 为 0.20 ~ 0.24 时峰值略微回升.

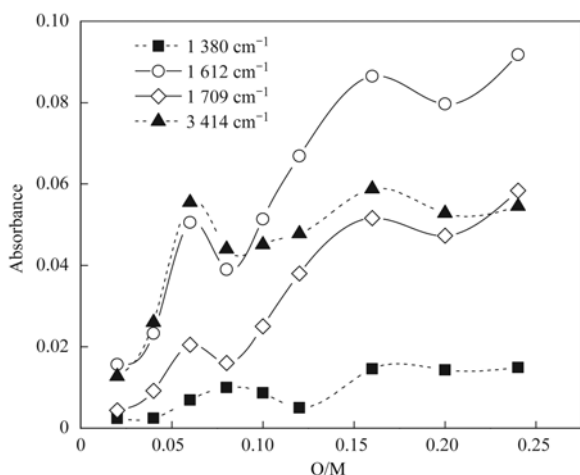


图3 有机-矿质复合体样品在 4 种典型波数处的红外光谱峰强-O/M 图

Fig. 3 FTIR absorbance of organic-mineral complexes-O/M graph at four typical wave numbers

2.2.2 比表面积和孔分析

样品的比表面积和孔分析由北京大学分析测试中心 ASAP2010 型比表面积 (BET 氮气吸附法) 孔分布测量仪 (MICROMETER 公司) 测定, 所有样品预先都经过 100°C 干燥预处理, 环境温度 22°C , 分析浴温度约 -196°C , 反应平衡时间 10 s, 测试结果见表 4.

由表 4 可知, 高岭土的比表面积和孔体积都约为腐殖酸的 3 倍, 说明对于纯样品, 腐殖酸的结构比高岭土致密. 各复合体土样随着腐殖酸含量的增加, 比表面积和孔体积保持相对稳定甚至部分增加明显, 说明不同于其纯样品, 矿质表面的腐殖酸结构变得疏松.

无论是复合体样还是纯品样, 孔径都在 20 nm 左右. 腐殖酸分子聚集体大多为小球颗粒状 (平均高度为 0.5 ~ 2 nm)^[19, 20]、椭球形 (直径约 50 nm、厚度 8 ~ 15 nm)^[21]、球形颗粒 (直径 250 ~ 330 nm、厚度 8.6 nm)^[21]、扁平颗粒状 (直径 8 ~ 13 nm)^[22 ~ 24]、链环状 (平均宽度 40 nm 左右、厚度约为 0.5 ~ 1 nm)^[21]、多孔层片状 (平均厚度 0.916 nm、加入苯后平均厚度 1.217 nm)^[21]、及环状结构^[25, 26] 等. 以此推测腐殖酸分子的大小范围为 0.5 ~ 2 nm. 而本实验测得的各吸附剂样品孔径约为 20 nm, TCE 分子运动直径为 0.73 nm, 故不仅 TCE 可能以孔隙填充的方式被吸附剂样品吸附, 腐殖酸分子亦可能以进入高岭土表面孔隙的方式与其结合, 这一作用在复合体的制备过程和 TCE 吸附批实验过程中都有可能发生.

表 4 高岭土、腐殖酸和有机-矿质复合样品的
比表面积、孔体积和孔径

Table 4 Surface area, pore volume and pore size of kaolin,
humic acid and organic-mineral complexes

样品	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔体积 /cm ³ ·g ⁻¹	孔径/nm
HA-1	8.841 5	0.040 3	18.693 6
HA-2	8.280 4	0.038 93	18.804 1
HA-3	8.594 6	0.039 56	18.412 6
HA-4	11.477 6	0.049 15	17.129 3
HA-5	8.491 7	0.039 34	19.216 6
HA-6	8.301	0.043 76	21.086 2
HA-8	8.812	0.050 28	22.825 1
HA-10	8.331 9	0.042 16	20.241 3
HA-12	7.863 4	0.0451 7	23.620 9
纯 KL	8.899 2	0.043 97	20.018
纯 HA	3.147 4	0.015 53	21.117 1

2.2.3 扫描电镜

使用日本 HITACHI(日立)S-450 型扫描电镜观察各吸附剂样品表面结构,比例尺长度为 5 μm. 图 4(a)为高岭土样品的扫描电镜图(×8 000),总体结构松散,往往为良好的自形晶^[27],颗粒较小,大部分呈近等度的假六方片(板)状,推测本实验所用的高岭土属于热液蚀变和充填成因的矿物^[27],其片状结构大小一般为 0.2 ~ 5 μm,厚度为 0.05 ~ 2 μm^[28],与图 4(a)所示的高岭土片状大小相符. 图 4(b)为腐殖酸的扫描电镜图(×8 000),与图 4(a)相比明显致密,且聚集颗粒块体较大. 图 4(c)为复合体 HA-12 的扫描电镜图(×8 000),比较三者,发现 HA-12 的颗粒大小更接近于纯高岭土样品,说明在腐殖酸含量高达 19.35% 的复合体中,腐殖酸分

