

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第11期

Vol.37 No.11

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

承德市大气污染源排放清单及典型行业对 PM_{2.5} 的影响 陈国磊,周颖,程水源,杨孝文,王晓琦(4069)

浙江省木制品行业挥发性有机物排放特征及排放系数 姚轶,王浙明,何志桥,徐志荣,顾震宇(4080)

山西省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献 闫雨龙,彭林(4086)

某化工区典型高污染过程 VOCs 污染特征及来源解析 高松,崔虎雄,伏晴艳,高爽,田新愿,方方,衣学文(4094)

加油 VOCs 排放因子测试方法研究与应用 黄玉虎,常耀卿,任碧琪,秦建平,胡玮,刘明宇(4103)

北京市生活垃圾填埋场氨排放特征研究 崔彤,李金香,杨妍研,程刚(4110)

西安市人为源大气氨排放清单及特征 苏航,闫东杰,黄学敏,宋文斌,王惠琴,宋雪娟(4117)

佛山市冬夏季非甲烷烃污染特征研究 周雪明,项萍,段菁春,贺克斌,马永亮,邓思欣,司徒淑婷,谭吉华(4124)

天津市道路环境大气颗粒物水溶性无机离子分析 赵梦雪,吴琳,方小珍,杨志文,李凤华,毛洪钧(4133)

戴云山国家级自然保护区大气氮沉降特点 袁磊,李文周,陈文伟,张金波,蔡祖聪(4142)

青岛近海冬季大气生物气溶胶中微生物活性研究 孟祥斌,李孟哲,李鸿涛,高冬梅,祁建华(4147)

玉米秸秆烟尘中正构脂肪酸的分子与碳同位素组成 刘刚,孙丽娜,徐慧,李久海,李中平,李立武(4156)

极低风速条件下水-气界面甲烷气体传输速率分析 张成,吕新彪,龙丽,张军伟,穆晓辉,李迎春,王圣瑞,张文丽,肖尚斌(4162)

典型水库型湖泊中 CDOM 吸收及荧光光谱变化特征:基于沿岸生态系统分析 陈雪霜,江韬,卢松,白薇扬,张成,王定勇,魏世强(4168)

西苕溪支流河口水体营养盐的特征及源贡献分析 陈诗文,袁旭音,金晶,李正阳,许海燕(4179)

周村水库主库区热分层初期氮素降低的驱动因子分析 张春华,黄廷林,方开凯,周石磊,夏超(4187)

太湖湖泛易发区沉积物中有机磷形态分布特征 董丹萍,章婷曦,张丁予,王巧云,李德芳,王国祥(4194)

多重扰动对湖泊内源磷迁移转化的影响 蔡顺智,李大鹏,王忍,刘焱见,徐垚,于胜楠,黄勇(4203)

丹江口库区覆膜耕作土壤氮素淋失随夏玉米生长期的变化 王伟,于兴修,汉强,刘航,徐苗苗,任瑞,张家鹏(4212)

营养盐恢复对氮磷饥饿铜绿微囊藻生长的影响 岳冬梅,李洁,肖琳(4220)

氯灭活地下水源中3种优势真菌的效能与机制 文刚,朱红,黄廷林,赵建超,任崑,徐向前(4228)

净水工艺对饮用水中微生物多重耐药性的影响与分析 马晓琳,陆洋,王钰,侯誉,白晓慧(4235)

单过硫酸氢钾复合粉在饮用水消毒过程中的副产物生成特性及遗传毒性变化 敖秀玮,李豪杰,刘文君,余京儒(4241)

三维有序介孔 Co₃O₄ 非均相活化单过硫酸氢钾降解罗丹明 B 冯善方,邓思萍,杜嘉雯,马晓雁,卢遇安,高乃云,邓靖(4247)

调控絮体形态强化电絮凝减缓膜污染 赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志(4255)

初始 pH 值对序批式 CANON 工艺脱氮效果和 N₂O 释放的影响 付昆明,王会芳,苏雪莹,周厚田(4261)

3DBER-S-Fe 同步脱氮除磷及去除邻苯二甲酸酯的工艺特性 张娅,郝瑞霞,徐鹏程,徐忠强(4268)

基于反硝化脱氮的硫铁复合填料除磷机制 范军辉,郝瑞霞,李萌,朱晚霞,万京京(4275)

基于 ABR-MBR 组合工艺优化反硝化除磷性能的研究 程朝阳,赵诗惠,吕亮,吴鹏,沈耀良(4282)

中温变化对 PN-ANAMMOX 联合工艺脱氮效果的影响 袁砚,朱亮(4289)

生物活性炭对不同 C/N 比废水同步硝化反硝化脱氮效果的影响 崔延瑞,邱鑫,张庆荣,王琦,吴青,孙剑辉(4296)

ANAMMOX 菌利用零价铁还原硝酸盐脱氮研究 周健,完颜德卿,黄勇,刘忻,袁怡,李祥,姚鹏程,杨朋兵,薛鹏程(4302)

间歇曝气 SBR 与传统 SBR 处理养猪沼液的比较研究 董宝刚,宋小燕,刘锐,川岸朋树,张永明,陈吕军(4309)

应用解蛋白菌生物预水解剩余污泥 何晶晶,王颖,胡洁,吕凡,邵立明(4317)

应用环境多介质逸度模型研究废旧电器拆解区多溴联苯醚的迁移及归趋 薛南冬,陈宣宇,杨兵,秦普丰,龙雨(4326)

南宁市多环境介质中多环芳烃分布特征 苗迎,孔祥胜(4333)

杭州城区室内灰尘中多溴联苯醚的含量及人体暴露水平 金漫彤,滕丹丹,郑艳霞,胡张璇,沈学优,金赞芳(4341)

应用线性自由能关系估算药用活性化合物的生物碳质-水吸附系数 王佳怡,毕二平(4349)

表流湿地细菌群落结构特征 魏佳明,崔丽娟,李伟,雷茵茹,于菁菁,秦鹏,穆泳林,梁钊瑞(4357)

城市污水中硝化菌群落结构与性能分析 于莉芳,杜倩倩,傅学焘,张茹,李文江,彭党聪(4366)

DNA 和 cDNA 水平对比研究施肥对稻田土壤细菌多样性的影响 王聪,吴讷,侯海军,汤亚芳,沈健林,秦红灵(4372)

培养条件下双酚 A 对稻田土壤微生物群落特征的影响 刘畅,黄雅丹,张莹,靳振江,梁月明,宋昂,王腾,郭佳怡,李强(4380)

1 株兼具好、厌氧汞甲基化能力细菌的分离鉴定 陶兰兰,向玉萍,王定勇,黄曼琳,申鸿(4389)

北京地区菜田土壤抗生素抗性基因的分布特征 张兰河,王佳佳,哈雪姣,邱孟超,高敏,仇天雷,王旭明(4395)

梅花鹿养殖场抗生素抗性基因分布特征 黄福义,安新丽,陈青林,任红云,苏建强(4402)

几种高硅质矿物细颗粒的 A549 细胞毒性对比 霍婷婷,董发勤,邓建军,张青碧,贺小春,孙东平(4410)

添加复合吸附剂对土壤吸附非和 Cr(VI) 的影响 李文斌,孟昭福,吴琼,许绍娥,刘泽(4419)

