

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第7期

Vol.36 No.7

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12月中国中东部地区严重灰霾期间上海市颗粒物的输送途径及潜在源区贡献分析	李莉, 蔡蓓琳, 周敏 (2327)
长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征	王曼婷, 朱彬, 王红磊, 薛国强, 何俊, 徐宏辉, 曹锦飞 (2337)
北京城区大气 PM _{2.5} 主要化学组分构成研究	刘保献, 杨懂艳, 张大伟, 陈添, 赵红帅, 陈圆圆, 陆皓昀 (2346)
2014年春季山东省 PM _{2.5} 跨界输送研究	贾海鹰, 程念亮, 何友江, 陈云波, 杜晓惠, 单晓丽 (2353)
燃煤电厂产生和排放的 PM _{2.5} 中水溶性离子特征	马子珍, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥, 邓建国, 段雷 (2361)
南京夏季城市冠层大气 CO ₂ 浓度时空分布规律的观测	高韵秋, 刘寿东, 胡凝, 王淑敏, 邓力琛, 于洲, 张圳, 李旭辉 (2367)
北京市机动车尾气排放因子研究	樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 曲松 (2374)
北京不同污染地区园林植物对空气颗粒物的滞纳能力	张维康, 王兵, 牛香 (2381)
长三角地区火电行业主要大气污染物排放估算	丁青青, 魏伟, 沈群, 孙予罕 (2389)
基于区域循环模型 IAP-N 的安徽省农用地 N ₂ O 排放量估算	韩云芳, 韩圣慧, 严平 (2395)
不同源汇信息提取方法对区域 CO ₂ 源汇估算及其季节变化的影响评估	张芳, 周凌晔, 王玉诏 (2405)
实测/预测辽河铬(VI)水生生物基准与风险评估	王晓南, 闫振广, 刘征涛, 张聪, 王伟莉 (2414)
博尔塔拉河河水、表层底泥及河岸土壤重金属的污染和潜在危害评价	张兆永, 吉力力·阿不都外力, 姜逢清 (2422)
岩溶泉水化学性质及 δ ¹³ C _{DIC} 影响因素	赵瑞一, 吕现福, 刘子琦, 吕春艳 (2430)
柳江流域柳州断面水化学特征及无机碳汇通量分析	原雅琼, 何师意, 于爽, 孙平安, 王艳雪, 武招云, 李新桂, 谢明鲜, 刘文, 李瑞, 张华生 (2437)
重庆市主城区次级河流总氮总磷污染特征分析及富营养化评价	庆旭瑶, 任玉芬, 吕志强, 王效科, 庞容, 邓睿, 孟龄, 马慧雅 (2446)
三峡库区消落带土壤邻苯二甲酸二丁酯静态释放特征	王法, 王强, 木志坚, 杨志丹, 宋娇艳 (2453)
干湿循环对三峡支流消落带沉积物中可转化态氮及其形态分布的影响	林俊杰, 张帅, 杨振宇, 何立平, 周依, 张倩茹 (2459)
天山天池夏季叶绿素 a 的分布及富营养化特征研究	王斌, 马健, 王银亚, 尹湘江 (2465)
西大海湖沉积物营养盐垂直分布特征变化分析	段木春, 肖海丰, 臧淑英 (2472)
草街水库蓄水后嘉陵江浮游植物群落特征及水质评价	杨敏, 张晟, 刘朔孺 (2480)
宁波三江口水域原核生物群落结构分析	胡安谊, 李姜维, 杨晓永, 王弘杰, 于昌平 (2487)
全氟化合物对表层沉积物中细菌群落结构的影响	孙雅君, 王铁宇, 彭霞薇, 王佩 (2496)
蓝藻腐解-金鱼藻生长耦合作用对水质及植物生长的影响	马月, 王国祥, 曹勤, 王小云, 马杰 (2504)
生物滞留设施对城市地表径流低浓度磷吸附基质研究	李立青, 龚燕芳, 颜子钦, 单保庆 (2511)
复合填料生物渗滤系统处理城市雨水径流的研究	王晓璐, 左剑恶, 千里里, 邢薇, 缪恒峰, 阮文权 (2518)
3种典型消毒副产物对细菌抗生素抗性的影响	吕露, 张梦露, 王春明, 林惠荣, 于鑫 (2525)
基于透射光法探讨水流流速对 DNAPL 运移分布的影响	高燕维, 郑菲, 施小清, 孙媛媛, 徐红霞, 吴吉春 (2532)
BDD 和 PbO ₂ 电极电化学氧化苯并三氮唑的对比研究	伍娟丽, 张佳维, 王婷, 倪晋仁 (2540)
开放系统下方解石对邻苯二甲酸的吸附	李振炫, 黄利东, 陈艳芳, 缪晔, 刘大刚, 许正文 (2547)
碳纳米管-羟磷灰石对铅的吸附特性研究	张金利, 李宇 (2554)
刚果红分子印迹聚合物纳米微球的合成及吸附性能	常自强, 陈复彬, 张玉, 时作龙, 杨春艳, 章竹君 (2564)
碱热-酸热法合成二氧化钛-钛酸纳米管复合纳米材料对 Cd(II) 和苯酚的同步去除	雷立, 晋银佳, 王婷, 赵泉, 晏友, 刘文 (2573)
固定化菌剂对污水和牛粪中雌二醇和己烯雌酚的去除作用	李欣, 凌婉婷, 刘静娴, 孙敏霞, 高彦征, 刘娟 (2581)
PN-ANAMMOX 一体化反应器处理电子行业 PCB 废水	袁琬, 李祥, 周呈, 陈宗姮 (2591)
Fenton 氧化深度处理石化废水厂二级出水研究	王翼, 吴昌永, 周岳溪, 张雪, 董波, 陈学民 (2597)
制革废水和印染废水的综合毒性评估及鉴别	黄利, 陈文艳, 万玉山, 郑国娟, 赵远, 蔡强 (2604)
不同溶解氧条件下 A/O 系统的除碳脱氮效果和细菌群落结构变化	陈燕, 刘国华, 范强, 汪俊妍, 齐鲁, 王洪臣 (2610)
利用主要缺氧段 ORP 作为连续流单污泥污水脱氮除磷系统调控参数	王晓玲, 宋铁红, 殷宝勇, 李静文, 李紫棋, 余勇 (2617)
连续流态下以实际低基质生活污水培养好氧颗粒污泥及其脱氮性能	姚力, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建 (2626)
广东清远电子垃圾拆解区农田土壤重金属污染评价	张金莲, 丁疆峰, 卢桂宁, 党志, 易筱筠 (2633)
山东省临沂市土壤有机氯农药滴滴涕残留量与空间分布特征	喻超, 王增辉, 王红晋, 代杰瑞, 庞绪贵, 赵西强, 刘华峰 (2641)
金华市萤石矿区土壤氟污染评价	叶群峰, 周小玲 (2648)
土壤碳收支对秸秆与秸秆生物炭还田的响应及其机制	侯亚红, 王磊, 付小花, 乐毅全 (2655)
黄土区果园和刺槐林生态系统土壤有机碳变化及影响因素	李如剑, 王蕊, 李娜娜, 姜继韶, 张彦军, 王志齐, 刘庆芳, 吴得峰, 郭胜利 (2662)
缙云山土地利用方式对土壤轻组及颗粒态有机碳氮的影响	雷利国, 江长胜, 郝庆菊 (2669)
塔里木河上游典型绿洲土壤酶活性与环境因子相关分析	朱美玲, 贡璐, 张龙龙 (2678)
不同部位玉米秸秆对两种质地黑土 CO ₂ 排放和微生物量的影响	刘四义, 梁爱珍, 杨学明, 张晓平, 贾淑霞, 陈学文, 张士秀, 孙冰洁, 陈升龙 (2686)
1株对叔丁基邻苯二酚降解菌的筛选鉴定及响应面法优化其降解	贺强礼, 刘文斌, 杨海君, 彭晓霞, 关向杰, 黄水娥 (2695)
耐高浓度沼液产油小球藻的分离鉴定与特征分析	杨周, 王文国, 马丹炜, 汤晓玉, 胡启春 (2707)
水介质中 C ₆₀ 纳米晶体颗粒与 Cu ²⁺ 对小鼠腹腔巨噬细胞的复合毒性研究	于叶, 卞为林, 张慧敏, 张波, 何义亮 (2713)
地表水体中同时分析 18 种糖皮质激素方法的建立	郭文景, 常红, 孙德智, 吴丰昌, 杨浩 (2719)
《环境科学》征订启事 (2553) 《环境科学》征稿简则 (2640) 信息 (2546, 2609, 2616, 2647)	