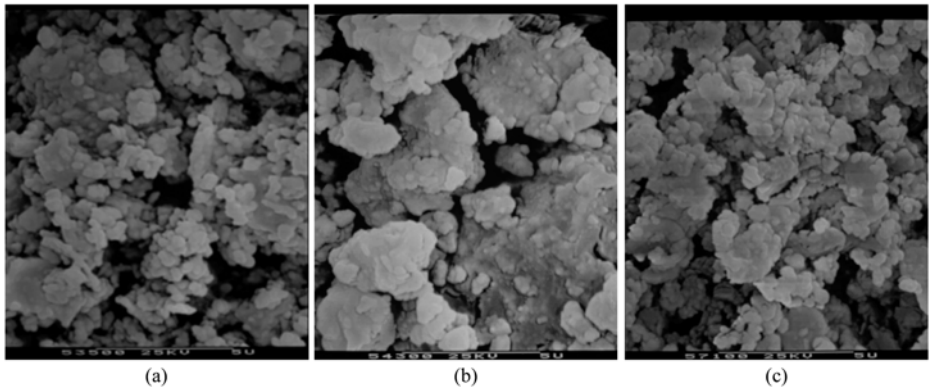


图 4 高岭土、腐殖酸、HA-12 的扫描电镜照片(×8 000)

Fig. 4 Scanning electron micrographs(×8 000) of kaolin, humic acid and HA-12

子也不是主要以自我聚集形成大块致密团聚体的形式存在,而是相对均匀和分散地分布在高岭土之间.

3 讨论

高岭土的主要成分是高岭石,高岭石由二氧化硅四面体片和氧化铝八面体片通过共用的氧原子叠加而成,层与层之间通过氢键相连,因而晶体含有二氧化硅四面体形成的“硅面”、Al—OH基团形成的“铝面”以及带有Si—OH和Al—OH位点的侧缘^[29]. 层间域无阳离子和水分存在, $c_0 = 0.737\text{ nm}$,即一层高岭石单体的厚度加一个层间距为 0.737 nm ^[28]. 众所周知,在硅酸盐矿物中,Si—O的平均距离为 0.16 nm ,四面体片的 $b = 0.905\text{ nm}$, Al—O(OH)八面体片的 $b = 0.801\text{ nm}$ ^[27],两者通过结构内部的晶格扭曲以达到相互匹配的 $b_0 = 0.893\text{ nm}$ ^[28].

近年来对高岭土表面性质的研究表明,硅面的

性质为疏水、不带羟基、无活性,而铝面带有少量呈弱酸性的羟基,侧缘带有部分硅烷醇基和未配平的 Al^{3+} ^[30, 31],所以高岭土不同面上与腐殖酸相互作用的机制各异,尤其是边缘面,包含 3 种机制:腐殖酸的疏水性芳香核与高岭土表面通过疏水作用相结合、腐殖酸的羧基、氨基与未配平的 Al^{3+} 和硅醇基相结合,具体如图 5 所示.

批实验数据拟合 Freundlich 等温方程得到的 N 值可指示吸附作用特点,腐殖酸吸附有机物的 N 值一般小于 1,多呈非线性吸附^[32],故若 N 值明显小于 1 时,认为主要是腐殖酸在起吸附作用. 而高岭土等黏土矿物吸附有机物的 N 值往往略大于 1,呈多分子层吸附,本实验测得的纯土样 N 值与此相符,故作 N 值和不同 TCE 初始浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)下 $\lg Q_e$ 随 O/M 变化的对比,如图 6 所示. 并作各复合体土样的孔径、孔体积和比表面积随 O/M 变化的对比图,如图 7 所示.

