

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第8期

Vol.33 No.8

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南海北部大气气相多溴联苯醚的含量及来源	李琦路, 李军, 刘向, 徐维海, 张干 (2533)
河北张家口市大气污染观测研究	邵平, 王莉莉, 安俊琳, 周彦丽, 王跃思 (2538)
大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟	黄丽华, 莫创荣, 徐永福, 贾龙 (2551)
膜生物反应器处理甲苯性能及机制	叶杞宏, 魏在山, 肖盼, 李华琴, 张再利, 樊青娟 (2558)
厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析	张红玉, 邹克华, 杨金兵, 李国学, 杨青原, 张锋 (2563)
北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究	徐志伟, 张心昱, 任玉芬, 孙晓敏, 王效科, 王升忠 (2569)
枯、平、丰水期长江3条支流表层水中多氯联苯的分布特征及风险评价	李昆, 赵高峰, 周怀东, 曾敏, 廖柏寒, 吴正勇, 张盼伟, 柳敏 (2574)
三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险	吴正勇, 赵高峰, 周怀东, 李科林, 李昆, 张盼伟 (2580)
东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征	陈静, 王琳玲, 朱湖地, 王贝贝, 刘黄诚, 曹梦华, 苗竹, 胡丽, 陆晓华, 刘光虹 (2586)
三峡库区大宁河与磨刀溪重金属污染特征	安立会, 张艳强, 郑丙辉, 刘玥, 宋双双, 李子成, 陈浩, 赵兴茹, 林进 (2592)
长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价	王岚, 王亚平, 许春雪, 安子怡 (2599)
江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性	李磊, 王云龙, 蒋玫, 袁璐, 沈新强 (2607)
扰动强度对太湖沉积物中磷释放及其形态转化的影响	李大鹏, 黄勇 (2614)
干流倒灌异重流对香溪河库湾营养盐的补给作用	张宇, 刘德富, 纪道斌, 杨正健, 陈媛媛 (2621)
常年淹水和干旱对三峡库区消落带菖蒲生长恢复的影响	李强, 高祥, 丁武泉, 朱启红, 欧媛, 刘瑜 (2628)
温州城市降雨径流磷的负荷及其初始冲刷效应	周栋, 陈振楼, 毕春娟 (2634)
沂蒙山区典型小流域降雨径流的磷素输出特征	于兴修, 李振炜, 刘前进, 井光花 (2644)
城郊农业区小流域土地利用结构对氮素输出的影响	杨峰, 王鹏举, 杨珊珊, 吴金水, 胡荣桂 (2652)
基于 AnnAGNPS 模型四岭水库小流域氮磷流失特征的模拟研究	边金云, 王飞儿, 杨佳, 俞洁, 楼莉萍, 俞丹萍 (2659)
基于 GIS 和 L-THIA 模型的深圳市观澜河流域非点源污染负荷变化分析	白凤姣, 李天宏 (2667)
黄土丘陵区坡面水蚀对降雨和下垫面微观格局的响应	卫伟, 贾福岩, 陈利顶, 吴东平, 陈瑾 (2674)
强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究	周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 张一清 (2680)
九龙江下游水源水中新发病原微生物和抗生素抗性基因的定量 PCR 检测	王青, 林惠荣, 张舒婷, 于鑫 (2685)
布吉河丰水期总细菌和氨氧化细菌的定性和定量研究	孙海美, 白姣姣, 孙卫玲, 邵军 (2691)
曝气生物滤池工艺脱氮性能及反硝化细菌群落结构特征研究	彭晓兰, 刘聪, 陈吕军 (2701)
城市污水处理厂氧化沟工艺微生物种群分析	郭云, 杨殿海, 卢文健 (2709)
IC 反应器处理啤酒废水的效能及其微生物群落动态分析	朱文秀, 黄振兴, 任洪艳, 阮文权 (2715)
原子力显微镜液池成像技术应用于微絮凝过滤工艺过程中的实验条件优化	郑蓓, 葛小鹏, 于志勇, 原盛广, 张文婧, 孙景芳 (2723)
UV/H ₂ O ₂ 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果	李新, 刘勇弟, 孙贤波, 徐宏勇, 钱飞跃, 李欣珏, 李暮 (2728)
蛋白核小球藻 <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 的异养培养条件优化及污水养殖	王秀锦, 李兆胜, 邢冠岚, 李卓凝, 袁红莉, 杨金水 (2735)
“Fe ⁰ /优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 特性及机制研究	戴友芝, 郭丽丽, 史雷, 刘智勇, 高宝钗 (2741)
树脂 D201 上粗漆酶的固定化及对孔雀石绿的脱色	戚绪亮, 刘翔, 刘波, 王林, 王小春, 方超 (2747)
TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ 光催化剂的低温制备及其光催化和磁回收性能	王雪姣, 任学昌, 念娟妮, 肖举强, 王刚, 常青 (2752)
微波加热下苯的催化氧化性能研究	张钰彩, 卜龙利, 王晓晖, 刘海楠, 张浩 (2759)
纳米磁粉协同解偶联剂作用下活性污泥性能的研究	高丽英, 汤兵, 梁玲燕, 黄绍松, 付丰连, 罗建中 (2766)
好氧颗粒污泥沉降选择实验研究与定量描述	苏德足, 邓绣坤, 郑丽, 王畅, 金旺江, 沈俊 (2773)
超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中水解酶活性变化研究	叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝建, 许燕滨, 占星星, 刘敬勇 (2780)
微生物营养剂浓度对生物沥浸法促进城市污泥脱水性能的影响	宋永伟, 刘奋武, 周立祥 (2786)
实验室条件下蓝藻结皮对低温光照胁迫的响应与微结构变化	饶本强, 李华, 熊瑛, 兰书斌, 李敦海, 刘永定 (2793)
西南地区紫色水稻土活性碳库的季节动态	吴艳, 江长胜, 郝庆菊 (2804)
典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究	尹春艳, 骆永明, 滕应, 章海波, 陈永山, 赵永刚 (2810)
土壤铜硒复合污染中金属形态转化及其对生物有效性的影响	胡斌, 梁东丽, 赵文龙, 缪树寅 (2817)
土壤微生物群落对多环芳烃污染土壤生物修复过程的响应	张晶, 林先贵, 刘魏魏, 尹睿 (2825)
可可毛色二孢菌对焦化厂土壤多环芳烃污染修复	张志远, 王翠苹, 刘海滨, 孙红文 (2832)
广西茶山梯矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究	蔡永兵, 李玲, 魏晓飞, 张国平, 李海霞, 付志平 (2840)
北京市近郊区土壤砷累积特征	戚洁, 王美娥, 汪自强, 欧阳志云 (2849)
抗氧化酶基因作为多环麝香污染分子标志物研究	陈春, 周启星, 刘潇威 (2855)
臭气污染对不同品种小麦干物质与生物量碳积累与分配的影响	寇太记, 于伟伟, 朱建国, 朱新开 (2862)
尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响	陆英, 程翔, 邢波, 孙中恩, 孙德智 (2868)
铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究	胡田田, 仓龙, 王玉军, 司友斌, 周东美 (2875)
pH 和 Ni ²⁺ 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响	罗沛, 孙红文, 张鹏 (2882)
铀在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究	刘娟, 陈迪云, 张静, 宋刚, 罗定贵 (2889)
环丙沙星在潮土中的吸附特性	崔皓, 王淑平 (2895)
中高温区水合肼 SNCR 脱硝反应机制和特性研究	洪彦, 陈德珍, 王渡, 黄慷 (2901)
H ₂ S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状	郝郑平, 冀广玉, 张鑫, 曲思秋 (2909)
《环境科学》征稿简则 (2550) 《环境科学》征订启事 (2568) 信息 (2684, 2714, 2848, 2916)	