开放系统下方解石对邻苯二甲酸的吸附

李振炫^{1,2,3}, 黄利东⁴, 陈艳芳¹, 缪晔¹, 刘大刚¹, 许正文¹

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室, 南京 210044; 3. 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044; 4. 南京信息工程大学应用气象学院, 南京 210044)

摘要: 通过批量平衡法, 研究开放系统条件下方解石对邻苯二甲酸的吸附特性. 结果表明: ①邻苯二甲酸在方解石上的吸附 3 h 后渐趋平衡, 一级动力学方程与二级动力学方程都能较好拟合吸附过程; ②当 pH 从 7.7 增加到 9.7 时, 邻苯二甲酸的吸附率逐渐降低, 溶液中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的竞争效应及方解石表面的静电效应是其主导因素; ③邻苯二甲酸的吸附率随离子强度升高而减少, 这是由于电解质的“盐效应”作用增大了竞争离子 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的浓度; ④与间、对苯二甲酸相比, 邻苯二甲酸的吸附率明显较高, 可能是由于邻苯二甲酸的两个羧基距离较近, 容易在方解石表面形成环状的络合物结构. 通过研究邻苯二甲酸在方解石上的吸附特性, 有助于了解二者的相互作用机制, 为利用方解石去除环境中的邻苯二甲酸提供理论支持.

关键词: 邻苯二甲酸; 方解石; 吸附; 动力学; 离子强度

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)07-2547-07 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2015.07.030

Sorption of *o*-Phthalate onto Calcite in Open-System

LI Zhen-xuan^{1,2,3}, HUANG Li-dong⁴, CHEN Yan-fang¹, MIAO Ye¹, LIU Da-gang¹, XU Zheng-wen¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing 210044, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing 210044, China; 4. School of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: The batch sorption methods were deployed to study the sorption of *o*-phthalate on calcite in open-system. Results show that: ① The *o*-phthalate sorption reached the equilibrium within 3 hours. Both pseudo first-order and pseudo second-order models described the kinetic characteristics well; ② The *o*-phthalate sorption rate decreased with pH (7.7-9.7). This phenomenon was due to the competition effect of HCO_3^- and CO_3^{2-} , and the electrostatic effect on the surface; ③ The *o*-phthalate sorption rate also decreased with the increase in ionic strength. This was due to the rise in concentration of HCO_3^- and CO_3^{2-} induced by salt effect; ④ Compared with *m*-phthalate and *p*-phthalate, *o*-phthalate sorption rate was much higher due to the proximity of its two carboxyl groups which easily formed a chelate ring of surface complex. By studying the factors that influence *o*-phthalate sorption onto calcite, the sorption mechanism can be well understood. This mechanism can be applied in the removal of *o*-phthalate from the environment.

Key words: *o*-phthalate; calcite; adsorption; kinetic; ionic strength

方解石是地表沉积物中最常见的碳酸盐矿物, 可以通过表面吸附与水体中无机物或者有机物发生作用, 是地表最常见的矿物之一^[1~3]. 相关报道也表明, 方解石在河流底泥重金属污染修复及抑制磷释放等方面具有潜在的应用价值^[4~6]. 邻苯二甲酸是生产增塑剂的主要原料^[7]. 据王穆君等^[8]研究报道, 增塑剂生产过程中, 大量富含邻苯二甲酸的废水(约 7 000 mg·L⁻¹)排放到地表中, 该类废水对人及其他生物体都有毒性^[9,10]. 鉴于此, 探索利用常见的、廉价的矿物——方解石去除邻苯二甲酸, 具有一定的实际价值.

关于邻苯二甲酸与方解石之间的作用有少量报道. Pokrovsky 等^[11]在高温和高压条件下的研究表

明, 当邻苯二甲酸浓度在 0.01 mol·L⁻¹ 时, 其对方解石的溶解性有促进作用, 但作用甚微. Oelkers 等^[12]的研究结果也表明在常温条件下邻苯二甲酸对方解石的溶解性影响不大. Lee 等^[13]的研究表明, 邻苯二甲酸对钴离子在方解石表面沉淀的影响很小. Geffroy 等^[14]对几种有机二羧酸(草酸、丙二酸、邻苯二甲酸等)在方解石上的吸附量进行比较, 发现两个羧基之间的碳链越短, 吸附量越大.