生物炭对西北黄土吸附壬基酚的影响 张振国,蒋煜峰,慕仲锋,孙航,周琦,展惠英(4428)

集雨种植下不同沟垄比对土壤呼吸的影响及其对水热因子的响应 王昌江,施成晓,冯帆,陈婷,张磊,吕晓康,王伟,廖允成(4437)

秸秆还田与化肥减量配施对稻-菜轮作下土壤养分及酶活性的影响 黄容,高明,万毅林,田冬,陶睿,王芳丽(4446)

《环境科学》征稿简则(4161) 《环境科学》征订启事(4365) 信息(4123,4132,4409)

应用线性自由能关系估算药用活性化合物的生物碳质-水吸附系数

王佳怡, 毕二平*

(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: 线性自由能关系(LFER)可以用来预测生物碳质对水中药用活性化合物(PhACs)的吸附系数,并确定不同分子间作用力对生物碳质吸附性能的相对贡献。利用商业水稻秸秆生物碳质(碳化温度 400~500℃, 200目)与 14种带有不同表面官能团的 PhACs(羧酸类、羟基类、氮杂环类)进行了吸附等温实验。各物质的等温吸附实验数据均可用 Freundlich 方程进行很好地拟合。通过建立的 LFER 模型,可以预测吸附任一化学饱和水平(C_w/S_w)下的 $\lg K_{d,activity}$ 。利用复相关系数($R^2 = 0.93$)、回归系数标准偏差($SE = 0.23$)、 F 统计量(268)、去一法交叉验证系数($Q_{LOO}^2 = 0.90$)以及外部样本交叉验证相关系数($Q_{EXT}^2 = 0.92$)等方法对该模型进行验证,结果表明,其显著性与稳健性较好,具有预测能力。模型结果表明在低浓度范围内,空穴作用(V)与氢键碱作用(B)在整个吸附过程中起到主导作用,其中空穴作用为正贡献,氢键碱作用为负贡献。

关键词: 药用活性化合物; 生物碳质; 吸附系数; 线性自由能关系; 分子间作用力

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)11-4349-08 DOI: 10.13227/j.hjks.201606020

Evaluating Biochar-Water Sorption Coefficients of Pharmaceutically Active Compounds by Using a Linear Free Energy Relationship

WANG Jia-yi, BI Er-ping*

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

Abstract: A linear free energy relationship (LFER) approach was used to predict the sorption coefficients of pharmaceutically active compounds (PhACs) to commercial biochar from aqueous solution, and to investigate the contributions of different intermolecular interactions in the overall sorption process. 14 PhACs with diverse functional groups (carboxyl, hydroxyl and nitrogenous heterocyclic) were selected as sorbates. All isotherm data of PhACs sorption to commercial rice straws biochar (carbonization temperature: 400-500℃, 200 mesh) could be well fitted by the Freundlich equation. The established LFER model could predict the value of sorption coefficient $\lg K_{d,activity}$ at arbitrary levels of chemical saturation. The values of multiple correlation coefficient ($R^2 = 0.93$), standard error ($SE = 0.23$), F -statistic (268), leave-one-out cross validation ($Q_{LOO}^2 = 0.90$), external cross validation correlation coefficient ($Q_{EXT}^2 = 0.92$) indicated that the model was stable and of high predictive ability. The calculated results of the LFER model showed that, at lower sorbate concentration, sorption was dominated by the positive effect of cavity and the negative effect of sorbate capability of electron donation.

Key words: pharmaceutically active compounds; biochar; sorption coefficients; linear free energy relationship; intermolecular interaction

药用活性化合物(pharmaceutically active compounds, PhACs)是官能团复杂、极性高、生物活性强的新型有机污染物之一。这类物质通过城市污水处理厂、工厂排放液、动物排泄物、药品直接排放以及化粪池泄漏等方式进入环境水体^[1, 2],以其低浓度就具有高活性的特点对人类健康与生态平衡造成威胁^[3]。由于对 PhACs 的使用需求逐年增长,导致其在环境中的暴露水平持续上升。然而,目前对 PhACs 在污水与饮用水中的处理均不足且需要更为有效的手段来将其去除。

具有高吸附能力的吸附剂已经被用来吸附去除水相中的多种污染物。其中,生物碳质以廉价易得、

原料广泛存在、绿色环保且可重复利用等多项优点被广泛关注。其结构稳定、多孔且比表面积较大,吸附强度及容量均相对较大,在污水处理方面有巨大的应用潜力^[4-6]。生物碳质对不同 PhACs 的吸附性能存在差异,这与其不同的吸附机制密切相关。不同化合物的疏水性、极性、分子大小及不同 pH 条件均会造成吸附差异^[7, 8]。

有机化合物的吸附系数是衡量吸附过程的主要

收稿日期: 2016-06-05; 修订日期: 2016-06-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(41472231)

作者简介: 王佳怡(1993~),女,硕士研究生,主要研究方向为水文地质与工程地质, E-mail: cugb_Peony@163.com

* 通讯联系人, E-mail: bi@cugb.edu.cn

指标,然而,通过不同方式进入环境水体中的 PhACs 种类繁多,数量庞大,逐一进行研究工作量十分巨大. 应用预估模型预测化合物的吸附系数是目前较为推荐的方法,借此可以定量揭示结构-活性的关系. 由 Abraham 团队提出的线性自由能关系模型 (linear free energy relationship, LFER) 是目前较权威且应用广泛的预测模型^[9, 10]. 以往的 LFER 模型已经预测出天然有机质-水^[11]、有机黏土矿物-水^[12]及溶解性有机质-水^[13]等诸多新型吸附剂分配模型,并从分子角度对其机制进行分析. 对碳基吸附剂 LFER 研究主要集中于活性炭-水及碳纳米管-水预测模型. 在碳纳米管吸附 29 种有机污染物时,发现特征分子体积参数 V 对模型影响最大,高浓度时,氢键参数 A, B 的作用也逐步增大^[14]; 通过预测颗粒活性炭吸附 14 种有机污染物的活性炭-水分配系数,发现其吸附机制主要为空穴作用、色散力及质子受体作用^[15]. 生物碳质相比活性炭更为廉价,获取需要更少的能量,具有更致密的表面结构、高密度的表面官能团且可以提供更大的比表面积与孔隙体积^[16]. 目前,预测生物碳质-水吸附系数的 LFER 模型鲜见报道.

为此,本文以商用水稻秸秆生物碳质为代表,通过批量平衡法进行羧酸类、羟基类、含氮杂环类共 14 种 PhACs 在其上的吸附实验,得到吸附系数,研究其吸附性能. 建立 LFER 模型预测生物碳质-水吸附系数,明确各种作用力对生物碳质吸附性能的相对贡献,以期预测其吸附性能提供依据.