环丙沙星在潮土中的吸附特性

崔皓, 王淑平*

(中国科学院研究生院资源与环境学院, 北京 100049)

摘要: 为了探明环丙沙星在潮土中的吸附特性, 采用静态吸附试验, 研究了环丙沙星在潮土中的吸附动力学、等温吸附特性以及 pH 值对其吸附过程的影响。结果表明, 环丙沙星在潮土中的吸附过程可分为快速吸附和慢速平衡 2 个阶段。整个吸附过程符合二级反应动力学方程, 吸附常数为 $1.138 \times 10^{-3} \sim 2.849 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$ 。环丙沙星的吸附等温线能够较好地符合 Freundlich 方程和 Langmuir 方程, 其中 Freundlich 方程的拟合效果更佳, 吸附容量 ($\lg K_f$) 为 2.725。研究发现, 在 pH 值为 4~9 条件下, 环丙沙星的吸附参数对数值 $\lg K_d$ 呈随 pH 的增加先增加后降低的趋势, 当 pH 值为 5 时, 潮土对环丙沙星的吸附效果最好, $\lg K_d$ 为 3.11, 强酸性和碱性条件均不利于潮土对环丙沙星的吸附。由此推断阳离子吸附可能是潮土对环丙沙星吸附的重要机制之一。

关键词: 环丙沙星; 潮土; 吸附; 动力学; pH

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)08-2895-06

Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin in Ustic Cambosols

CUI Hao, WANG Shu-ping

(College of Resources and Environment, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to understand the adsorption characteristics of ciprofloxacin in ustic cambosols, static adsorption experiments were used to investigate dynamic and isothermal adsorption characteristics of ciprofloxacin in ustic cambosols, influence of pH on the adsorption process. Results showed that the adsorption process of ciprofloxacin can be divided into two stages: fast adsorption and slow balance. The adsorption processes followed the pseudo-second-order kinetics, with adsorption rate of $1.138 \times 10^{-3} \sim 2.849 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$. Adsorption isotherms of ciprofloxacin in ustic cambosols were well described by the Freundlich and Langmuir equation, Freundlich equation is more applicable than Langmuir equation, with the adsorption capacity ($\lg K_f$) of 2.725. Moreover, at the tested pH interval of 4-9, $\lg K_d$ values of ciprofloxacin increased and then decreased with the increase of pH in ustic cambosols; the maximum adsorption of ciprofloxacin in ustic cambosols can be obtained when the pH value was 5 with $\lg K_d$ value was 3.11; strong acid or alkali conditions were unfavorable to ciprofloxacin adsorption. It could be deduced that cationic adsorptions was one of the significant sorption mechanisms for ciprofloxacin in ustic cambosols.