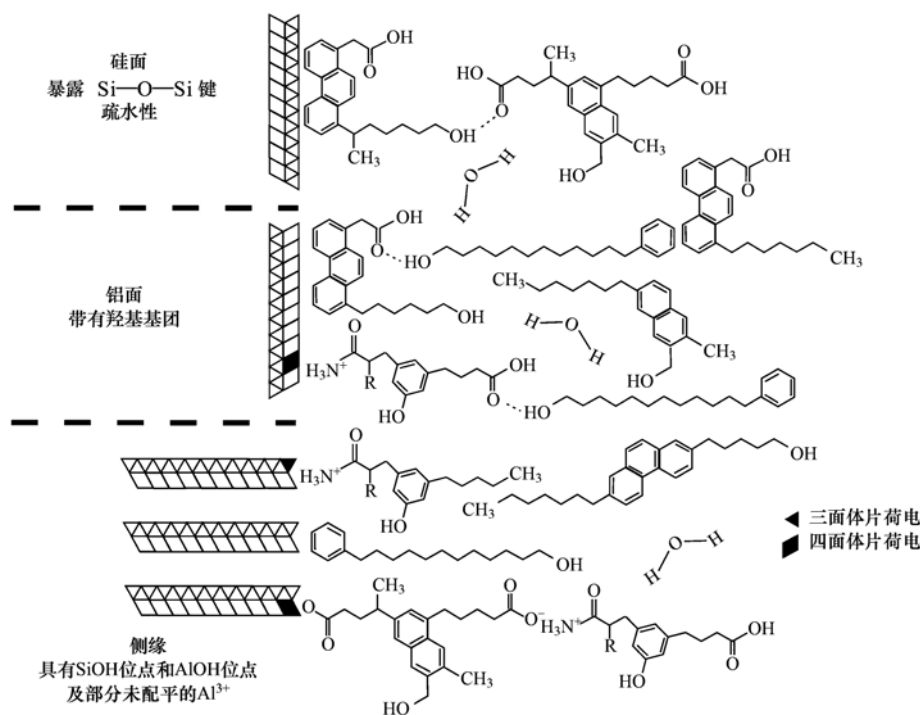


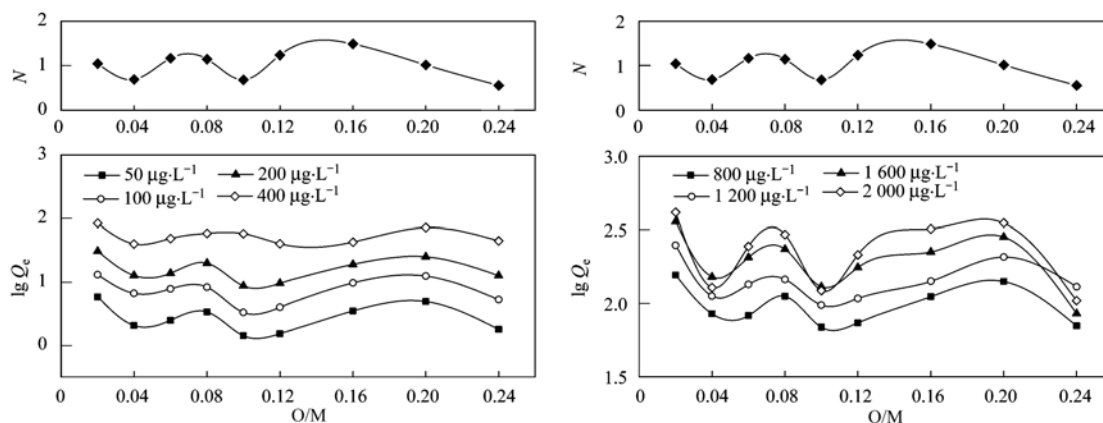
图5 腐殖酸分子与高岭土不同面相互作用的主要机制

Fig. 5 Major bonding mechanisms of HA attaching to various sides of kaolin surface

当 O/M 为 $0.02 \sim 0.04$ 时, $\lg Q_e$ 和对应的 N 值都明显减小, 比表面积和孔体积略微减小, 而平均孔径保持稳定, 推测此阶段腐殖酸主要进入高岭土表面的孔隙, 使得这一部分腐殖酸被保护起来, 不参与吸附 TCE, 同时这部分被填充的孔隙也减少甚至不参与对 TCE 的吸附, 因而此时 N 值小于 1, 图 3 对应处各典型官能团的吸收峰值比 O/M 为 $0.04 \sim 0.06$ 处的平缓, 亦说明此时部分腐殖酸分子的官能团不暴露在外。

当 O/M 为 $0.04 \sim 0.08$ 时, $\lg Q_e$ 和对应的 N 值增大, 比表面积和孔体积也随之增大, 而平均孔径略有减小, 推测此阶段腐殖酸对高岭土表面的孔隙填

充已达到相对稳定, 从而继续作用于高岭土表面, 形成了第一层腐殖酸分子膜, 复合体对 TCE 的吸附位点增加吸附量增大, 因而 N 值升高且大于 1, 但由于高岭土表面活性位点不是均匀分布, 故腐殖酸分子亦非均匀作用于高岭土表面, 位点较多的区域腐殖酸分子聚集较多从而形成疏松的微孔结构, 使得平均孔径减小而比表面积和孔体积增大, 图 3 对应处各官能团的吸收峰值在 O/M 为 $0.04 \sim 0.06$ 处上升而在 O/M 为 $0.06 \sim 0.08$ 处下降说明随着第一层腐殖酸膜的趋于稳定, 第二层腐殖酸开始叠加至第一层之上, 使得第一层腐殖酸分子的官能团暴露量减少。