1 材料与方 法

1.1 实验材料

布洛芬 (IBP, CAS 号: 15687-27-1)、酮洛芬 (KTP, CAS 号: 22071-15-4)、阿司匹林 (ASP, CAS 号: 50-78-2)、水杨酸 (SYA, CAS 号: 69-72-7)、双酚 A (BPA, CAS 号: 80-05-7)、扑热息痛 (PCT, CAS 号: 103-90-2)、三氯生 (TCS, CAS 号: 3380-34-5)、安替比林 (ATP, CAS 号: 60-80-0)、利卡多因 (LDC, CAS 号: 137-58-6)、卡马西平 (CBZ, CAS 号: 298-46-4) 标准品购自日本 TCI 公司; 萘普生 (NPX, CAS 号: 22204-53-1)、氨基比林 (AMP, CAS 号: 58-15-1) 标准品购自美国 Sigma-Aldrich 公司; 米氮平 (MTP, CAS 号: 61337-67-5) 标准品购自英国 Fluorochem 公司; 阿替洛尔 (ATL, CAS 号: 29122-68-7) 标准品购自加拿大 TRC 公司 (均为色谱纯,纯度 >99%).

甲醇、乙腈、磷酸均购自美国 Thermo Fisher Scientific 公司, HPLC 级. NaCl、NaOH、HCl、冰醋酸等药品均购自北京化工厂,分析纯. 实验用水均为 Milli-Q 超纯水.

商用水稻秸秆生物碳质购自江苏溧竹环保科技有限公司,碳化温度为 400 ~ 500℃. 为去除生物碳质中的无机组分^[17],在应用前进行酸洗. 通过 BET 理论计算比表面积和微孔比表面积得到,总表面积 98.85 m²·g⁻¹,微孔面积 9.87 m²·g⁻¹,中孔及大孔面积 88.98 m²·g⁻¹. 总孔体积 0.103 cm³·g⁻¹,微孔体积 0.004 cm³·g⁻¹,平均孔径 4.157 nm.

1.2 吸附实验

实验中背景溶液选择 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液,采用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 和 NaOH 来调节溶液 pH 在 6.0 ~ 7.0 左右. 一定浓度的不同 PhACs 加入 20 mL 棕色顶空瓶中,设置 2 ~ 3 个平行样和一个控制样 (不添加吸附剂). 所有的吸附质均配置在甲醇储备液中,为防止出现共溶现象,实验中储备液比例均小于 0.1%. 通过动力学实验确定平衡时间,等温吸附实验设置 5 ~ 7 个浓度点,浓度跨度 2 ~ 3 个数量级,置于 25℃ 的恒温摇床中振荡,转速为 175 r·min⁻¹. 取样时,将样品静置后倒至 10 mL 离心管中离心 (12 000 r·min⁻¹) 15 min,取上清液放入 2 mL 棕色小瓶中冷冻储藏.

1.3 化合物测试与数据分析

所有吸附质的分析均直接利用 LC-20AT 高效液相色谱仪 (日本岛津) 测定上清液浓度得到,仪器配置 SPD-20A 高灵敏度紫外-可见检测器、DGU-20A3 低容量排气装置、20AT 常规溶剂输送泵、CTO-20A 柱温箱、XDB-C18 色谱柱.

吸附等温线的绘制根据质量平衡,通过测定溶液初始浓度与反应平衡后上清液的浓度差得到. 所有化合物的等温吸附过程利用 Freundlich 方程拟合:

$$\lg C_s = \lg K_f + (1/n) \lg C_w \quad (1)$$

式中, C_s 和 C_w 分别为平衡时的固相含量 (mg·g⁻¹) 及质量浓度 (mg·L⁻¹), K_f [(mg·g⁻¹) · (mg·L⁻¹)^{-1/n}] 为 Freundlich 吸附等温方程参数,表示吸附作用强度; $1/n$ 为 Freundlich 指数,反映吸附的非线性程度.

1.4 线性自由能关系

等温吸附过程中非线性吸附的化合物不具有一个固定的 K_d (L·kg⁻¹) 值,但在特定的化学饱和水平 [a_i = 平衡时液相浓度 C_w /该化合物的水溶解度 S_w

(表 1)]下具有固定值,因此,根据 LFER 方程可以建立预测模型,表达式如下:

$$\lg K_d = c + eE + sS + aA + bB + vV \quad (2)$$

式中, $E(\text{cm}^3/10)$ 代表吸附质的过量摩尔折射率,反映吸附质与吸附剂之间的色散力与诱导力作用; S 为极性及极化率,代表吸附质与吸附剂之间的偶极-偶极作用; A 、 B 分别代表氢键酸性与氢键碱性; $V[(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})/100]$ 为 McGowan 特征分子体积,反映溶质在吸附剂中形成空穴过程的作用; c 、 e 、 s 、 a 、 b 、 v 为多元线性回归系数,表示溶质与水相及溶

剂相互作用的差异. 本研究中选取上述 14 种吸附质进行实验,以代表水溶液中的不同分子间作用,分子结构参数见表 1. 各参数的取值范围为 $E(0.73 \sim 2.15)$ 、 $S(0.7 \sim 2.26)$ 、 $A(0 \sim 1.04)$ 、 $B(0.29 \sim 1.6)$ 、 $V(0.99 \sim 2.176)$. 通过 SPSS 21.0 统计软件对实验值采用多元线性回归分析建立 LFER 模型. 利用复相关系数(R^2)、回归系数标准偏差(SE)、 F 统计量表征模型的估计能力;去一法交叉验证系数(Q_{LOO}^2)表征模型稳定性;通过验证集样本数据分析模型的预测能力^[18].

表 1 研究中药用活性化合物溶解度及分子结构参数¹⁾

Table 1 Aqueous solubility and molecular descriptors of PhACs used in this study

类别	化合物	$S_w/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	E	S	A	B	V
羧酸类	酮洛芬	51	0.73	0.7	0.56	0.79	1.777
	布洛芬	21	1.51	2.02	0.6	0.67	1.782
	萘普生	60	0.78	1.69	0.71	0.67	1.288
	阿司匹林	4 600	0.9	0.85	0.73	0.37	0.99
	水杨酸	2 240	1.65	2.26	0.55	0.89	1.978
羟基类	双酚 A	120	1.61	1.56	0.99	0.91	1.864
	扑热息痛	14 000	1.06	1.63	1.04	0.86	1.172
	三氯生	10	1.85	1.69	0.74	0.29	1.809
氮杂环类	安替比林	51 900	1.3	1.83	0	1.37	1.485
	氨基比林	54 400	1.68	1.74	0	1.6	1.866
	米氮平	8 000	2.09	1.73	0	1.37	2.111
	卡马西平	112	2.15	2.18	0.76	0.88	1.811
	阿替洛尔	13 300	1.45	1.88	0.69	2	2.176
	利多卡因	4 100	1.11	1.47	0.06	1.24	2.059

1)溶解度数据来自 SRC Physprop Database(<http://www.srcinc.com>);分子结构参数数据来自文献[19~25]

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

通过动力学实验表明,14 种物质达到吸附平衡的时间各异,但大多数都达到 10 d 以上,且第一阶段吸附速率较快,第二阶段相对缓慢(图 1). 以往对不同 PhACs 在生物碳质上吸附的研究中,有研究提出达到吸附平衡需要十几小时^[7],但大部分研究表明至少需要几天^[26, 27],甚至在本研究中需要几十天. 虽然第二阶段吸附速率较慢,吸附量较小,仍是不可忽视的,这与吸附质在生物碳质内部发生的基质扩散、孔隙扩散以及渗透作用密不可分^[28]. 可以通过一个简单的计算来证明这部分吸附作用的存在. 以双酚 A 为例,在生物碳质上的分配系数 K_d 大约为 $3.67 \times 10^3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,视其为一孔隙度 0.1、密度 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的多孔介质,阻滞因子 R 可由下式计算.

$$R = 1 + r_{\text{sw}} K_d = 1 + (1 \times 0.9 \text{ g}/0.1 \text{ mL}) \times 3.67 \times 10^3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \approx 3 \times 10^4$$

式中, r_{sw} 表示生物碳质中固体与水的比率. 忽略路径曲折等其他影响因素,可以预测生物碳质内部扩散率 D .

$$D = D_w/R \approx 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

以颗粒半径作为扩散的长度尺度,单颗粒扩散所需要的时间大约是 13 d^[29, 30]. 在本研究系统中,吸附在固体上的与溶解在溶液中的吸附量的最终比率一直处于变化状态(变化速率由快到慢),由于不同实验条件及平衡系统的影响,实验中测试得到的平衡时间 30 d 是合理的.