Key words: ciprofloxacin; ustic cambosols; adsorption; kinetics; pH

抗生素是世界上使用量最大、最广泛的药物之一,据报道,美国每年使用的抗生素大约11 000 t^[1],欧共体国家每年大约使用5 000 t 抗生素^[2]。研究表明,大部分抗生素进入机体后不能被完全吸收,以母体或代谢物的形式随粪尿排出体外的抗生素约占抗生素用药量的40%~90%^[3-5],并经由施肥直接进入土壤环境。Morales-Muñoz 等^[6]发现,在西班牙施用养殖场禽畜粪便的土壤中,诺氟沙星和环丙沙星的残留含量分别为 $9.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $5.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。随着抗生素在环境中暴露的报道增多,抗生素类药物引起的环境问题受到国内外学者的广泛关注。

近年来,对于抗生素在土壤中的吸附行为,国内外已经有了一些报道。Rabølle 等^[7]研究发现,土霉素在土壤中吸附能力特别高,其分配系数 (K_d 值) 在 $417 \sim 1\,026 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间变化。Avisar 等^[8]研究表明,磺胺二甲氧嘧啶和磺胺甲基异恶唑的 K_d 值很低,分

别为 $0.07 \sim 0.91 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.085 \sim 0.31 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。氟喹诺酮类药物 (fluoroquinolones, FQNs) 在我国广泛应用于畜禽养殖业,而和其他大量使用的抗生素相比,关于氟喹诺酮类抗生素在土壤中的吸附行为的研究相对缺乏^[9]。同时,由于氟喹诺酮类抗生素进入土壤环境后具有较高的稳定性^[10, 11],所以研究其在土壤中的吸附行为有助于更好地评估此类抗生素的环境风险。

华北平原土壤以潮土为主,是我国主要的家禽养殖基地之一,氟喹诺酮类抗生素使用量很大。该地区畜禽粪便大多未经任何处理,直接排入环境。因此,本试验选用氟喹诺酮类的代表性药物环丙沙星

收稿日期: 2011-10-25; 修订日期: 2012-02-02

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-EW-QN606); 国家自然科学基金项目 (40771215)

作者简介: 崔皓 (1987~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤生态学, E-mail: cuihao0087@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: wshuping@gucas.ac.cn

(ciprofloxacin, CIP), 在实验室条件下以 OECD Guideline 106^[12] 批平衡方法为基础, 研究其在潮土中的吸附特性、吸附动力学特征和不同影响因子对其吸附行为所产生的影响, 初步探讨了潮土对环丙沙星的吸附机制, 以期评价氟喹诺酮类抗生素的环境风险提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

环丙沙星标准品 (C₁₇H₁₈FN₃O₃) 购自美国

Sigma 公司, 纯度 ≥ 98%, 相对分子质量为 331.35; 乙腈为 HPLC 级试剂, 购自北京迪马科技有限公司; 其他化学试剂均为分析纯; 试验用水为娃哈哈纯净水, 杭州娃哈哈集团有限公司生产。

供试土壤为潮土, 采自河北省安新县, 为 0~20 cm 土层样品, 中国土壤系统分类为干润雏形土 (ustic cambosols)。土壤样品不含任何抗生素类药物, 风干磨细后过 80 目筛备用。供试土壤理化性质见表 1。

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physiochemical properties of the tested soils

土壤类型	pH	有机质 OM /g·kg ⁻¹	阳离子交换量 CEC /cmol·kg ⁻¹	颗粒组成/%		
				黏粒 (<0.002 mm)	粉粒 (0.002 ~0.05 mm)	砂粒 (>0.05 mm)
潮土	7.94	36.76	13.82	34	54	12

1.2 试验方法

1.2.1 吸附动力学试验

试验方法参见 OECD Guideline 106^[12] 批平衡方法。称取土样 0.500 0 g ± 0.000 1 g 于 50 mL 聚丙烯塑料管中, 分别加入 5.0 mL 不同浓度的环丙沙星溶液 (用 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液配制) 和 20.0 mL 的 0.01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 溶液 (其中加入 NaN₃, 使其在土壤悬浊液中浓度为 0.01 mol·L⁻¹, 以抑制土壤微生物活动), 使土壤悬浊液中环丙沙星的浓度分别为 1.0、5.0、25.0 mg·L⁻¹。样品在 25℃ 下, 225 r·min⁻¹ 避光振荡。于 3、9、18、30、60、120、240、480、960、1 440 和 2 880 min 分别取样, 并经 3 500 r·min⁻¹ 离心 15 min, 上清液过 0.45 μm 滤膜后, 用 HPLC 测定滤液中环丙沙星浓度。以上处理均做 2 个重复, 其中未含抗生素的处理作为空白, 未含土壤的处理作为对照。为了防止环丙沙星在水相中的降解, 在滤液中加入一滴 6 mol·L⁻¹ HCl 溶液使其 pH 值降至 2~3。

为了定量描述环丙沙星在潮土中的吸附特征, 探讨其吸附机制, 本研究分别用一级动力学方程、二级动力学方程、颗粒内扩散方程和 Elovich 方程对试验数据进行拟合。

拉格朗日一级动力学方程表示为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \tag{1}$$

拉格朗日二级动力学方程表示为:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \tag{2}$$

颗粒内扩散方程表示为:

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + I \tag{3}$$

Elovich 方程表示为:

$$q_t = a + b \ln t \tag{4}$$

式(1)中, q_e 与 q_t 分别为饱和吸附量和 t 时刻的吸附量 (mg·kg⁻¹), k_1 为吸附速率常数 (min⁻¹); 式(2)中 k_2 为二级吸附反应速率常数 [kg·(min·mg)⁻¹]; 式(3)中 k_{id} 为颗粒内扩散速率常数 [mg·(kg·min^{1/2})⁻¹], I 为与边界层厚度有关的常数; 式(4)中 a 、 b 为 Elovich 方程吸附动力学速率常数。