收稿日期: 2014-11-28; 修订日期: 2015-03-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41303096, 41201515); 教育部留学回国科研启动基金项目(S131304001); 南京信息工程大学科研启动基金项目(S8111032001); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07204-002)

作者简介: 李振炫(1981~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为矿物表面吸附过程, E-mail: zhenxuan325@163.com

以上报道侧重于邻苯二甲酸对方解石的溶解性或表面沉淀的影响,暂缺专门系统性地对方解石吸附邻苯二甲酸的研究. 由于在开放系统和封闭系统两种条件下,方解石的溶解能力不一样^[15-18],方解石表面络合物的分布组成也不同^[19]. 据此推测,方解石的吸附能力在开放系统和封闭系统两种条件下也将可能不同. 相对严格禁止二氧化碳交换的封闭系统而言,开放系统是环境中自然发生的,也是含方解石的水溶液易达到的(低成本)状态. 因此,本文研究开放系统条件下方解石对邻苯二甲酸的吸附特性,以期邻苯二甲酸的去除提供理论数据支持.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究采用的方解石(SOCAL31)购于 Solvay 公司^[14],其相关特性参数如表 1.

表 1 方解石(SOCAL31,Solvay)的相关特性参数
Table 1 Characteristics of calcite (SOCAL31,Solvay)

特性参数	描述
晶体结构	斜方体
平均粒径/nm	70
比表面积/m ² ·g ⁻¹	25 ± 5
发光效率/%	97
纯度/%	≥98

邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、氯化钠、氯化钾、氢氧化钠和盐酸,均为分析纯(国药集团). 邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸的解离常数如表 2.

表 2 邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸的解离常数
Table 2 Acidity constants for *o*-phthalic acid, *m*-phthalic acid and *p*-phthalic acid

类型	一级解离常数	二级解离常数
邻苯二甲酸	2. 95	5. 41
间苯二甲酸	3. 62	4. 6
对苯二甲酸	3. 54	4. 46

Geffroy 等^[14]研究报道,邻苯二甲酸在方解石上的吸附是以邻苯二甲酸根的形式进行. 配制高浓度的邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸溶液(10 000 mg·L⁻¹),根据表 2 的解离常数,加入氢氧化钠调节 pH 使其全部电离.

1.2 实验仪器

本实验的仪器有 pH 计(上海仪电科学仪器有限公司,PHSJ-4F)、电子分析天平(上海上天精密仪器有限公司,FA2004)、恒温振荡器(太仓强乐实验设备有限公司,SHZ-82A)、原子吸收分光光度计

(安捷伦上海分析仪器公司,3150G,Ca 检测限为 0. 012 5 mmol·L⁻¹)、紫外可见分光光度计(美国安捷伦科技有限公司,CARY-50)、邻苯二甲酸的吸收波长为 228 nm.

1.3 实验方法

1.3.1 实验参数的选定

邻苯二甲酸根离子对 Ca²⁺具有一定的络合作用(lgK=2. 45)^[13],刺激方解石的溶解,为了避免其对吸附研究带来干扰;同时,也考虑到仪器的检测限,通过前期探索,工况条件为:7. 5 g 方解石,100 mL 的溶液体积,邻苯二甲酸的初始浓度为 60 mg·L⁻¹.

1.3.2 开放系统的预平衡

为保证方解石充分溶解及 CO₂在气液之间的平衡,实现开放系统的条件,必须对实验体系进行预平衡,具体操作为:在 250 mL 锥形瓶中加入 7. 5 g 方解石和 100 mL 蒸馏水,通入经 0. 22 μm 滤膜过滤的空气,并恒温振荡(25℃). 根据 Michard^[20]的研究,天然开放体系 CaCO₃-CO₂-H₂O 平衡时,pH 值接近 8. 3,以此判断是否达到平衡.

1.3.3 动力学实验

准备足量的锥形瓶,测试溶液 pH 值保证系统预平衡后,来进行动力学实验. 实验中共设 7 个时间点:0. 5、0. 75、1、1. 5、3、5 和 9 h. 对应每个时间点,准备 2 个重复样品锥形瓶和 1 个空白样品锥形瓶. 重复样品锥形瓶中,加入微量质量浓度为 10 000 mg·L⁻¹的邻苯二甲酸溶液,使得邻苯二甲酸初始浓度为 60 mg·L⁻¹,空白样品锥形瓶中不加邻苯二甲酸. 以上锥形瓶将同时再放入振荡器,继续恒温振荡,并开始计时. 采用类似“不放回实验”的方法来取样,即计时到达某个时间点后取出对应的锥形瓶,静置 10 min 后,取上面清液 20 mL,取样后不再放回到振荡器中. 每次取样前先迅速测 pH,样品过 0. 45 μm 滤膜后测定邻苯二甲酸浓度和 Ca 浓度. 邻苯二甲酸的吸附率 $R(\%) = (c_0 - c)/c_0$,式中, c_0 为溶液中邻苯二甲酸的初始浓度(mg·L⁻¹), c 为溶液中不同时间点对应的邻苯二甲酸浓度(mg·L⁻¹). 采用一级动力学和二级动力学模型来模拟结果.

1.3.4 pH 对吸附的影响

利用 Chess 软件(chemical equilibrium with species and surfaces)计算体系达到不同 pH 时所需的理论酸碱量,根据计算结果加入所需体积的盐酸或氢氧化钠溶液,使体系的目标 pH 值分别为:7. 7、

8.3、8.7、9.1 和 9.7,按照 1.3.2 节的方法对系统进行预平衡. pH 值设置区间主要考虑了以下因素: ①保证邻苯二甲酸的两个羧基全部电离; ②高于体系的 pH 跃变范围,便于调节 pH. 系统预平衡后,加入邻苯二甲酸,初始浓度为 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,再振荡 24 h 后取样分析,取样操作条件同 1.3.3 节. 做两次重复,同时做空白.

1.3.5 离子强度对吸附的影响

分别设置不同浓度 (0 、 0.05 和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 NaCl 和 KCl 溶液,来调节离子强度,按照 1.3.2 节的方法对系统进行预平衡后,加入邻苯二甲酸,使初始浓度为 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,振荡 24 h 后取样分析,取样操作条件同 1.3.3 节. 做两次重复,同时做空白.

1.3.6 同分异构体的吸附率比较

前期开放系统预平衡后,分别加入邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸,使初始浓度均为 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,振荡 24 h 后取样分析,取样操作条件同 1.3.3 节. 做两次重复,同时做空白.

2 结果与讨论

2.1 动力学研究

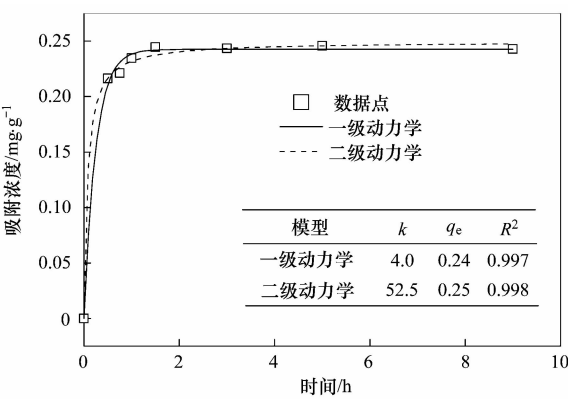
邻苯二甲酸在方解石上的吸附量随时间的变化如图 1 所示. 可以看出,在 $0\sim 1\text{ h}$ 时,吸附量快速上升,3 h 后吸附量便趋于平缓. 利用一、二级动力学方程[公式(1)和(2)]对实验数据进行拟合.