2.2 等温吸附

每种化合物的等温吸附实验数据均很好地满足 Freundlich 方程(图 2),且每条等温吸附线的 R^2 均在 0.90 左右,最高达到 0.99. 每条等温线由 5~7 个不同浓度的数据点构成,通过实验中的 14 种化合物,可以发现,所有吸附过程均为非线性吸附,基本符合溶解度越低,疏水性越强,进行吸附的趋势越高的特点.

2.3 LFER 模型的建立与验证

利用 Freundlich 参数,可以计算每种化合物在

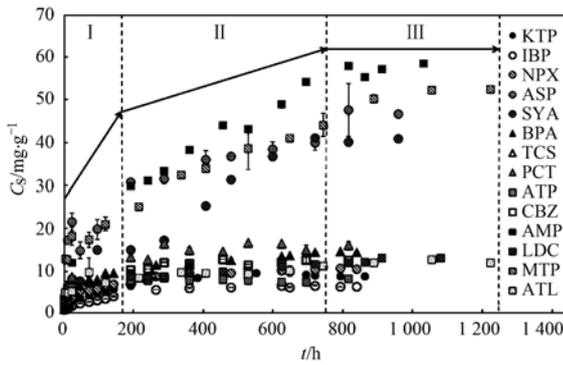


图 1 14 种药用活性化合物在生物碳质上吸附动力学
Fig. 1 Sorption kinetics of 14 PhACs on the biochar used in this study

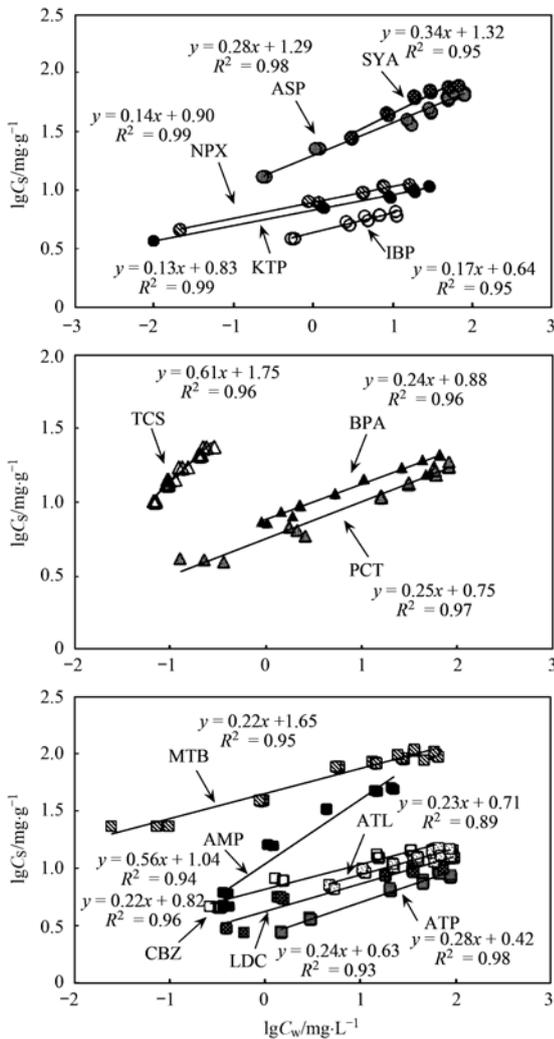


图 2 水溶液中 14 种 PhACs 在生物碳质上的等温吸附
Fig. 2 Sorption isotherms for 14 PhACs to biochar from aqueous solution

不同化学饱和水平下 (C_w/S_w 为 0.001、0.01、0.1) 的 K_d 值。通过 SPSS 软件中多元线性回归分析得到了不同状态的最优 LFER 表达式:

$$\lg K_{d,0.1} = 0.685E - 0.559S + 0.294A - 2.099B + 1.726V - 1.554 \quad (N = 14, R^2 = 0.87) \quad (3)$$

$$\lg K_{d,0.01} = 0.525E - 0.476S + 0.389A - 2.071B + 1.868V - 1.062 \quad (N = 14, R^2 = 0.89) \quad (4)$$

$$\lg K_{d,0.001} = 0.365E - 0.393S + 0.485A - 2.044B + 2.009V - 0.571 \quad (N = 14, R^2 = 0.90) \quad (5)$$

通过表达式可以得到两点结论,首先,在任一饱和状态下,各吸附质的参数 A 及其系数均较小,说明这一分子间作用力在吸附过程中的作用较小。其次,参数 V 的系数随着不同饱和状态,发生规律性的改变。吸附质的浓度越高,空穴作用对吸附的影响越小。

根据式(1)~(3)可以将 LFER 表达式改写:

$$\lg K_{d,activity} (L \cdot g^{-1}) = (e_1 + e_2 \lg a_i)E + (s_1 + s_2 \lg a_i)S + (a_1 + a_2 \lg a_i)A + (b_1 + b_2 \lg a_i)B + (v_1 + v_2 \lg a_i)V + (c_1 + c_2 \lg a_i) \quad (6)$$

将等温吸附实验中,每种化合物不同饱和水平 $\lg a_i$ 值、分子结构参数及 $\lg K_d$ 值共 228 组实验值,通过多元线性回归进入法代入拟合,得到 LFER 表达式及拟合结果(图 3):

$$\lg K_{d,activity} (L \cdot g^{-1}) = (0.191 - 0.149 \lg a_i)E + (-0.433 - 0.106 \lg a_i)S + (0.261 - 0.124 \lg a_i)A + (-2.486 - 0.169 \lg a_i)B + (1.472 - 0.095 \lg a_i)V + (-0.945 + 0.101 \lg a_i) \quad (N = 228, R^2 = 0.93, SE = 0.23, F = 268) \quad (7)$$

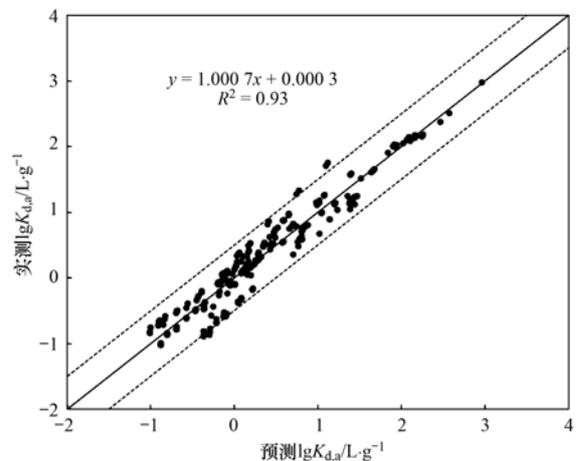


图 3 通过 LFER 模型预测与实测 $\lg K_{d,activity}$ 值关系
Fig. 3 Correlation of predicted and experimental values of $\lg K_{d,activity}$