图6 N 值和不同 TCE 初始浓度下 $\lg Q_e$ 随 O/M 的变化Fig. 6 Graphs of N - O/M and various initial TCE concentrations of $\lg Q_e$ - O/M

当 O/M 为 $0.08 \sim 0.10$ 时, $\lg Q_e$ 和对应的 N 值再次减小, 比表面积和孔体积亦减小, 平均孔径增大, 推测此阶段腐殖酸分子在高岭土表面继续第二层叠加, 故图 3 对应处各官能团的吸收峰值增大. 且由于第二层腐殖酸分子是通过与第一层相互作用而与高岭土相连, 相互作用力较小, 所以此层腐殖酸结构相对疏松, 平均孔径增大. 但此时第一层腐殖酸被压缩, 故表面积和孔体积减小, 且第一层腐殖酸的官能团减少暴露, 所以对 TCE 的吸附作用减弱, 复合体总体吸附量下降. 由于第一层腐殖酸与高岭土接触紧密, 所以此时复合体上主要对 TCE 起吸附作用的是第二层腐殖酸, 故 N 值小于 1.

当 O/M 为 $0.10 \sim 0.16$ 时, $\lg Q_e$ 、 N 值、比表面积、孔体积和平均孔径都持续增大, 图 3 对应处各官能团的吸收峰值亦增大, 推测此阶段腐殖酸在高岭土表面进行第三层叠加, 此层腐殖酸结构更为疏松, 官能团暴露得更多, 第二层和第三层腐殖酸共同作用吸附 TCE, 故 N 大于 1.

当 O/M 为 $0.16 \sim 0.24$ 时, $\lg Q_e$ 先增大后减小, N 值和比表面积持续减小, 孔体积、平均孔径及图 3 对应处各官能团的吸收峰值都呈先减小后增大的趋势, 推测此时第 3 层腐殖酸趋于相对稳定, 内层腐殖酸再次被压缩, 并可能仍有少量腐殖酸分子和聚集体进行第 3 层甚至更多层的叠加, 且 O/M 为 0.24 时复合体上主要对 TCE 起吸附作用的是最外层腐殖酸, 故 N 值小于 1.

据此, 作腐殖酸-高岭土复合体的形成机制图,

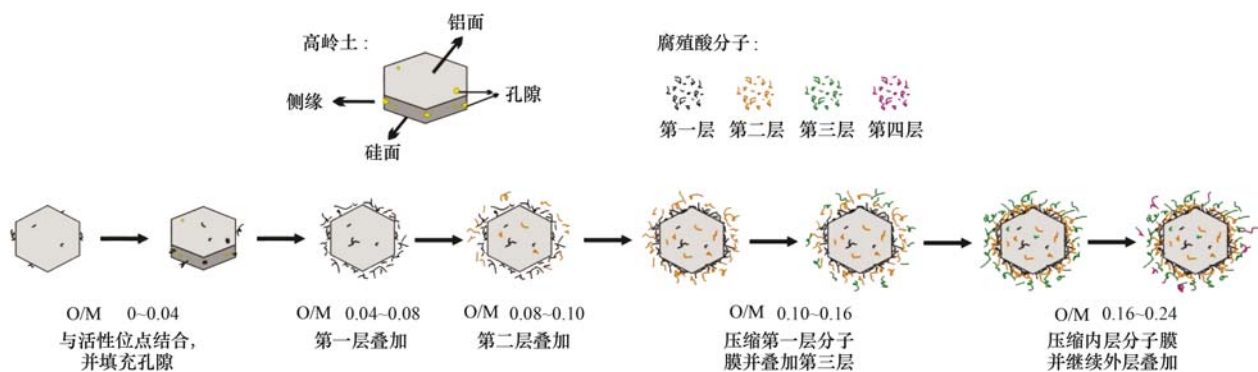


图 8 腐殖酸-高岭土复合体形成机制

Fig. 8 Schematic representation of the forming steps of humic acid-kaolin complexes