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303 \quad (1)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 \times q_e^2) + (1/q_e) \times t \quad (2)$$

式中, q_e 代表吸附质在平衡时的吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_t 代表吸附质在时间为 t 时的吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 、 k_2 分别表示一、二级吸附速率常数; t 为吸附时间(h).

借助软件 Origin (8.5) 实现拟合,结果见图 1. 相关系数表明,一级、二级动力学方程都能较好地描述该动力学过程,拟合所得的 q_e 值分别为 0.24



k 对应于一、二级动力学方程中的 k_1 或 k_2
图 1 方解石吸附邻苯二甲酸的动力学过程及模型拟合
Fig. 1 Adsorption kinetics of *o*-phthalate onto calcite and kinetic models

$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.25\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与实测值接近.

吸附过程中 Ca 浓度和 pH 随时间的变化见图 2,Ca 浓度和 pH 随时间变化基本保持稳定,Ca 浓度在 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,pH 值维持在 8.4 左右,此结果从侧面佐证了邻苯二甲酸的吸附很快便趋于平衡,与图 1 的结果相呼应. 与空白溶液相比,加入邻苯二甲酸的溶液中 Ca 浓度略有上升,这是由于邻苯二甲酸根离子与 Ca^{2+} 发生络合作用,促进了方解石的溶解. 同时与空白溶液相比,加入邻苯二甲酸的溶液中 pH 值也略有上升,与前述 Ca 浓度结果相统一. 但总体来说,加入邻苯二甲酸后,Ca 浓度、pH 的变化量与原来空白本底值对比,可以忽略不计,由此说明邻苯二甲酸的加入对原先溶液的平衡体系影响甚微.

2.2 pH 对吸附的影响

邻苯二甲酸吸附率随 pH 的变化如图 3. 随着 pH 的升高,邻苯二甲酸的吸附率不断下降,在 pH 为 7.7 时吸附率为 75%,在 pH 为 9.7 时吸附率下降到 2%,结果可归因于以下两方面. 首先,在 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 开放系统中,当离子强度不高时,

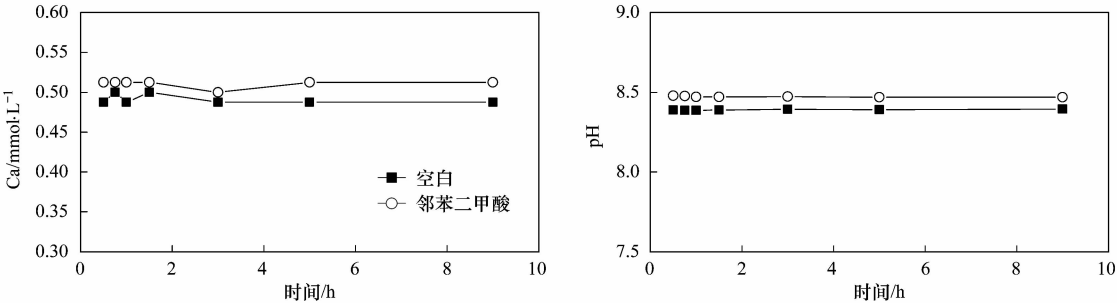


图 2 邻苯二甲酸吸附动力学过程中 Ca 浓度和 pH 随时间的变化
Fig. 2 Calcium concentration and pH during *o*-phthalate adsorption kinetics

存在以下关系式^[18]：

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 \times K_{\text{H}} \times p\text{CO}_2 / [\text{H}^+]$$

(3)

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_1 \times K_2 \times K_{\text{H}} \times p\text{CO}_2 / [\text{H}^+]^2$$

(4)

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

(5)

式中, K_1 、 K_2 分别代表碳酸的一、二级解离常数; K_{H} 为气体 CO_2 在一定温度下的亨利定律常数; K_{sp} 为方解石的溶度积; $p\text{co}_2$ 为气体 CO_2 分压; $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 分别为对应离子的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

根据公式(3)与(4), 温度一定时, pH 值升高, 即 $[\text{H}^+]$ 浓度下降, 则 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 浓度逐渐增加^[18]。而 Van Cappellen 等^[19]的研究表明, 开放系统条件下, 在 pH 为 7~10 范围内, 方解石表面的吸附位点 $>\text{Ca}$ ($>$ 表示表面吸附位点) 主要与 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 结合, 即 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 为邻苯二甲酸的主要竞争离子。因此, 当 pH 上升, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的竞争效应越来越大, 邻苯二甲酸的吸附率则下降。Geffroy 等^[14]发现在 pH 8.5~10.5 之间, 丁二酸、苹果酸在方解石上的吸附随 pH 的升高也不断下降, 体现了 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 与有机二羧酸之间的竞争作用, 与本实验结果相吻合。

其次, 从方解石表面电荷的静电效应考虑, Van Cappelin 等^[18]及吴大清等^[21]的结果表明, 开放系统条件下, 方解石表面的等电点 (pH_{pzc}) 为 8.2 左右,

当 pH 小于 8.2 时, 方解石表面呈电正性, 当 pH 大于 8.2 时, 方解石表面呈电负性。随着 pH 的升高, 邻苯二甲酸根离子与方解石之间的静电斥力增加, 从而不利于方解石对邻苯二甲酸的吸附。

Ca 结果表明, 随着 pH 升高, 其浓度总体趋势是越来越低(图 3)。根据公式(5), 当温度一定时, K_{sp} 为常数, 溶液中 CO_3^{2-} 浓度不断增大, 则 Ca 浓度不断降低。因此, 实验结果与理论公式相吻合。同一 pH 条件下, 比较空白溶液与含邻苯二甲酸溶液中 Ca 浓度高低, 结果发现: ①在 pH 为 7.7 或 8.3 时, 难以区分 Ca 浓度在两种溶液中的差异, 这是因为在以上 pH 条件下, 邻苯二甲酸的吸附率都较大, 溶液中的邻苯二甲酸则较少, 且原先溶液中 Ca 浓度较高, 溶液中邻苯二甲酸络合的 Ca 占总 Ca 的比例很低; ②在 pH 为 8.7 或 9.0 时, 由于邻苯二甲酸的吸附率较低(分别为 12.5%、7%), 溶液中的邻苯二甲酸含量相对较高, 且原先溶液中 Ca 浓度较低, 溶液中邻苯二甲酸与 Ca^{2+} 的络合作用则变得显著, 含邻苯二甲酸溶液中的 Ca 浓度较空白溶液高出很多; ③在 pH 为 9.7 时, 体系溶液中的 Ca 浓度非常低, 已低于检测限 ($0.0125 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 难以分辨空白溶液与含邻苯二甲酸溶液中 Ca 浓度高低。