对模型进行评价与验证,可以发现:

- ① $\lg K_{d,activity}$ 值呈正态分布,所选化合物具有统计随

机性; ② 复相关系数 $R^2 = 0.93$, 回归系数标准偏差 $SE = 0.23$, 复相关系数越接近于 1, 标准偏差越小, 模型对内部样本估计能力越强; ③ 97% 化合物的估算误差在 0.5 个对数单位内, 100% 化合物的估算误差在 1 个对数单位内, 模型具有一定预测精度。

同时, 应用去一法检验模型的稳健性, 将每种物质作为一组, 共 14 组, 每次抽去其中一组, 用剩余样本数据建立 LFER 模型, 并用来自预测抽出的样本数据, 重复 14 次, 最后, 计算预测值与实测值得交叉验证相关系数 (Q_{L00}^2), 模型 (7) Q_{L00}^2 为 0.90, 表明稳健性较好。

为检验模型的预测能力, 采用外部验证法。将 14 种化合物的 Freundlich 常数 K_f 值按从小到大排序, 分为 3 组, 每组包括 5 种物质, 抽取每组中间一种物质作为测试集 ($N = 47$), 剩余 11 种化合物作为建模集 ($N = 181$), 利用多元线性回归法进行 LFER 建模研究, 验证集交叉验证相关系数 (Q_{EXT}^2) 为 0.92, 且所有数据误差均在 0.5 个对数单位内 (图 4)。因此, 模型 (7) 具有良好的预测能力。

表 2 预测碳基吸附剂-水吸附系数的 LFER 模型系数

Table 2 LFER model coefficients of predicting carbonaceous sorbents-water sorption coefficients

吸附剂	$\lg K_d$	e	s	a	b	v	c	文献
活性炭	无限稀释	—	0.56	—	-3.20	3.06	-1.94	[31]
活性炭	无限稀释	0.92	0.42	-0.20	-2.93	4.29	-2.25	[32]
活性炭	$C_w/S_w = 0.1$	0.02	-0.28	-0.51	-4.53	4.03	0.85	[15]
活性炭	$C_w/S_w = 0.01$	0.33	-0.12	-0.52	-4.52	4.59	0.79	[15]
活性炭	$C_w/S_w = 0.001$	0.63	0.04	-0.54	-4.50	5.15	0.72	[15]
碳纳米管	$c_0 = 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.043	1.75	-0.37	-2.78	4.18	-1.33	[33]
碳纳米管	$C_w/S_w = 0.001$	0.38	1.08	-1.90	-4.60	5.02	-3.19	[34]
碳纳米管	$C_w/S_w = 0.001$	0.86	-0.20	-1.04	-2.71	4.49	-0.17	[35]
生物碳质	$C_w/S_w = 0.1$	0.72	-0.57	0.24	-2.19	1.69	-1.42	本研究
生物碳质	$C_w/S_w = 0.01$	0.56	-0.48	0.27	-2.20	1.82	-0.86	本研究
生物碳质	$C_w/S_w = 0.001$	0.40	-0.38	0.30	-2.21	1.95	-0.29	本研究

从表 2 可以发现, 虽然各模型系数并不相同, 但均表现为系数 b 、 v 数值较大, 且 b 为负值, v 为正值, 存在相同的趋势性。LFER 模型系数的值反映了吸附质在两相分配相对强弱, 可以从分子间作用力及能量的角度解释吸附剂和水两个分配相间的差异。对于不同的碳质吸附剂、不同的实验条件及浓度范围, V 与 B 的系数数值均较大, 这可能是由于这类吸附剂产生了相同类型的水溶液, 并发生了相似的表面作用, 进而主导整个吸附过程^[15]。对于生物碳质吸附剂, 这不仅发生在吸附质的表面吸附, 也存在于孔隙填充过程中。模型中 V 的系数值较大为正, 表明溶质分子更易通过空穴作用进入到有机相中, 这是由于水分子排列高度有序且凝聚性强^[36],

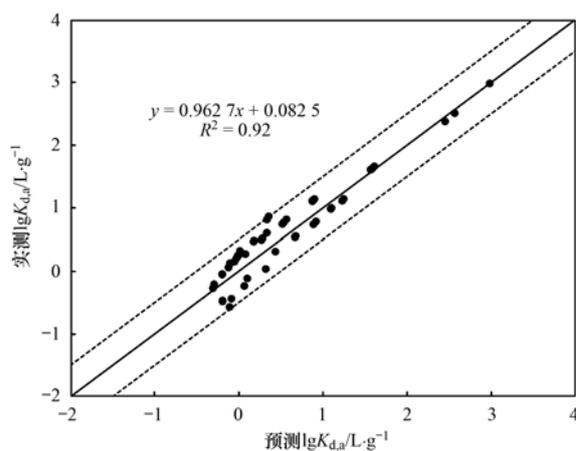


图 4 验证集预测与实测 $\lg K_{d, \text{activity}}$ 值关系

Fig. 4 Correlation of predicted and experimental values of $\lg K_{d, \text{activity}}$ from validation group

2.4 基于模型变量的吸附机制分析

生物碳质、活性炭与碳纳米管均属于碳基吸附剂, 吸附机制具有一定相似性。以往已建立一些预测碳基吸附剂-水吸附系数的典型 LFER 模型 (表 2)。

破坏水分子形成空穴需要消耗更多的能量^[37, 38]; B 的系数值大且为负, 而 A 的系数较小, 说明化合物易与水分子发生氢键作用, 水相作为电子受体提供更强的氢键酸作用, 但是吸附剂与水两相作为电子供体的能力相当。以往的研究也提出过这样的观点, 当化合物以酸的形式存在时, 芳香族表面的 π 电子可以取代水中的氢键。

基于 LFER 模型, 可以发现 PhACs 在生物碳质上的吸附机制不是单一的吸附质从水相中析出, 而是一个由不同的分子间作用力组成, 吸附质在生物碳质到水分子之间发生的持续吸附过程。在本研究的不同饱和水平下, 吸附质饱和水平越高, 则空穴作用 (V) 影响越弱。这是因为在吸附过程中, 吸附质

从生物碳质中最小的孔隙开始填充,随着浓度的增加,吸附点位逐渐达到饱和而不再继续吸附. 在本研究模型中,空穴作用(V)与氢键碱性/电子供体作用(B)在吸附过程中具有很大贡献率,这与 Spurlock 等^[39]提出的极性有机化合物在土壤上吸附的主要驱动力是空穴作用与氢键作用相符,表明空穴作用在生物碳质吸附水中 PhACs 起主导作用. 同时,氢键酸性/电子受体作用(A)、 n - π EDA 作用(E)与极化/偶极作用(S)也对吸附提供了微弱的贡献.