4 结论

(1) 有机-矿质复合体对 TCE 吸附量的实际值与理论叠加值有明显差异, 说明复合体样品中腐殖

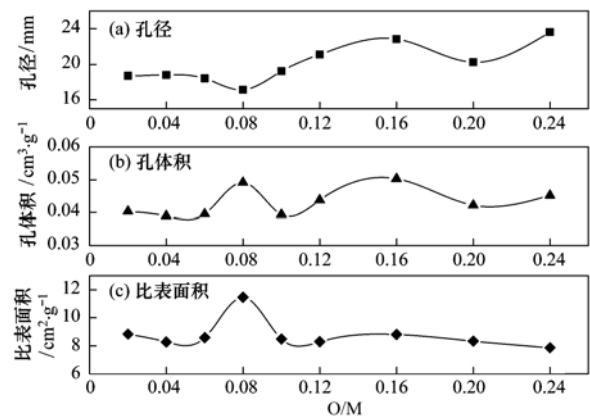


图 7 孔径、孔体积和比表面积随 O/M 的变化

Fig. 7 Graphs of pore size, pore volume and surface area- O/M

如图 8 所示, 在复合体形成过程中, 腐殖酸分子首先零星分布于高岭土表面的活性位点上, 随着腐殖酸含量的增加 (O/M 为 $0.02 \sim 0.04$), 部分腐殖酸分子进入高岭土表面的孔隙, 达到相对稳定后, 腐殖酸分子继续与高岭土表面活性位点相互接触形成第一层腐殖酸分子膜 (O/M 为 $0.04 \sim 0.08$), 随着腐殖酸含量继续增加 (O/M 为 $0.08 \sim 0.10$), 更多的腐殖酸分子通过与第一层腐殖酸膜相互作用而与高岭土相连, 从而开始高岭土表面第二层腐殖酸分子的叠加, 同时第一层被压缩而变得相对紧密, 第二层腐殖酸分子叠加相对稳定后, 仍有部分腐殖酸分子叠加至第二层之上而开始形成第三层腐殖酸膜 (O/M 为 $0.10 \sim 0.16$), 随后内层腐殖酸再次被压缩, 且可能仍有少量腐殖酸分子和聚集体继续下一层叠加 (O/M 为 $0.16 \sim 0.24$).

酸与高岭土之间存在相互作用.

(2) 根据批实验结果和吸附等温模型拟合, 综合各类表征结果, 推测腐殖酸与高岭土之间的相互作用机制为: 腐殖酸含量较低时, 腐殖酸分子首先

分布于高岭土表面的活性位点上,随着腐殖酸含量的增加(O/M 为 $0.02 \sim 0.04$),部分腐殖酸分子进入高岭土表面的孔隙,达到相对稳定后腐殖酸分子继续作用于高岭土表面形成第一层腐殖酸分子膜(O/M 为 $0.04 \sim 0.08$),随着腐殖酸含量继续增加(O/M 为 $0.08 \sim 0.10$),更多的腐殖酸分子通过与第一层腐殖酸膜相互作用而在高岭土表面进行第二层叠加,同时第一层被压缩,第二层叠加相对稳定后(O/M 为 $0.10 \sim 0.16$),仍有部分腐殖酸叠加至第二层之上进行第三层叠加,随后内层腐殖酸进一步被压缩(O/M 为 $0.16 \sim 0.24$),但可能仍有少量腐殖酸分子和聚集体继续下一层叠加。

参考文献:

- [1] 苏思慧,何江涛,石钰婷,等. 模拟有机-矿质体中不同吸附域对 TCE 的吸附影响[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(2): 234-242.
- [2] Mader B T, Uwe-Goss K, Eisenreich S J. Sorption of nonionic, hydrophobic, organic chemicals to mineral surfaces [J]. Environmental Science & Technology, 1997, **31**(4): 1079-1086.
- [3] 姚佳佳,康福星,高彦征. 低分子量腐殖酸改性蒙脱土对黄曲霉素的吸附作用[J]. 环境科学, 2012, **33**(3): 958-964.
- [4] Leinweber P, Schulten H R. Advances in analytical pyrolysis of soil organic matter [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999, **49**(1-2): 359-383.
- [5] Wershaw R L. Model for humus in soils and sediments [J]. Environmental Science & Technology, 1993, **27**(5): 814-816.
- [6] Kleber M, Sollins P, Sutton R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces [J]. Biogeochemistry, 2007, **85**(1): 9-24.
- [7] Behera S K, Oh S Y, Park H S. Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, and humic acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **179**(1-3): 684-691.
- [8] 张小亮,何江涛,石钰婷,等. 不同金属离子及三氯乙烯(TCE)初始浓度对有机-矿质复合体的吸附影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32**(1): 95-102.
- [9] 韩璐,何江涛,张晶,等. 模拟土样有机碳和矿物质对 TCE 吸附贡献的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2011, **30**(6): 1118-1124.
- [10] 张坤峰,李巨峰,何江涛,等. 三氯乙烯在模拟有机质-矿质复合体中的吸附行为研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2011, **30**(6): 1099-1104.
- [11] 何龙,邱兆富,吕树光,等. 三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(11): 3976-3982.
- [12] 傅彦斌. 室内空气总挥发性有机物(TVOC)分析方法的研究[J]. 中国测试技术, 2007, **33**(6): 118-120.
- [13] Pollard S J T, Sollars C J, Perry R. A low cost adsorbent from spent bleaching earth. I—the selection of an activation procedure [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1991, **50**(2): 265-275.
- [14] 顾志忙,王晓蓉,顾雪元,等. 傅里叶变换红外光谱和核磁共振法对土壤中腐殖酸的表征[J]. 分析化学, 2000, **28**(3): 314-317.
- [15] 刑煦瑛,陈式棣,么恩云. 红外光谱实用指南[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1992. 150-285.
- [16] 李小红,江向平,陈超,等. 几种不同产地高岭土的漫反射傅里叶红外光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, **31**(1): 114-118.
- [17] Balan E, Saitta A M, Mauri F, et al. First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite[J]. American Mineralogist, 2001, **86**(11-12): 1321-1330.
- [18] Chakraborty A, Das S, Gupta S. Evidence for two stage mullite formation during thermal decomposition of kaolinite [J]. British Ceramic Transactions, 2003, **102**(4): 153-157.
- [19] Wilkinson K J, Balnois E, Leppard G G, et al. Characteristic features of the major components of freshwater colloidal organic matter revealed by transmission electron and atomic force microscopy [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, **155**(2-3): 287-310.
- [20] Balnois E, Wilkinson K J, Lead J R, et al. Atomic force microscopy of humic substances: Effects of pH and ionic strength [J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(21): 3911-3917.
- [21] 葛小鹏,周岩梅,吕春华,等. 溶解腐殖质在云母界面上吸附聚集行为的原子力显微镜观察[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2005, **35**(4): 336-345.
- [22] Plaschke M, Römer J, Klenze R, et al. In situ AFM study of sorbed humic acid colloids at different pH [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, **160**(3): 269-279.
- [23] Plaschke M, Römer J, Klenze R, et al. Influence of europium (III) on the adsorption of humic acid onto mica studied by AFM [J]. Surface and Interface Analysis, 2000, **30**(1): 297-300.
- [24] Plaschke M, Rothe J, Schäfer T, et al. Combined AFM and STXM in situ study of the influence of Eu (III) on the agglomeration of humic acid [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, **197**(1-3): 245-256.
- [25] Namjesnik-Dejanovic K, Maurice P A. Atomic force microscopy of soil and stream fulvic acids [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, **120**(1-3): 77-86.
- [26] Maurice P A, Namjesnik-Dejanovic K. Aggregate structures of sorbed humic substances observed in aqueous solution [J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(9): 1538-1541.
- [27] 杨雅秀,张乃娴. 中国粘土矿物[M]. 北京: 地质出版社, 1994. 50-54.

- [28] 李胜荣. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 2008. 234-238.
- [29] Nandi B K, Goswami A, Purkait M K. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **161**(1): 387-395.
- [30] Leong Y K, Teo J, Teh E, *et al.* Controlling attractive interparticle forces via small anionic and cationic additives in kaolin clay slurries [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, **90**(5): 658-666.
- [31] Castellano M, Turturro A, Riani P, *et al.* Bulk and surface properties of commercial kaolins [J]. Applied Clay Science, 2010, **48**(3): 446-454.
- [32] Xing B. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids[J]. Environmental Pollution, 2001, **111**(2): 303-309.
-

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址:<http://www.hjcx.ac.cn>)。该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能,欢迎广大作者、读者和审稿专家使用。目前我刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行。作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面上给出的提示投稿即可。如果您在使用过程中有问题,请及时与我刊编辑部联系。