1.2.2 等温吸附试验

参照 1.2.1 节的方法, 使土壤悬浊液中环丙沙星浓度梯度为 0、1.0、2.5、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0 mg·L⁻¹。在 25℃ 下, 225 r·min⁻¹ 避光振荡 24 h, 样品经离心、过滤后, 用 HPLC 测定滤液中环丙沙星浓度。

1.2.3 pH 值对吸附作用的影响

参照 1.2.1 节的方法, 调节土壤 pH (用 HCl 或 NaOH 溶液), 使其最终吸附平衡值在 4~9 范围内, 同时保持环丙沙星初始浓度为 5 mg·L⁻¹, 溶液体积为 25 mL。选择 6 个 pH 点, 用 HPLC 测定滤液中环丙沙星浓度。

1.3 环丙沙星的测定

环丙沙星检测仪器为 Waters Alliance 2695 高效液相色谱, 配置二极管阵列检测器。

色谱条件: 色谱柱 (SB-C18 色谱柱, 4.6 mm × 150 mm I. D., 5 μm); 柱温 30℃; 检测波长 277 nm; 进样量 50 μL; 流动相: 乙腈-0.3% 三乙胺水溶液 (15/85, 体积比), 流速 1 mL·min⁻¹。该色谱条件

下环丙沙星的保留时间为 5.1 min.

采用外标法定量检测环丙沙星,加标回收率为 98% ~ 102% .

2 结果与讨论

2.1 环丙沙星在潮土中的吸附动力学

不同浓度环丙沙星在潮土中的累积吸附量随着时间的变化见图 1. 结果表明,环丙沙星在潮土中的吸

附过程分为 2 个阶段,即快速反应阶段和慢速平衡阶段. 在潮土对环丙沙星的整个吸附过程中,开始时溶液中环丙沙星的比例急剧降低(0 ~ 30 min),潮土对环丙沙星的吸附量增长最快;此后溶液中环丙沙星的比例变化趋于平缓,潮土对环丙沙星的吸附量增长缓慢,至一定时间吸附达到饱和,总吸附量不再增加. 1.0、5.0、25.0 mg·L⁻¹ 浓度下环丙沙星的吸附比例分别为 84.2%、91.4%、92.3% .

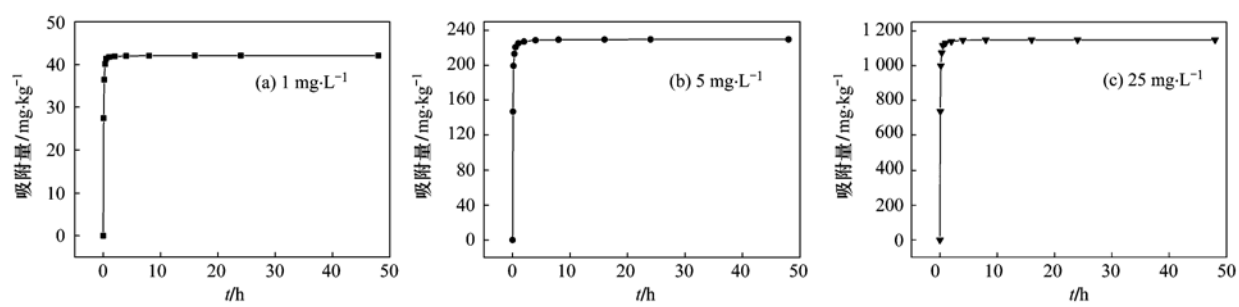


图 1 潮土对环丙沙星的吸附动力学曲线

Fig. 1 Absorption kinetic curves of ciprofloxacin to ustic cambosols

通常条件下,污染物吸附过程的控制包括质量转移、扩散控制、化学反应、微粒扩散等. 对环丙沙星在潮土中的吸附动力学过程分别使用一级动力学方程、二级动力学方程、颗粒内扩散方程和 Elovich 方程进行了拟合. 结果发现,二级动力学方程对吸附过程的拟合效果最佳,吸附常数为 $1.138 \times 10^{-3} \sim 2.849 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$,方程线性相关系数达到 1 ($P < 0.01$),说明潮土对环丙沙星的吸附过程遵循二级动力学反应(表 2). 化学键的形成是影响二级动力学

吸附作用的主要因子,表明该吸附过程以化学吸附为主. 二级动力学方程包含了吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和粒子内扩散等. 因此,二级动力学方程可以更全面地反映整个吸附过程中的动力学机制^[13]. 高鹏等^[14]研究发现环丙沙星在高岭土上的吸附过程也符合二级动力学方程,而 Li 等^[15]研究表明环丙沙星在高岭土上的二级吸附动力学速率常数显著大于四环素,其原因可能是环丙沙星迅速地吸附到高岭土的表面而非进入晶层.