2.5 Freundlich 参数分析与解释

在生物碳质吸附 PhACs 这一非线性吸附过程中, $\lg K_d$ 不仅与分子结构参数有关,还与吸附质饱和水平有关. 同时,吸附质的性质也影响 Freundlich 等温吸附模型的参数 (K_f 与 $1/n$). 由于 $K_d = C_{i,s} \cdot C_{i,w}^{-1}$; $a_i = C_{i,w} \cdot C_{i,wsatn}^{-1}$,将式(7)整理可得:

$$\lg C_{i,s} = (0.191E - 0.433S + 0.261A - 2.486B + 1.472V - 0.945) + (0.149E + 0.106S + 0.124A + 0.169B + 0.095V - 0.101) \lg C_{i,wsatn} + (-0.149E - 0.106S - 0.124A - 0.169B - 0.095V + 1.101) \lg C_{i,w} \quad (8)$$

通过对比 Freundlich 表达式 $\lg C_{i,s} = \lg K_f + (1/n) \lg C_{i,wsatn}$,则可以得到生物碳质-水的 Freundlich 分配系数:

$$\lg K_f [(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}] = (0.191E - 0.433S + 0.261A - 2.486B + 1.472V - 0.945) + (0.149E + 0.106S + 0.124A + 0.169B + 0.095V - 0.101) \lg C_{i,wsatn} \quad (9)$$

$$1/n = (-0.149E - 0.106S - 0.124A - 0.169B - 0.095V + 1.101) \quad (10)$$

如图 5 所示,通过对预测值与实验值进行拟合,

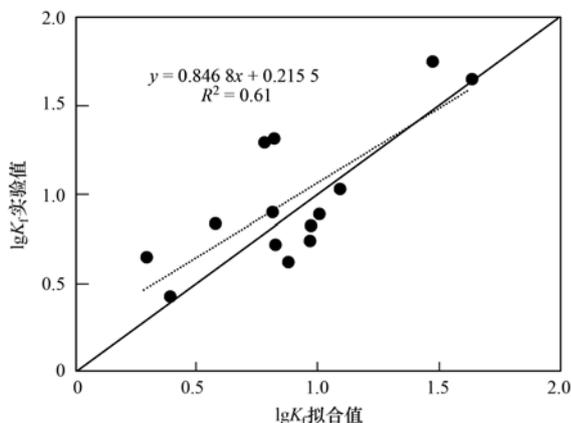


图 5 Freundlich 吸附平衡常数 $\lg K_f$ 预测值与实验值关系

Fig. 5 Correlation of predicted and experimental values of Freundlich coefficient $\lg K_f$

可以用来预测 Freundlich 吸附平衡常数 $\lg K_f$ 值,与方程(7)一致,空穴作用(V)与氢键碱性/电子供体作用(B)对其也具有主要贡献. 然而,由于数据集数量有限,该预测结果也存在着一定的不确定性,以往对非线性吸附过程的探究表明,Freundlich 参数受到许多因素的影响^[40, 41].

3 结论

(1)在实验条件下,14 种 PhACs 在商业生物碳质上的等温吸附实验数据用 Freundlich 方程拟合较好. 吸附质不同化学饱和水平下 $\lg K_{d,activity}$ 值的 LFER 模型[式(7)]经复相关系数(R^2)、回归系数标准偏差(SE)、 F 统计量、去一法交叉验证系数(Q_{LOO}^2)以及外部样本验证等方法验证后,结果表明模型具有良好的稳健性与预测能力,可用来预测 PhACs 的生物碳质-水吸附系数.

(2)在低浓度下,空穴作用(V)与氢键碱作用(B)在整个吸附过程中起到主导作用,其中空穴作用为正贡献,氢键碱作用为负贡献. 通过推导得到预测 Freundlich 吸附系数 $\lg K_f$ 值的 LFER 模型[式(9)],仍表明空穴作用与氢键碱作用为吸附过程的主要驱动力.

参考文献:

- [1] Caliman F A, Gavrilescu M. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment-a review[J]. Clean-Soil, Air, Water, 2009, **37**(4-5): 277-303.
- [2] Del Rosario K L, Mitra S, Humphrey Jr C P, et al. Detection of pharmaceuticals and other personal care products in groundwater beneath and adjacent to onsite wastewater treatment systems in a coastal plain shallow aquifer [J]. Science of the Total Environment, 2014, **487**: 216-223.
- [3] Pal A, He Y L, Jekel M, et al. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle [J]. Environment International, 2014, **71**: 46-62.
- [4] 陈宝梁,周丹丹,朱利中,等. 生物碳质吸附剂对水中有机污染物的吸附作用及机理[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2008, **38**(6): 530-537.
Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z, et al. Sorption characteristics and mechanisms of organic contaminant to carbonaceous biosorbents in aqueous solution [J]. Science China Series B: Chemistry, 2008, **38**(6): 530-537.
- [5] 张涵瑜,王兆炜,高俊红,等. 芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 689-696.
Zhang H Y, Wang Z W, Gao J H, et al. Adsorption characteristics of norfloxacin by biochars derived from reed straw and municipal sludge [J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 689-696.
- [6] 黄华,王雅雄,唐景春,等. 不同烧制温度下玉米秸秆生物