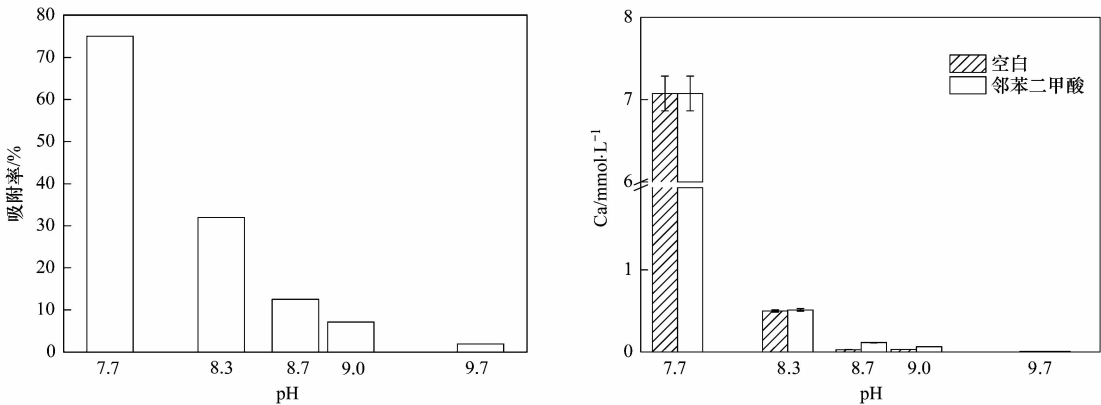


图 3 pH 值对邻苯二甲酸的吸附率及 Ca 浓度的影响
Fig. 3 Effects of pH on *o*-phthalate adsorption rate and calcium concentration

2.3 离子强度对吸附的影响

离子强度对邻苯二甲酸的吸附影响结果见图 4。随着离子强度的增加, 邻苯二甲酸的吸附率不断下降, 当离子强度增加到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时候, 吸附率仅为 10% 左右。同时, NaCl 和 KCl 相较, 它们对邻苯二甲酸吸附的影响是相似的。

Ca 浓度的结果表明(图 4), 随着离子强度的增加, Ca 浓度从 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。该现象解释如下: 根据刘再华等^[22]及闫志为等^[23]的研究报道, 存在公式(6)与(7)。

$$\lg y_i = -AZ_i^2 \frac{\bar{I}}{1 + B \times a_i \times \sqrt{\bar{I}}}$$

(6)

$$K_{sp} = (\gamma(\text{Ca}^{2+}) \times [\text{Ca}^{2+}]) \times (\gamma(\text{CO}_3^{2-}) \times [\text{CO}_3^{2-}])$$

(7)

式中, γ_i 为 i 离子的活度系数; A 、 B 值为取决于温度的常数; Z_i 为 i 离子的电荷数; I 为溶液中的离子强度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); a_i 为 i 离子水化半径有关的常数; K_{sp} 为方解石的溶度积; $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\gamma(\text{CO}_3^{2-})$ 分别为 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 的活度系数; $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 分别为对应离子的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。由式(6)知,随着 I 值增大; γ_i 值将减小,即 $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\gamma(\text{CO}_3^{2-})$ 都将减小。而据公式(7),在一定的温度下,为了保证 K_{sp} 为定值, $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\gamma(\text{CO}_3^{2-})$ 减小,必将提高 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 的浓度,从而方解石的溶解度将增大,此现象称为电解质的“盐效应”。闫志为等^[24]运用 PHREEQC 软件也描述了电解质的“盐效应”,结果表明方解石在 NaCl 与 KCl 溶液中的溶解度比纯水中大很多,且随着离子强度增加 ($0 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),溶解度不断提高,与本实验结果相吻合。

pH 结果受离子强度影响不大,始终维持在 8.4 左右(图 4)。这是因为,在 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 开放系统条件下,虽然“盐效应”作用提高了方解石的溶解度,但空气中的 CO_2 仍能源源不断地补充到系统中来,系统反应仍可归结为反应方程式(8)^[22,25],整个溶液体系相当于缓冲体系,所以 pH 几乎不变。

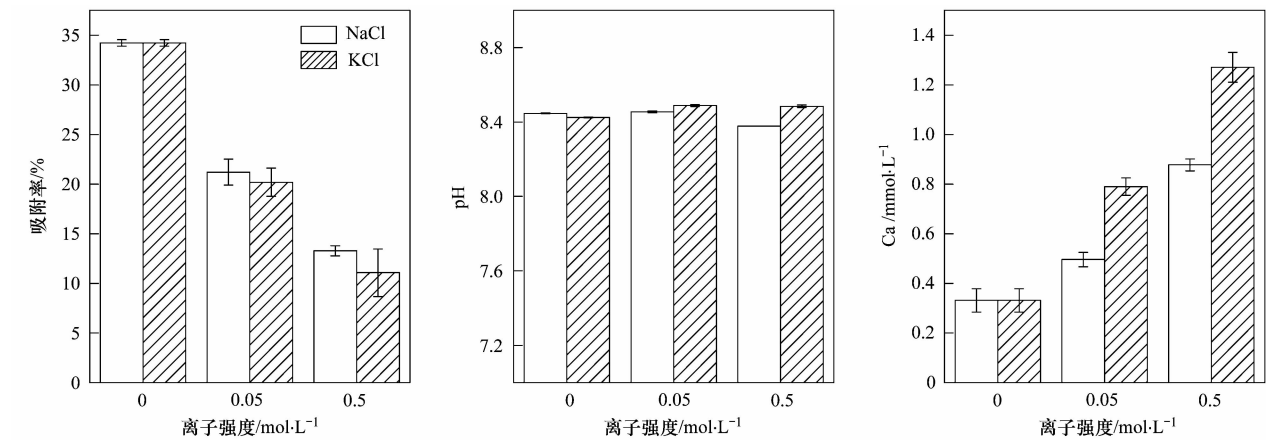


图 4 邻苯二甲酸的吸附率、pH、Ca 浓度随离子强度的变化

Fig. 4 Effects of ionic strength on *o*-phthalate adsorption rate, pH and calcium concentration

2.4 同分异构体的吸附率比较

邻、间、对苯二甲酸的吸附结果比较见图 5。在相同的初始浓度 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下,邻苯二甲酸的吸附率最大(35%),而间苯二甲酸与对苯二甲酸吸附率较低(大约 10%)。pH 和 Ca 浓度结果表明(图 5),3 种物质加入后,溶液中的 pH(8.4)和 Ca($0.35 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)几乎保持不变。这说明加入相同初始浓

$$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$$

(8)