表 2 环丙沙星吸附动力学常数

Table 2 Kinetic parameters for ciprofloxacin adsorption

吸附液中环丙沙星质量浓度 /mg·L ⁻¹	一级动力学				二级动力学			
	$q_e/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	k_1/min^{-1}	R^2	P	$q_e/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$k_2/\text{kg} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$	R^2	P
1	0.783	1.76×10^{-3}	0.430	>0.05	42.123	2.849×10^{-2}	1	<0.01
5	7.688	1.37×10^{-3}	0.414	>0.05	229.985	3.291×10^{-3}	1	<0.01
25	23.664	1.95×10^{-3}	0.449	>0.05	1148.452	1.138×10^{-3}	1	<0.01

一级动力学方程是假设吸附速率由未被吸附质占据的点位数目决定. 由表 2 可知,一级动力学拟合的饱和吸附量与试验所得数据相差很大,同时相关系数只有 0.41 ~ 0.45 ($P > 0.05$),可见潮土对环丙沙星的吸附不符合一级动力学反应. 从图 2 和图 3 的结果可见,颗粒内扩散方程和 Elovich 方程的拟合结果在整个吸附时间内不呈线性,说明吸附过程中有多个限速步骤. 不同环丙沙星浓度的拟合曲线均是在快速吸附阶段呈线性,进入慢速平衡阶段出现平台期. 多孔

介质的吸附过程一般分 4 个阶段^[16]: 容积扩散、膜扩散、颗粒内扩散和溶质表面吸附,固体表面的吸附率和吸附量由其中的一个或多个阶段决定. 通常认为容积扩散与溶质表面吸附过程速率很快,所以限速步骤只可能是膜扩散或颗粒内扩散^[17]. 可以认为,在快速吸附阶段,颗粒内扩散可能是吸附过程的主要限速步骤. 但在吸附初始阶段,颗粒内扩散方程的拟合曲线并不经过原点,说明吸附过程非常复杂,颗粒内扩散并非唯一的速率控制步骤^[16].

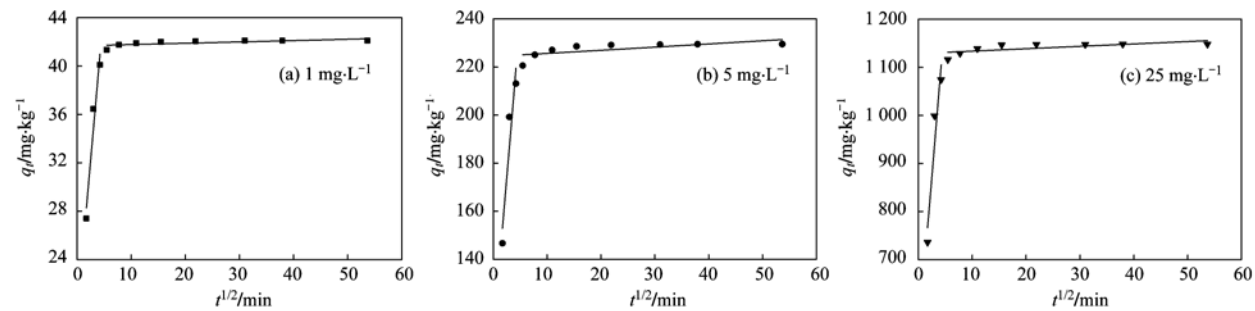


图 2 颗粒内扩散方程对环丙沙星吸附数据的拟合结果

Fig. 2 Intraparticle diffusion model plots for ciprofloxacin adsorption

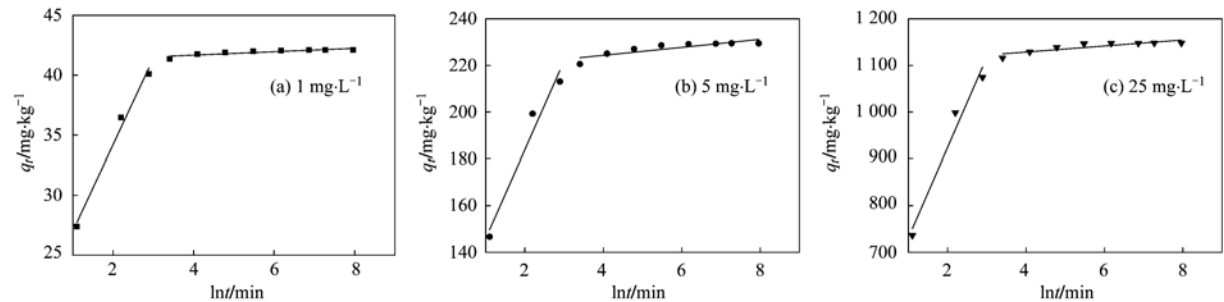


图 3 Elovich 方程对环丙沙星吸附数据的拟合结果

Fig. 3 Elovich equation plots for ciprofloxacin adsorption

2.2 环丙沙星在潮土中的等温吸附特性

环丙沙星在潮土中的吸附等温线见图 4. 通常条件下, 污染物在土壤中的吸附可以通过不同的吸附等温线方程进行描述. 本研究选用 Freundlich 方程和 Langmuir 方程定量描述潮土对环丙沙星的吸附特性.