- 炭的性质及对萘的吸附性能[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1884-1890.
- Huang H, Wang Y X, Tang J C, *et al.* Properties of maize stalk biochar produced under different pyrolysis temperatures and its sorption capability to naphthalene[J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1884-1890.
- [7] Essandoh M, Kunwar B, Pittman Jr C U, *et al.* Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **265**: 219-227.
- [8] Lattao C, Cao X Y, Mao J D, *et al.* Influence of molecular structure and adsorbent properties on sorption of organic compounds to a temperature series of wood chars [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(9): 4790-4798.
- [9] Abraham M H, Doherty R M, Kamlet M J, *et al.* Linear solvation energy relationships. Part 37. An analysis of contributions of dipolarity-polarisability, nucleophilic assistance, electrophilic assistance, and cavity terms to solvent effects on t-butyl halide solvolysis rates[J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1987, (7): 913-920.
- [10] Abraham M H, Doherty R M, Kamlet M J, *et al.* Linear solvation energy relationships. Part 38. An analysis of the use of solvent parameters in the correlation of rate constants, with special reference to the solvolysis of t-butyl chloride[J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1987, (8): 1097-1101.
- [11] Endo S, Goss K U. Predicting partition coefficients of polyfluorinated and organosilicon compounds using polyparameter linear free energy relationships (pp-LFERs) [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(5): 2776-2784.
- [12] Zhu R L, Chen W X, Liu Y, *et al.* Application of linear free energy relationships to characterizing the sorptive characteristics of organic contaminants on organoclays from water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **233-234**: 228-234.
- [13] Neale P A, Escher B I, Goss K U, *et al.* Evaluating dissolved organic carbon-water partitioning using polyparameter linear free energy relationships; implications for the fate of disinfection by-products[J]. Water Research, 2012, **46**(11): 3637-3645.
- [14] Apul O G, Wang Q L, Shao T, *et al.* Predictive model development for adsorption of aromatic contaminants by multi-walled carbon nanotubes [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(5): 2295-2303.
- [15] Shih Y H, Gschwend P M. Evaluating activated carbon-water sorption coefficients of organic compounds using a linear solvation energy relationship approach and sorbate chemical activities[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(3): 851-857.
- [16] Tan X F, Liu Y G, Zeng G M, *et al.* Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions [J]. Chemosphere, 2015, **125**: 70-85.
- [17] Chen C P, Zhou W J, Lin D H. Sorption characteristics of n-nitrosodimethylamine onto biochar from aqueous solution [J]. Bioresource Technology, 2015, **179**: 359-366.
- [18] 覃礼堂, 刘树深, 肖乾芬, 等. QSAR 模型内部和外部验证方法综述[J]. 环境化学, 2013, **32**(7): 1205-1211.
- Qin L T, Liu S S, Xiao Q F, *et al.* Internal and external validations of QSAR model: Review [J]. Environmental Chemistry, 2013, **32**(7): 1205-1211.
- [19] Abraham M H, Acree Jr W E, Leo A J, *et al.* Partition of compounds from water and from air into the wet and dry monohalobenzenes [J]. New Journal of Chemistry, 2009, **33**(8): 1685-1692.
- [20] Sprunger L M, Achi S S, Acree Jr W E, *et al.* Development of correlations for describing solute transfer into acyclic alcohol solvents based on the Abraham model and fragment-specific equation coefficients[J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, **288**(1-2): 139-144.
- [21] Abraham M H, Acree W E, Leo A J, *et al.* The partition of compounds from water and from air into wet and dry ketones[J]. New Journal of Chemistry, 2009, **33**(3): 568-573.
- [22] Abraham M H, Ibrahim A, Zhao Y, *et al.* A data base for partition of volatile organic compounds and drugs from blood/plasma/serum to brain, and an lfer analysis of the data [J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2006, **95**(10): 2091-2100.
- [23] Abraham M H, Acree Jr W E. Correlation and prediction of partition coefficients between the gas phase and water, and the solvents dodecane and undecane[J]. New Journal of Chemistry, 2004, **28**(12): 1538-1543.
- [24] Abraham M H, Acree Jr W E. Characterisation of the water-isopropyl myristate system [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2005, **294**(1-2): 121-128.
- [25] Tulp H C, Goss K U, Schwarzenbach R P, *et al.* Experimental determination of lser parameters for a set of 76 diverse pesticides and pharmaceuticals[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(6): 2034-2040.
- [26] Jung C, Boateng L K, Flora J R V, *et al.* Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **264**: 1-9.
- [27] Jung C, Park J, Lim K H, *et al.* Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **263**: 702-710.
- [28] Chen Z M, Chen B L, Chiou C T. Fast and slow rates of naphthalene sorption to biochars produced at different temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(20): 11104-11111.
- [29] Wu S C, Gschwend P M. Numerical modeling of sorption kinetics of organic-compounds to soil and sediment particles [J]. Water Resources Research, 1988, **24**(8): 1373-1383.
- [30] Crank J. The mathematics of diffusion (2nd ed.) [M]. Oxford, UK: Clarendon Press, 1975.
- [31] Kamlet M J, Doherty R M, Abraham M H, *et al.* Linear solvation energy relationships. 33. An analysis of the factors that influence adsorption of organic compounds on activated carbon [J]. Carbon, 1985, **23**(5): 549-554.
- [32] Poole S K, Poole C F. Retention of neutral organic compounds from solution on carbon adsorbents [J]. Analytical Communications, 1997, **34**(9): 247-251.
- [33] Xia X R, Monteiro-Riviere N A, Riviere J E. An index for characterization of nanomaterials in biological systems [J]. Nature Nanotechnology, 2010, **5**(9): 671-675.
- [34] Zhao Q, Yang K, Li W, *et al.* Concentration-dependent

- polyparameter linear free energy relationships to predict organic compound sorption on carbon nanotubes[J]. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 3888.
- [35] Hüffer T, Endo S, Metzelder F, *et al.* Prediction of sorption of aromatic and aliphatic organic compounds by carbon nanotubes using poly-parameter linear free-energy relationships[J]. *Water Research*, 2014, **59**: 295-303.
- [36] Vitha M, Carr P W. The chemical interpretation and practice of linear solvation energy relationships in chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1126**(1-2): 143-194.
- [37] 陈望香, 朱润良, 葛飞, 等. 应用多元线性溶剂化能关系研究有机膨润土的吸附特征[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(5): 1019-1025.
- Chen W X, Zhu R L, Ge F, *et al.* Investigation on the sorptive characteristics of organobentonites using a linear solvation energy relationship[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, **31**(5): 1019-1025.
- [38] 迟平, 李雪花, 陈景文, 等. 基于线性溶解能关系预测污染物在被动采样材料与环境介质之间的分配系数[J]. *环境化学*, 2011, **30**(1): 366-373.
- Chi P, Li X H, Chen J W, *et al.* Prediction of the partition coefficients between semipermeable membrane devices and environmental media by linear solvation energy relationships[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, **30**(1): 366-373.
- [39] Spurlock F C, Biggar J W. Thermodynamics of organic chemical partition in soils. 2. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, **28**(6): 996-1002.
- [40] Endo S, Grathwohl P, Haderlein S B, *et al.* Compound-specific factors influencing sorption nonlinearity in natural organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(16): 5897-5903.
- [41] Li L, Quinlivan P A, Knappe D R U. Predicting adsorption isotherms for aqueous organic micropollutants from activated carbon and pollutant properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(9): 3393-3400.

CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory and Impact of Typical Industries on PM _{2.5} in Chengde	CHEN Guo-lei, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4069)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Woodwork-making Industry in Zhejiang Province	YAO Yi, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> (4080)
Emission Inventory of Anthropogenic VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Shanxi Province	YAN Yu-long, PENG Lin (4086)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs of High Pollution Process at Chemical Industrial Area in Winter of China	GAO Song, CUI Hu-xiong, FU Qing-yan, <i>et al.</i> (4094)
Study and Application of Test Method for VOCs Emission Factor of Refueling in Service Station	HUANG Yu-hu, CHANG Yao-qing, REN Bi-qi, <i>et al.</i> (4103)
NH ₃ Emission Characteristics in Landfill Sites in Beijing	CUI Tong, LI Jin-xiang, YANG Yan-yan, <i>et al.</i> (4110)
Inventory and Characteristics of Anthropogenic Ammonia Emission in Xi'an	SU Hang, YAN Dong-jie, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (4117)
Pollution Characteristics of Non-methane Hydrocarbons During Winter and Summer in Foshan City	ZHOU Xue-ming, XIANG Ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (4124)
Water-soluble Inorganic Ions in the Road Ambient Atmospheric Particles of Tianjin	ZHAO Meng-xue, WU Lin, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4133)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Daiyun Mountain National Nature Reserve	YUAN Lei, LI Wen-zhou, CHEN Wen-wei, <i>et al.</i> (4142)
Microbial Activity in Bioaerosols in Winter at the Coastal Region of Qingdao	MENG Xiang-bin, LI Meng-zhe, LI Hong-tao, <i>et al.</i> (4147)
Molecular and Carbon Isotopic Compositions of <i>n</i> -Alkanoic Acids in Smoke from Maize Straw Combustion	LU Gang, SUN Li-na, XU Hui, <i>et al.</i> (4156)
Gas Transfer Velocity of CH ₄ at Extremely Low Wind Speeds	ZHANG Cheng, LÜ Xin-biao, LONG Li, <i>et al.</i> (4162)
Spectral Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake from Inland of Three Gorges Reservoir Areas: In the View of Riparian Ecosystem Analysis	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (4168)
Characteristics and Pollution Source Analysis of Nutrients in Tributary Outlets of Xitaoxi Watershed	CHEN Shi-wen, YUAN Xu-yin, JIN Jing, <i>et al.</i> (4179)
Analysis of Driving Factors on the Nitrogen Decrease in the Early Stage of the Thermal Stratification in Main Area of Zhoucun Reservoir	ZHANG Chun-hua, HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, <i>et al.</i> (4187)
Characteristics of Organic Phosphorus Fractions in the Sediments of the Black Water Aggregation in Lake Taihu	DONG Dan-ping, ZHANG Ting-xi, ZHANG Ding-yu, <i>et al.</i> (4194)
Impacts of Multiple Disturbance on Migration and Transformation of Endogenous Phosphorus in Lake	CAI Shun-zhi, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> (4203)
Change of Soil Nitrogen Leaching with Summer Maize Growing Periods Under Plastic Film Mulched Cultivation in Danjiangkou Reservoir Area, China	WANG Wei, YU Xing-xiu, HAN Qiang, <i>et al.</i> (4212)
Nutrients Recovery on the Growth of Nitrogen and Phosphorus Starved <i>Microcystis aeruginosa</i>	YUE Dong-mei, LI Jie, XIAO Lin (4220)
Inactivation Efficiency and Mechanism of Three Dominant Fungal Spores in Drinking Groundwater by Chlorine	WEN Gang, ZHU Hong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (4228)
Effect of Water Treatment Process on the Bacterial Multidrug Resistance in Drinking Water	MA Xiao-lin, LU Yang, WANG Yu, <i>et al.</i> (4235)
Characteristics of Disinfection By-products and Genotoxicity During Drinking Water Disinfection with Potassium Monopersulfate Compound Powder	AO Xiu-wei, LI Hao-jie, LIU Wen-jun, <i>et al.</i> (4241)
Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate with Three-dimensional Ordered Mesoporous Co ₃ O ₄ for the Degradation of Rhodamine B	FENG Shan-fang, DENG Si-ping, DU Jia-wen, <i>et al.</i> (4247)
Enhanced Mitigation of Membrane Fouling by Regulations on Floc Morphology in Electrocoagulation	ZHAO Kai, YANG Chun-feng, SUN Jing-qiu, <i>et al.</i> (4255)
Effect of Initial pH on Nitrogen Removal Performance and N ₂ O Emission of a Sequencing Batch CANON Reactor	FU Kun-ming, WANG Hui-fang, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (4261)
Operational Characteristics of the Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal and Removal of Phthalate Esters by Three-dimensional Biofilm-electrode Coupled with Iron/Sulfur Reactor	ZHANG Ya, HAO Rui-xia, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> (4268)
Phosphorus Removal Mechanism of Sulfur/Sponge Iron Composite Fillers Based on Denitrification	FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, LI Meng, <i>et al.</i> (4275)
Optimization of Denitrifying Phosphorus Removal Performance Based on ABR-MBR Combined Process	CHENG Chao-yang, ZHAO Shi-hui, LÜ Liang, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Moderate and Room Temperature on Nitrogen Removal in PN-ANAMMOX Process	YUAN Yan, ZHU Liang (4289)
Influence of Biological Activated Carbon on Simultaneous Nitrification and Denitrification in Inflow with Different C/N Ratios	CUI Yan-rui, QIU Xin, ZHANG Qing-rong, <i>et al.</i> (4296)
Biotransformation of Nitrate to Nitrogen Gas Driven by ANAMMOX Microbes via Zero-valent Iron Under Anaerobic Conditions	ZHOU Jian, WANYAN De-qing, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4302)
A Comparative Study on Performance of an Intermittent Aeration SBR and a Traditional SBR for Treatment of Digested Piggyery Wastewater	DONG Bao-gang, SONG Xiao-yan, LIU Rui, <i>et al.</i> (4309)
Biological Pre-treatment of Surplus Sludge Using the Protease-secreting Bacteria	HE Pin-jing, WANG Ying, HU Jie, <i>et al.</i> (4317)
Transfer and Fate of Polybrominated Diphenyl Ethers in an Electrical Equipment Dismantling Area Using a Multimedia Fugacity Model	XUE Nan-dong, CHEN Xuan-yu, YANG Bing, <i>et al.</i> (4326)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Media in Nanning City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng (4333)
PBDEs Levels in House Dust and Human Exposure to PBDEs via Dust Ingestion in Hangzhou	JIN Man-tong, TENG Dan-dan, ZHENG Yan-xia, <i>et al.</i> (4341)
Evaluating Biochar-Water Sorption Coefficients of Pharmaceutically Active Compounds by Using a Linear Free Energy Relationship	WANG Jia-yi, BI Er-ping (4349)
Characteristics of Bacterial Communities in Surface-flow Constructed Wetlands	WEI Jia-ming, CUI Li-juan, LI Wei, <i>et al.</i> (4357)
Community Structure and Activity Analysis of the Nitrifiers in Raw Sewage of Wastewater Treatment Plants	YU Li-fang, DU Qian-qian, FU Xue-tao, <i>et al.</i> (4366)
Effects of Fertilization on Soil Microbial Abundance and Community Structure at DNA and cDNA Levels in Paddy Soils	WANG Cong, WU Ne, HOU Hai-jun, <i>et al.</i> (4372)
Effects of Bisphenol A on Characteristics of Paddy Soil Microbial Community Under Different Cultural Conditions	LIU Chang, HUANG Ya-dan, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (4380)
Identification of a Facultative Bacterium Strain with the Ability to Methylate Mercury Under Both Aerobic and Anaerobic Conditions	TAO Lan-lan, XIANG Yu-ping, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4389)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Vegetable Soils in Beijing	ZHANG Lan-he, WANG Jia-jia, HA Xue-jiao, <i>et al.</i> (4395)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Sika Deer Farm	HUANG Fu-yi, AN Xin-li, CHEN Qing-lin, <i>et al.</i> (4402)
Comparison of Toxic Effect of Siliceous Mineral Dusts on Lung Epithelial A549 Cells	HUO Ting-ting, DONG Fa-qin, DENG Jian-jun, <i>et al.</i> (4410)
Effect of Adding Compound Adsorbent on Phenanthrene and Cr(VI) Absorption by Lou Soil	LI Wen-bin, MENG Zhao-fu, WU Qiong, <i>et al.</i> (4419)
Effect of Biochar on Adsorption Behavior of Nonylphenol onto Loess Soil in Northwest China	ZHANG Zhen-guo, JIANG Yu-feng, MU Zhong-feng, <i>et al.</i> (4428)
Soil Respiration in Response to Different Ridge/Furrow Ratios and Its Relationship with Soil Moisture and Temperature Under Ridge-Furrow Planting Patterns	WANG Chang-jiang, SHI Cheng-xiao, FENG Fan, <i>et al.</i> (4437)
Effects of Straw in Combination with Reducing Fertilization Rate on Soil Nutrients and Enzyme Activity in the Paddy-Vegetable Rotation Soils	HUANG Rong, GAO Ming, WAN Yi-lin, <i>et al.</i> (4446)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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)

2016年11月15日 第37卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 11 Nov. 15, 2016

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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