而溶液中,存在碳酸的二级解离平衡反应公式(9)。

$$K_2 = [\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$$

(9)

式中, K_2 为碳酸的二级解离常数; $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 分别为对应离子的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。根据公式(9),一定温度下, K_2 为常数, pH 几乎不变(即 H^+ 的浓度几乎不变),当 CO_3^{2-} 的浓度增加时, HCO_3^- 的浓度也将增大。

综上所述,随着离子强度升高,电解质的“盐效应”作用越发显著,不仅 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 的浓度增加,而且 HCO_3^- 的浓度也上升。如前面 2.2 节所述,在 pH 为 7~10 范围内, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 为邻苯二甲酸的主要竞争离子,这些竞争离子浓度的上升,将引起邻苯二甲酸的吸附率下降。为此,对于前面所述的实验结果:邻苯二甲酸的吸附率随离子强度升高而下降,该结果可归因于竞争离子 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 浓度的升高。该结果解释与 2.2 节中的结果解释有类似之处。吴志坚等^[26]在关于离子强度对吸附影响机制的研究进展中也指出,离子强度的增加会对吸附质产生盐效应(盐析效应或者盐溶效应),从而对吸附产生影响。而本研究中,离子强度的增加会对吸附剂(方解石)产生盐效应。因此,离子强度的增加对吸附剂带来的盐效应,在吸附过程研究中不能被忽视。

度的间、对苯二甲酸对于 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 开放体系的溶液平衡影响也不大。不难推测,吸附量的差异不是由平衡系统的变动造成的,而是三者结构上的差异造成的。

关于邻苯二甲酸在方解石表面的吸附结构,有研究者 Lee 等^[13]和 Geffroy 等^[14]认为,邻苯二甲酸的两个羧基与方解石表面的同一个吸附点位 $>\text{Ca}$

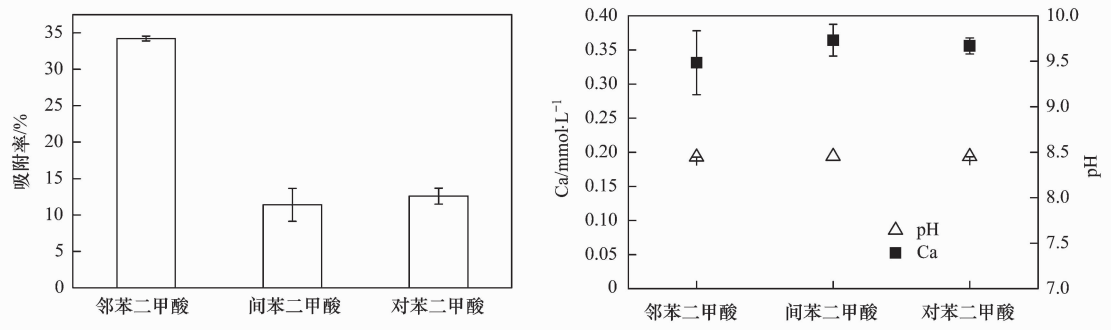


图 5 邻、间、对苯二甲酸的吸附率、pH 和 Ca 浓度比较

Fig. 5 Comparison of adsorption rate, pH and calcium concentration for *o*-phthalate, *m*-phthalate and *p*-phthalate adsorption

整合,形成一个环状“钳子夹物”的结构. 与间、对苯二甲酸比较,邻苯二甲酸中两个羧基之间的距离较近,可能更容易“钳住”方解石表面的吸附点位 > Ca,形成上述的环状结构,所以吸附量较大. 但这仅是一种推测,关于羧基与 > Ca 的结合方式,仍需要进一步通过实验手段证明.

3 结论

(1)动力学研究表明,邻苯二甲酸在方解石上的吸附先快后慢,3 h 后吸附趋于平衡,对应的 Ca 浓度和 pH 结果与上述结果相呼应,一级动力学和二级动力学模型都能很好拟合该吸附动力学过程 ($R^2 > 0.99$).

(2)随着 pH 升高(7.7 ~9.7),邻苯二甲酸的吸附率不断下降,归因于两点:① HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的浓度越来越大,竞争效应随之增加;②邻苯二甲酸根离子与方解石之间的静电斥力增加,不利于吸附.

(3)随着离子强度增加,“盐效应”作用越发显著,方解石的溶解度不断提高, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的竞争效应也越来越强,邻苯二甲酸的吸附率下降.

(4)同分异构体的吸附率比较,邻苯二甲酸的吸附率明显较高,猜测可能是由于邻苯二甲酸的两个羧基距离很近,容易在方解石表面形成一个环状“钳子夹物”的结构.

参考文献:

[1] Morse J W, Mackenzie F T. Geochemistry of sedimentary carbonates: developments in sedimentology [M]. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier, 1990. 39-85.

[2] Martin W R, Sayles F L. CaCO_3 dissolution in sediments of the center rise western equatorial Atlantic [J]. Geochimica et Coschimica Acta, 1996, **60**(2): 243-263.

[3] Li Z, Hofmann A, Wolthers M, *et al.* Reversibility of cadmium sorption to calcite revisited [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, **368**(1): 434-442.

[4] Berg U, Neumann T, Donner D, *et al.* Sediment capping in

eutrophic lakes-efficiency of undisturbed calcite barriers to immobilize phosphorus [J]. Applied Geochemistry, 2004, **19** (11): 1759-1771.

[5] 林建伟,朱志良,赵建夫,等. 天然沸石和方解石复合覆盖技术抑制底泥磷释放的影响因素研究[J]. 环境科学, 2008, **28**(2): 397-402.

[6] 祝凌燕,林加华,张子种. 5 种天然矿物修复铅污染沉积物的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2010, **33**(4): 1-5.

[7] 于鲁冀,吴小宁,梁亦欣,等. NDA-66 树脂对邻苯二甲酸的吸附及脱附性能[J]. 化工环保, 2014, **34**(1): 1-4.

[8] 王穆君,孙越,周玮,等. 大孔树脂对水溶液中邻苯二甲酸的吸附行为及其热力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2004, **20**(6): 533-540.

[9] 费正皓,徐晶晶,刘总堂. 氧化树脂对邻苯二甲酸的吸附研究[J]. 淮阴师范学院学报(自然科学版), 2007, **6**(3): 242-245.

[10] 杨延杰,王晓伟,赵康,等. 邻苯二甲酸对萝卜种子萌发、幼苗叶片膜脂过氧化及渗透调节物质的影响[J]. 生态学报, 2013, **33**(19): 6074-6080.

[11] Pokrovsky O S, Golubev S V, Jordan G. Effect of organic and inorganic ligands on calcite and magnesite dissolution rates at 60°C and 30 atm pCO_2 [J]. Chemical Geology, 2009, **265** (1-2): 33-43.