Freundlich 方程:

$$\lg c_s = \lg K_f + 1/n \lg c_e \tag{5}$$

Langmuir 方程:

$$1/q_e = 1/Q_m + 1/(K_L Q_m c_e) \tag{6}$$

方程(5)中, c_s 为单位质量土壤对环丙沙星的吸附量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), c_e 为平衡溶液中环丙沙星的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K_f 和 $1/n$ 是与温度有关的常数, Freundlich 吸附常数 K_f 代表吸附容量, 但不代表最大吸附量, 其值越大, 则环丙沙星吸附容量越大;

$1/n$ 反映吸附的非线性程度以及吸附机制的差异, 其值越大, 表示抗生素吸附强度越大, $1/n$ 也可表征吸附过程的亲和力^[18]. 方程(6)中, 单位质量土壤吸附量 q_e 等同于方程(5)中的 c_s , Langmuir 吸附系数 K_L 是表征吸附表面强度的常数, 与吸附键合能有关, Q_m 则为抗生素单分子层吸附时的最大吸附量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

按上述 2 种方程进行计算, 得到了环丙沙星在潮土中的吸附常数和相关系数. 由表 3 可知, Freundlich 方程对环丙沙星吸附数据的拟合效果最好, R^2 值为 0.984 ($P < 0.01$). 其次是 Langmuir 方程, R^2 值为 0.944 ($P < 0.01$). 可见, Freundlich 方程最适合用来拟合环丙沙星在潮土中的吸附行为, 其 $\lg K_f$ 和 $1/n$ 分别为 2.725 和 1.264, 表明环丙沙星能够被潮土强烈地吸附.

表 3 环丙沙星在潮土中的等温吸附模型参数

Table 3 Parameters of the adsorption models for ciprofloxacin to ustic cambosols

土壤	Freundlich 方程				Langmuir 方程			
	$\lg K_f$	$1/n$	R^2	P	K_L	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	R^2	P
潮土	2.725	1.264	0.984	<0.01	-0.604	-436.681	0.944	<0.01

环丙沙星吸附的 $1/n > 1$, 根据 $1/n$ 值与等温吸附线的形状关系可知^[19], 其吸附等温线属“S 型”. “S 型”等温线产生的原因有二: 一是溶质分子之间

的引力可能产生协同吸附作用; 二是溶液中存在溶质的竞争性抑制剂^[20]. 因此可以推断, 当环丙沙星浓度较低时, 溶液中的水分子与其竞争吸附点位, 这

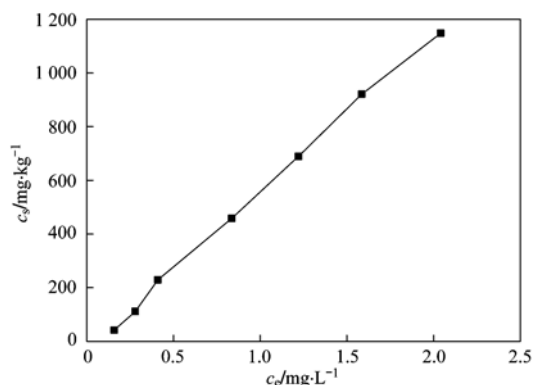


图4 环丙沙星在潮土中的吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isotherms of ciprofloxacin to ustic cambosols

可能是抑制吸附过程的主要原因之一^[21]; 而随着溶液中环丙沙星浓度的升高, 其吸附比例也随之增加, 这与本研究中动力学试验的结论相吻合。

土壤中对抗生素吸附起主要作用的是黏土矿物、有机质、铁铝氧化物等^[22], 而土壤粒径的大小也会对抗生素吸附量产生影响^[23]. Wu 等^[24]研究发现, 蒙脱石对环丙沙星的吸附能力显著大于高岭土和铁铝氧化物. 表面络合反应可能是环丙沙星被铁铝氧化物吸附的主要原因^[25], 而 Wang 等^[26]发现阳离子交换是伊利石对环丙沙星吸附的主要机制之一. 同时, 环丙沙星分子中的羧基和黏土矿物表面氧原子之间可以形成氢键, 从而使其被黏土矿物所吸附^[26].

2.3 初始 pH 值对潮土吸附环丙沙星的影响

在 pH 值为 4~9 条件下, 环丙沙星的吸附参数对数值 $\lg K_d$ 呈随 pH 的增加先增加后降低的趋势. 如图 5 所示, 当 pH 值为 5 时, 潮土对环丙沙星的吸附效果最好, 吸附量为 $240.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\lg K_d$ 为 3.11. 强酸性条件和碱性条件均不利于潮土对环丙沙星的吸附, pH 值在 5~9 范围内时, 环丙沙星的吸附参数 ($\lg K_d$) 随 pH 值的升高而下降, 环丙沙星吸附参数 $\lg K_d$ 和 pH 值呈负相关性 ($R^2 = 0.83$, $P < 0.05$). 而低 pH 条件下过多的 H^+ 以及其他共存阳离子竞争性抑制反而会降低环丙沙星的吸附效果^[27], 因此推断, 阳离子吸附可能是潮土中环丙沙星吸附的主要机制之一。

土壤的吸附作用主要是由表面性质所决定, 其表面反应性主要与表面电荷有关. 环丙沙星含有一 NH_3 和一 COOH (pK_a 值分别为 6.18 和 8.76)^[9], 可以分别与溶液中的 H^+ 和 OH^- 结合, 因此其在溶液中能以阳离子、兼性离子或阴离子形态存在. 根

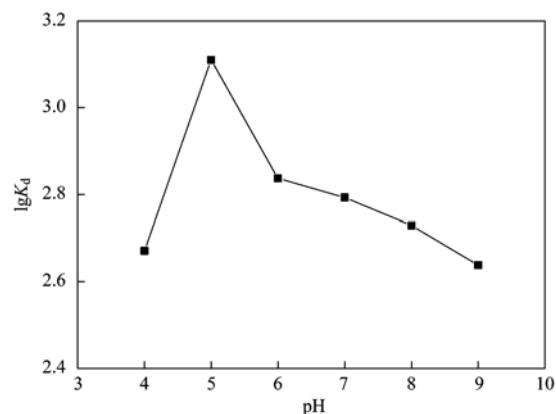


图5 不同初始 pH 值下环丙沙星的吸附分配系数

Fig. 5 Distribution coefficients of ciprofloxacin to ustic cambosols at different initial pH