邮政地址:北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部

邮 编:100085

电 话:010-62941102, 010-62849343

传 真:010-62849343

E-mail:hjcx@rcees.ac.cn

网 址:www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

Ozone Source Apportionment at Urban Area during a Typical Photochemical Pollution Episode in the Summer of 2013 in the Yangtze River Delta	LI Hao, LI Li, HUANG Cheng, <i>et al.</i>	(1)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Winter and Spring in Xiamen	XU Hui, ZHANG Han, XING Zhen-yu, <i>et al.</i>	(11)
Temporal and Spatial Characteristics of Atmospheric NO ₂ over Hainan Island and the Pollutant Sources in Recent 10 Years	FU Chuan-bo, CHEN You-long, DAN Li, <i>et al.</i>	(18)
Composition of Organic Carbon/Elemental Carbon and Water-soluble Ions in Rice Straw Burning	HONG Lei, LIU Gang, YANG Meng, <i>et al.</i>	(25)
Gas Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen(H ₂) in the Atmosphere	LUAN Tian, FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i>	(34)
Partial Pressure of CO ₂ and CO ₂ Degassing Fluxes of Huayankou and Xiaolangdi Station Affected by Xiaolangdi Reservoir	ZHANG Yong-ling, YANG Xiao-lin, ZHANG Dong	(40)
Distribution of Biogenic Organic Dimethylated Sulfur Compounds and Its Influencing Factors in the East China Sea in Summer	LI Jiang-ping, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng	(49)
Remote Sensing Estimation of Total Suspended Matter Concentration in Xin'anjiang Reservoir Using Landsat 8 Data	ZHANG Yi-bo, ZHANG Yun-lin, ZHA Yong, <i>et al.</i>	(56)
Spatio-temporal Characteristics and Source Identification of Water Pollutants in Wenritang River Watershed	MA Xiao-xue, WANG La-chun, LIAO Ling-ling	(64)
Effect of Hydrochemistry Characteristics Under Impact of Human Activity: A Case Study in the upper Reaches of the Xijiang River Basin	YU Shi, SUN Ping-an, DU Wen-yue, <i>et al.</i>	(72)
Annual Variation of Different Phosphorus Forms and Response of Algae Growth in Meiliang Bay of Taihu Lake	WANG Ming, WU Xiao-fei, LI Da-peng, <i>et al.</i>	(80)
Distribution of Transferable Nitrogen in Poyang Lake Sediments and Its Response to the Variation of River-Lake Relationship	SHEN Hong-yan, ZHANG Mian-mian, NI Zhao-kui, <i>et al.</i>	(87)
Effect of Environmental Factors on Macroinvertebrate Community Structure in the Huntai River Basin in the Huntai River Basin	LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue	(94)
Effects of Outbreak and Extinction of Algal Blooms on the Microbial Community Structure in Sediments of Chaohu Lake	DIAO Xiao-jun, LI Yi-wei, WANG Shu-guang	(107)
Impacts of Algal Blooms Accumulation on Physiological Ecology of Water Hyacinth	WU Ting-ting, LIU Guo-feng, HAN Shi-qun, <i>et al.</i>	(114)
Speciation and Spatial-temporal Variation of Mercury in the Xiaolangdi Reservoir	CHENG Liu, MAO Yu-xiang, MA Bing-juan, <i>et al.</i>	(121)
Spatial Distribution of Mercury in Soils of a Typical Small Agricultural Watershed in the Three Gorges Reservoir Region	WANG Ya, ZHAO Zheng, MU Zhi-jian, <i>et al.</i>	(130)
Temporal and Spatial Variation of Mercury in Water of Agro-forestry and Livestock Compound Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	ZHAO Zheng, WANG Ya, MU Zhi-jian, <i>et al.</i>	(136)
Effect of External Condition on the Static Migration and Release of Dibutyl-phthalate in the Soil of the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir to the Overlying Water	SONG Jiao-yan, MU Zhi-jian, WANG Qiang, <i>et al.</i>	(143)
Ultraviolet-Visible(UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter(DOM) in Soils of Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Region	GAO Jie, JIANG Tao, LI Lu-lu, <i>et al.</i>	(151)
Characterization of Chromophoric Dissolved Organic Matter(CDOM) in Zhoushan Fishery Using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy(EEMs) and Parallel Factor Analysis(PARAFAC)	ZHOU Qian-qian, SU Rong-guo, BAI Ying, <i>et al.</i>	(163)
Pollution Characteristics and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Groundwater at Xiaodian Sewage Irrigation Area, Taiyuan City	LI Jia-le, ZHANG Cai-xiang, WANG Yan-xin, <i>et al.</i>	(172)
Risk Assessment and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments of Xinglin Bay Suburb Rivers of Xiamen	CHENG Qi-ming, HUANG Qing, LIAO Zhen-ni, <i>et al.</i>	(179)