[12] Oelkers E H, Golubev S V, Pokrovsky O S, *et al.* Do organic ligands affect calcite dissolution rates? [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, **75**(7): 1799-1813.

[13] Lee Y J, Reeder R J. The role of citrate and phthalate during Co(II) coprecipitation with calcite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, **70**(9): 2253-2263.

[14] Geffroy C, Foissy A, Persello J, *et al.* Surface Complexation of Calcite by Carboxylates in Water [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, **211**(1): 45-53.

[15] 闫志为,刘辉利,张志卫. 温度及 CO_2 对方解石、白云石溶解度影响特征分析[J]. 中国岩溶, 2009, **28**(1): 7-10.

[16] 钱会,张益谦. 开放系统中 CaCO_3 的溶解与沉淀对溶液的成分及其性质的影响[J]. 中国岩溶, 1995, **14**(4): 352-361.

[17] 钱会,李雨新. 封闭系统中 CaCO_3 在天然水中溶解或沉淀的水化学后果[J]. 西安工程学院学报, 1994, **16**(2): 54-60.

[18] 王晓蓉. 环境化学[M]. 南京: 南京大学出版社, 1993. 18-

- 36.
- [19] Van Cappellen P, Charlet L, Stumm W, *et al.* A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, **57** (15): 3505-3518.
- [20] Michard G. *Chimie des eaux naturelles* [M]. France: Publisud, 2002. 145-180.
- [21] 吴大清, 彭金莲, 刁桂仪, 等. 沉积 CaCO_3 与金属离子界面反应动力学研究[J]. *地球化学*, 2000, **29**(1): 56-61.
- [22] 刘再华, Dreybrodt W, 韩军, 等. $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 岩溶系统的平衡化学及其分析[J]. *中国岩溶*, 2005, **24**(1): 1-14.
- [23] 闫志为, 张志卫. 硫酸根离子对方解石和白云石矿物溶解度的影响[J]. *中国岩溶*, 2008, **27**(1): 24-31.
- [24] 闫志为, 张志卫. 氯化物对方解石和白云石矿物溶解度的影响[J]. *水文地质工程地质*, 2009, **1**: 113-118.
- [25] 黄可可, 黄思静, 佟宏鹏, 等. 成岩过程中碳酸盐-二氧化碳平衡体系的热力学模拟[J]. *岩石学报*, 2009, **25**(10): 2417-2424.
- [26] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. *环境化学*, 2010, **29**(6): 997-1003.

欢迎订阅 2015 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA):Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA):Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS):Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2015 年为大 16 开本,120 元/册,全年 12 期。

国内统一刊号:CN11-1895/X 国际标准刊号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205 国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjcx@rcees.ac.cn;网址:www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