据环丙沙星 pK_a 值计算得到不同 pH 值条件下环丙沙星 3 种形态的比例, 见图 6. 在 pH 值小于 pK_{a1} 时, 环丙沙星的一 NH_3 与 H^+ 结合而呈 CIPH_2^+ 形态, 有利于被表面带负电荷的土壤吸附. 但当 $\text{pH} < 5$ 时, 过多的 H^+ 以及其他共存阳离子与环丙沙星竞争吸附点位, 从而降低了土壤对其的吸附效果. 当 pH 值大于 pK_{a2} 时, 环丙沙星的一 COOH 与 OH^- 结合而以 CIP^- 或 CIP^+ 形态存在为主, 从而导致其吸附量减小。

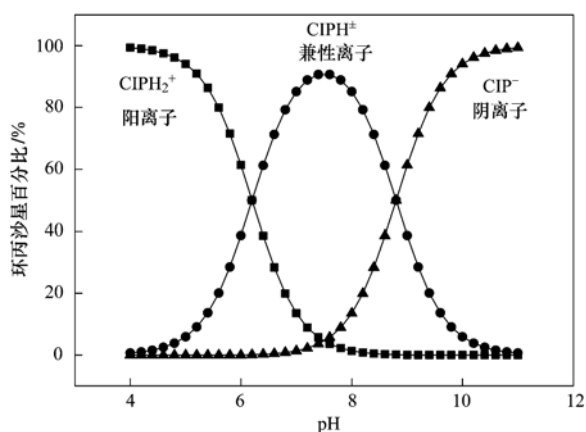


图6 不同 pH 值下环丙沙星分子形态

Fig. 6 Speciation of ciprofloxacin at different pH

3 结论

(1) 潮土对环丙沙星的吸附过程分为快速吸附和慢速平衡 2 个阶段. 二级动力学方程可以很好地拟合吸附过程, 吸附动力学常数为 $1.138 \times 10^{-3} \sim 2.849 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$.

(2) 环丙沙星可以强烈地被潮土吸附, 其在潮土中的吸附属于物理吸附. Freundlich 方程对环丙沙

星在潮土上的吸附等温线具有良好的非线性拟合效果,吸附容量($\lg K_f$)为 2.725.

(3) pH 值的变化对环丙沙星在潮土中的吸附过程有显著影响. pH 值等于 5 时,环丙沙星在潮土中的吸附效果最好, $\lg K_d$ 为 3.11. pH 值在 5~9 范围内时,环丙沙星吸附参数 $\lg K_d$ 和 pH 值呈负相关性($R^2=0.83$, $P<0.05$). 因此,阳离子吸附是潮土对环丙沙星吸附的主要机制之一.

参考文献:

- [1] Sassman S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: Assessing the role of pH and cation exchange [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39** (19): 7452-7459.
- [2] Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35** (17): 3397-3406.
- [3] Halling-Sørensen B, Nors Nielsen S, Lanzky P F, *et al.* Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review [J]. *Chemosphere*, 1998, **36** (2): 357-393.
- [4] Jjemba P K. The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review [J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2002, **93** (1-3): 267-278.
- [5] Kumar K, Gupta S C, Chander Y, *et al.* Antibiotic use in agriculture and its impact on the terrestrial environment [J]. *Advances in Agronomy*, 2005, **87**: 1-54.
- [6] Morales-Muñoz S, Luque-García J L, de Castro M D L. Continuous microwave-assisted extraction coupled with derivatization and fluorimetric monitoring for the determination of fluoroquinolone antibacterial agents from soil samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, **1059** (1-2): 25-31.
- [7] Rabølle M, Spliid N H. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil [J]. *Chemosphere*, 2000, **40** (7): 715-722.
- [8] Avisar D, Primor O, Gozlan I, *et al.* Sorption of sulfonamides and tetracyclines to montmorillonite Clay [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, **209** (1-4): 439-450.
- [9] Vasudevan D, Bruland G L, Torrance B S, *et al.* pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption [J]. *Geoderma*, 2009, **151** (3-4): 68-76.
- [10] Knapp C W, Cardoza L A, Hawes J N, *et al.* Fate and effects of enrofloxacin in aquatic systems under different light conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39** (23): 9140-9146.
- [11] Zhang H C, Huang C H. Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39** (12): 4474-4483.
- [12] OECD. OECD guidelines for testing of chemicals, test guideline 106: adsorption/desorption using a batch equilibrium method [M]. Revised Draft Document. Paris: OECD, 2000. 1-45.
- [13] Rakhshae R, Khosravi M, Ganji M T. Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living *Azolla filiculoides* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **134** (1-3): 120-129.
- [14] 高鹏, 莫测辉, 李彦文, 等. 高岭土对喹诺酮类抗生素吸附特性的初步研究 [J]. *环境科学*, 2011, **32** (6): 1740-1744.
- [15] Li Z H, Hong H L, Liao L B, *et al.* A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, **88** (1): 339-344.
- [16] Ünlü N, Ersoz M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **136** (2): 272-280.
- [17] Wang S B, Soudi M, Li L, *et al.* Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **133** (1-3): 243-251.
- [18] Gündoğan R, Acemioğlu B, Alma M H. Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **269** (2): 303-309.
- [19] Calvet R. Adsorption of organic chemicals in soils [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1989, **83**: 145-177.
- [20] Hinz C. Description of sorption data with isotherm equations [J]. *Geoderma*, 2001, **99** (3-4): 225-243.
- [21] Sukul P, Lamshöft M, Zühlke S, *et al.* Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems [J]. *Chemosphere*, 2008, **73** (8): 1344-1350.
- [22] 鲍艳宇, 周启星, 万莹, 等. 3 种四环素类抗生素在褐土上的吸附和解吸 [J]. *中国环境科学*, 2010, **30** (10): 1383-1388.
- [23] 齐瑞环, 李兆君, 龙健, 等. 土壤粉碎粒径对土霉素在土壤中的吸附的影响 [J]. *环境科学*, 2011, **32** (2): 589-595.
- [24] Wu Q F, Li Z H, Hong H L, *et al.* Adsorption and intercalation of ciprofloxacin on montmorillonite [J]. *Applied Clay Science*, 2010, **50** (2): 204-211.
- [25] Gu C, Karthikeyan K G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39** (23): 9166-9173.
- [26] Wang C J, Li Z H, Jiang W T. Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals [J]. *Applied Clay Science*, 2011, **53** (4): 723-728.
- [27] 张劲强, 董元华. 诺氟沙星在 4 种土壤中的吸附-解吸特征 [J]. *环境科学*, 2007, **28** (9): 2134-2140.