Comparative Analysis of Two Different Methods for Risk Assessment of Groundwater Pollution: A Case Study in Beijing Plain	WANG Hong-na, HE Jiang-tao, MA Wen-jie, <i>et al.</i>	(186)
Transportation and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Water-Soil from the Riparian Zone of Daye Lake, China	ZHANG Jia-quan, LI Xiu, ZHANG Quan-fa, <i>et al.</i>	(194)
Arsenic Removal by Coagulation Process and the Field Expanding Experiments for Yangzonghai Lake	CHEN Jing, ZHANG Shu, YANG Xiang-jun, <i>et al.</i>	(202)
Efficient Oxidative Degradation of Tetrabromobisphenol A by Silver Bismuth Oxide	CHEN Man-tang, SONG Zhou, WANG Nan, <i>et al.</i>	(209)
Removal of Tetracycline by a Kind of Nano-Sized Amorphous Carbon	WU Yi-xiao, LI Ai-min, WANG Di-hua, <i>et al.</i>	(215)
Adsorption Behavior of Anionic Dyes onto Magnetic Chitosan Derivatives	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, ZHAO Yan, <i>et al.</i>	(221)
Forming Mechanism of Humic Acid-Kaolin Complexes and the Adsorption of Trichloroethylene	ZHU Xiao-jing, HE Jiang-tao, SU Si-hui	(227)
Impact on the Microbial Community of Municipal Sewage in the ANAMMOX System During the Cooling Process	ZHAO Zhi-rui, MIAO Zhi-jia, LI Duo, <i>et al.</i>	(237)
Application of FISH-NanoSIMS Technique in Environmental Microbial Ecology Study	CHEN Chen, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i>	(244)
Influence of Microcystin-LR on Cell Viability and Surface Characteristics of <i>Pseudomonas putida</i>	DENG Ting-jin, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i>	(252)
Screening, Combination of Microbial Deodorizer and the Optimization of Its Deodorizing Conditions	ZENG Su, LI Nan-hua, SHENG Hong-chan, <i>et al.</i>	(259)
Distribution and Enrichment Characteristics of Organochlorine Pesticides in Water and Halobios from Qingbang Island in Zhoushan, China	ZHANG Ze-zhou, XING Xin-li, GU Yan-sheng, <i>et al.</i>	(266)
Levels of Polychlorinated Biphenyls in Tibetan and Yi Adolescents' Hair from Liangshan Prefecture, Sichuan Province	ZHOU Ying, SUN Yi-ming, JIN Jun, <i>et al.</i>	(274)
Effects of Single and Co-Exposure of Cu and Chlorpyrifos on the Toxicity of Earthworm	XU Dong-mei, WANG Yan-hua, WANG Nan, <i>et al.</i>	(280)
Effect of Exogenous Selenium on Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Cucumber(<i>Cucumis sativus</i> L.)	XIONG Shi-juan, LIU Jun, XU Wei-hong, <i>et al.</i>	(286)
Pollution Characteristics of Platinum Group Elements in Road Rust in Xiamen	HONG Zhen-yu, HONG You-wei, YIN Li-qian, <i>et al.</i>	(295)
Spatial Distribution of Se in Soils from Different Land Use Types and Its Influencing Factors Within the Yanghe Watershed, China	SHANG Jing-min, LUO Wei, WU Guang-hong, <i>et al.</i>	(301)
Immobilization Impact of Different Fixatives on Heavy Metals Contaminated Soil	WU Lie-shan, ZENG Dong-mei, MO Xiao-rong, <i>et al.</i>	(309)
Form Tendency and Bio-availability Dynamics of Cu and Zn in Different Farm Soils After Application of Organic Fertilizer of Livestock and Poultry Manures	SHANG He-ping, LI Yang, ZHANG Tao, <i>et al.</i>	(314)
Analysis of Composition Characteristics of Municipal Solid Waste in South China	ZHANG Hai-long, LI Xiang-ping, QI Jian-ying, <i>et al.</i>	(325)
Sewage Sludge Conditioning by Bioleaching Combined with Fenton-like Oxidation	LIU Chang-geng, ZHANG Pan-yue, JIANG Jiao-jiao, <i>et al.</i>	(333)
Applicability of Bisphenol A Detection by a Planar Waveguide Fluorescent Biosensor	XU Wei-qi, ZHANG Yong-ming, ZHOU Xiao-hong, <i>et al.</i>	(338)
A New "Turn-on" Fluorescent Probe for Visual Detection of Hydrogen Sulfide	LIU Chun-xia, MA Xing, WEI Guo-hua, <i>et al.</i>	(343)
Analysis of Sap Flow Characteristics of the Chinese Pine in Typical Loess Plateau Region of China	ZHANG Han-dan, WEI Wei, CHEN Li-ding, <i>et al.</i>	(349)
Simultaneous Production of Hydrogen and Volatile Fatty Acid from <i>Macrocystis pyrifera</i>	ZHAO Xiao-xian, FAN Xiao-lei, GUO Rong-bo, <i>et al.</i>	(357)
Behaviors of Engineered Nanoparticles in Aquatic Environments and Impacts on Marine Phytoplankton	LI Man-lu, JIANG Yue-lu	(365)

《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)

2015年1月15日 第36卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 1 Jan. 15, 2015

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: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行