Potential Source Contribution Analysis of the Particulate Matters in Shanghai During the Heavy Haze Episode in Eastern and Middle China in December, 2013	Li Li, CAI Jun-lin, ZHOU Min (2327)
Composition and Regional Characteristics of Atmosphere Aerosol and Its Water Soluble Ions over the Yangtze River Delta Region in a Winter Haze Period	WANG Man-ting, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (2337)
Chemical Species of PM _{2.5} in the Urban Area of Beijing	LIU Bao-xian, YANG Dong-yan, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2346)
Numerical Study on the Characteristics of Regional Transport of PM _{2.5} in Shandong Province During Spring in 2014	JIA Hai-ying, CHENG Nian-liang, HE You-jiang, <i>et al.</i> (2353)
Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} Emitted from Coal-Fired Power Plants	MA Zi-zhen, LI Zhen, JIANG Jing-kun, <i>et al.</i> (2361)
Direct Observation on the Temporal and Spatial Patterns of the CO ₂ Concentration in the Atmospheric of Nanjing Urban Canyon in Summer	GAO Yun-qiu, LIU Shou-dong, HU Ning, <i>et al.</i> (2367)
Emission Factors of Vehicle Exhaust in Beijing	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (2374)
Adsorption Capacity of the Air Particulate Matter in Urban Landscape Plants in Different Polluted Regions of Beijing	ZHANG Wei-kang, WANG Bing, NIU Xiang (2381)
Major Air Pollutant Emissions of Coal-Fired Power Plant in Yangtze River Delta	DING Qing-qing, WEI Wei, SHEN Qun, <i>et al.</i> (2389)
Estimation of N ₂ O Emission from Anhui Croplands by Using a Regional Nitrogen Cycling Model IAP-N	HAN Yun-fang, HAN Sheng-hui, YAN Ping (2395)
Evaluation on the Impacts of Different Background Determination Methods on CO ₂ Sources and Sinks Estimation and Seasonal Variations	ZHANG Fang, ZHOU Ling-xi, WANG Yu-zhao (2405)
Measured and Predicted Aquatic Life Criteria and Risk Assessment of Chromium (VI) in Liaohe River	WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, LIU Zheng-tao, <i>et al.</i> (2414)
Pollution and Potential Ecology Risk Evaluation of Heavy Metals in River Water, Top Sediments on Bed and Soils Along Banks of Bortala River, Northwest China	ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwalili, JIANG Feng-qing (2422)
Influencing Factors for Hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of Karst Springs	ZHAO Rui-yi, LÜ Xian-fu, LIU Zi-qi, <i>et al.</i> (2430)
Hydrochemical Characteristics and the Dissolved Inorganic Carbon Flux in Liuzhou Section of Liujiang Basin	YUAN Ya-qiong, HE Shi-yi, YU Shi, <i>et al.</i> (2437)
Characteristics of Total Nitrogen and Total Phosphorus Pollution and Eutrophication Assessment of Secondary River in Urban Chongqing	QING Xu-yao, REN Yu-fen, LÜ Zhi-qiang, <i>et al.</i> (2446)
Static Migration and Release of Dibutyl-Phthalate in the Fluctuating Zone of Three Gorges Reservoir	WANG Fa, WANG Qiang, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (2453)
Effect of Drought and Subsequent Re-wetting Cycles on Transferable Nitrogen and Its Form Distribution in the Sediment of Water Level Fluctuating Zone in the Tributary of Three Gorge Reservoir Areas	LIN Jun-jie, ZHANG Shuai, YANG Zhen-yu, <i>et al.</i> (2459)
Distribution of Chlorophyll-a and Eutrophication State in Tianchi Lake of Tianshan Mountains in Summer	WANG Bin, MA Jian, WANG Yin-ya, <i>et al.</i> (2465)
Vertical Distribution Characteristics and Analysis in Sediments of Xidaihai Lake	DUAN Mu-chun, XIAO Hai-feng, ZANG Shu-ying (2472)
Phytoplankton Community Structure and Water Quality Assessment in Jialing River After the Impoundment of Caojie Reservoir	YANG Min, ZHANG Sheng, LIU Shuo-ru (2480)
Analysis of Prokaryotic Community Structure in River Waters of the Ningbo Sanjiang Mouth	HU An-yi, LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, <i>et al.</i> (2487)
Effects of Perfluoroalkyl Substances on the Microbial Community Structure in Surface Sediments of Typical River, China	SUN Ya-jun, WANG Tie-yu, PENG Xia-wei, <i>et al.</i> (2496)
Coupling Effects of Decomposed <i>Potamogeton crispus</i> and Growing <i>Ceratophyllum demersum</i> on Water Quality and Plant Growth	MA Yue, WANG Guo-xiang, CAO Xun, <i>et al.</i> (2504)
Bioretention Media Screening for the Removal of Phosphorus in Urban Stormwater	LI Li-qing, GONG Yan-fang, YAN Zi-qin, <i>et al.</i> (2511)
Treatment of Urban Runoff Pollutants by a Multilayer Biofiltration System	WANG Xiao-lu, ZUO Jian-e, GAN Li-li, <i>et al.</i> (2518)
Effect of Three Typical Disinfection Byproducts on Bacterial Antibiotic Resistance	LÜ Lu, ZHANG Meng-lu, WANG Chun-ming, <i>et al.</i> (2525)
Laboratory Investigation of DNAPL Migration Behavior and Distribution at Varying Flow Velocities Based on Light Transmission Method	GAO Yan-wei, ZHENG Fei, SHI Xiao-qing, <i>et al.</i> (2532)
Comparative Study of Benzotriazole Electrochemical Oxidation at Boron-doped Diamond and PbO ₂ Anodes	WU Juan-li, ZHANG Jia-wei, WANG Ting, <i>et al.</i> (2540)
Sorption of <i>o</i> -Phthalate onto Calcite in Open-System	LI Zhen-xuan, HUANG Li-dong, CHEN Yan-fang, <i>et al.</i> (2547)
Adsorption Behaviors of Lead on Multi-Walled Carbon Nanotube-Hydroxyapatite Composites	ZHANG Jin-li, LI Yu (2554)
Synthesis and Study on Adsorption Property of Congo Red Molecularly Imprinted Polymer Nanospheres	CHANG Zi-qiang, CHEN Fu-bin, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2564)
Simultaneous Removal of Cd(II) and Phenol by Titanium Dioxide-Titanate Nanotubes Composite Nanomaterial Synthesized Through Alkaline-Acid Hydrothermal Method	LEI Li, JIN Yin-jia, WANG Ting, <i>et al.</i> (2573)
Immobilization of Estrogen-degrading Bacteria to Remove the 17 β -estradiol and Diethylstilbestrol from Polluted Water and Cow Dung	LI Xin, LING Wan-ting, LIU Jing-xian, <i>et al.</i> (2581)
Optoelectronic PCB Wastewater Treatment by Partial Nitrification-ANAMMOX Integrative Reactor	YUAN Yan, LI Xiang, ZHOU Cheng, <i>et al.</i> (2591)
Treatment of Petrochemical Treatment Plant Secondary Effluent by Fenton Oxidation	WANG Yi, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (2597)
Comprehensive Toxicity Evaluation and Toxicity Identification Used in Tannery and Textile Wastewaters	HUANG Li, CHEN Wen-yan, WAN Yu-shan, <i>et al.</i> (2604)
Carbon/nitrogen Removal and Bacterial Community Structure Change in an A/O Activated Sludge System Under Different Dissolved Oxygen Conditions	CHEN Yan, LIU Guo-hua, FAN Qiang, <i>et al.</i> (2610)
ORP in the Main Anoxic Stage as the Control Parameter for Nitrogen and Phosphorus Removal in the Single Sludge System with a Continuous Flow	WANG Xiao-ling, SONG Tie-hong, YIN Bao-yong, <i>et al.</i> (2617)
Cultivation of Aerobic Granular Sludge with Real Low Concentration Domestic Wastewater and Its Denitrification Performances Under the Continuous Flow	YAO Li, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (2626)
Heavy Metal Contamination in Farmland Soils at an E-waste Disassembling Site in Qingyuan, Guangdong, South China	ZHANG Jin-lian, DING Jiang-feng, LU Gui-ning, <i>et al.</i> (2633)
Residues and Spatial Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides DDTs in Soil of Linyi City, Shandong Province	YU Chao, WANG Zeng-hui, WANG Hong-jin, <i>et al.</i> (2641)
Assessment of Soil Fluorine Pollution in Jinhua Fluorite Ore Areas	YE Qun-feng, ZHOU Xiao-ling (2648)
Response of Straw and Straw Biochar Returning to Soil Carbon Budget and Its Mechanism	HOU Ya-hong, WANG Lei, FU Xiao-hua, <i>et al.</i> (2655)
Changes of Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors of Apple Orchards and Black Locusts in the Small Watershed of Loess Plateau, China	LI Ru-jian, WANG Rui, LI Na-na, <i>et al.</i> (2662)
Impacts of Land Use Changes on Soil Light Fraction and Particulate Organic Carbon and Nitrogen in Jinyun Mountain	LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2669)
Soil Enzyme Activities and Their Relationships to Environmental Factors in a Typical Oasis in the Upper Reaches of the Tarim River	ZHU Mei-ling, GONG Lu, ZHANG Long-long (2678)
Effects of Different Residue Part Inputs of Corn Straws on CO ₂ Efflux and Microbial Biomass in Clay Loam and Sandy Loam Black Soils	LIU Si-yi, LIANG Ai-zhen, YANG Xue-ming, <i>et al.</i> (2686)
Isolation, Identification of a <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcatechol-Degrading Strains and Optimization for Its Degradation by Response Surface Methodology	HE Qiang-li, LIU Wen-bin, YANG Hai-jun, <i>et al.</i> (2695)
Isolation, Identification and Characteristic Analysis of an Oil-producing <i>Chlorella</i> sp. Tolerant to High-strength Anaerobic Digestion Effluent	YANG Chuang, WANG Wen-guo, MA Dan-wei, <i>et al.</i> (2707)
Coupled Cytotoxicity of C ₆₀ Nano-Crystal Particle with Cu ²⁺ to the Mouse Peritoneal Microphage RAW 264. 7	YU Ye, BIAN Wei-lin, ZHANG Hui-min, <i>et al.</i> (2713)
Simultaneous Analysis of 18 Glucocorticoids in Surface Water	GUO Wen-jing, CHANG Hong, SUN De-zhi, <i>et al.</i> (2719)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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 7 月 15 日 第 36 卷 第 7 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 7 Jul. 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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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 国内邮发代号: 2-821
CN 11-1895/X

国 内 定 价: 120.00 元 国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行