CONTENTS

Levels and Sources of Gaseous Polybrominated Diphenyl Ethers in Air over the Northern South China Sea	LI Qi-lu, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (2533)
Observation and Analysis of Air Pollution in Zhangjiakou, Hebei	SHAO Ping, WANG Li-li, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2538)
Smog Chamber Simulation of Ozone Formation from Atmospheric Photooxidation of Propane	HUANG Li-hua, MO Chuang-rong, XU Yong-fu, <i>et al.</i> (2551)
Mechanism and Performance of a Membrane Bioreactor for Treatment of Toluene Vapors	YE Qi-hong, WEI Zai-shan, XIAO Pan, <i>et al.</i> (2558)
Analysis of Odor Pollutants in Kitchen Waste Composting	ZHANG Hong-yu, ZOU Ke-hua, YANG Jin-bing, <i>et al.</i> (2563)
Spatial Changes and Sources of Nitrate in Beijing Urban Ecosystem Surface Water	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2569)
Distribution Characteristics and Potential Risk of PCBs in Surface Water from Three Tributaries of Yangtze River in Different Periods	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2574)
Distribution Characteristics and Potential Risks of Phenols in the Rainy Season Surface Water from Three Gorges Reservoir	WU Zheng-yong, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2580)
Spatial Distribution of Perfluorooctanoic Acids and Perfluorinate Sulphonates in Surface Water of East Lake	CHEN Jing, WANG Lin-ling, ZHU Hu-di, <i>et al.</i> (2586)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Daninghe River and Modaoxi River of Three Gorges Reservoir Areas	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2592)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Yangtze River	WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, <i>et al.</i> (2599)
Analysis of the Source, Potential Biological Toxicity of Heavy Metals in the Surface Sediments from Shellfish Culture Mudflats of Rudong Country, Jiangsu Province	LI Lei, WANG Yun-long, JIANG Mei, <i>et al.</i> (2607)
Effect of Disturbance Intensity on Phosphorus Release and Its Transformation in the Sediment from Taihu Lake	LI Da-peng, HUANG Yong (2614)
Effects of Intrusions from Three Gorges Reservoir on Nutrient Supply to Xiangxi Bay	ZHANG Yu, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2621)
Influence of Perennial Flooding and Drought on Growth Restoration of <i>Acorus calamus</i> in Water-level-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Qiang, GAO Xiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i> (2628)
Pollution Load and the First Flush Effect of Phosphorus in Urban Runoff of Wenzhou City	ZHOU Dong, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan (2634)
Output Characteristics of Rainfall Runoff Phosphorus Pollution from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area	YU Xing-xiu, LI Zhen-wei, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (2644)
Influence of Land Use Structure on Nitrogen Output in the Watershed of Suburban Agriculture Regions	YANG Feng, WANG Peng-ju, YANG Shan-shan, <i>et al.</i> (2652)
Simulation of Nitrogen and Phosphorus Loss in Siling Reservoir Watershed with AnnAGNPS	BIAN Jin-yun, WANG Fei-er, YANG Jia, <i>et al.</i> (2659)
GIS and L-THIA Based Analysis on Variations of Non-point Pollution in the Guanlan River Watershed, Shenzhen	BAI Feng-jiao, LI Tian-hong (2667)
Response of Sloping Water Erosion to Rainfall and Micro-earth Pattern in the Loess Hilly Area	WEI Wei, JIA Fu-yan, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2674)
Comparison Study of Enhanced Coagulation on Humic Acid and Fulvic Acid Removal	ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji, YE He-xiu, <i>et al.</i> (2680)
Real-time PCR Detection and Quantification of Emerging Waterborne Pathogens (EWPs) and Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in the Downstream Area of Jiulong River	WANG Qing, LIN Hui-rong, ZHANG Shu-ting, <i>et al.</i> (2685)
Quantitative and Qualitative Analysis of Total Bacteria and Ammonia-oxidizing Bacteria in Buji River in Wet Season	SUN Hai-mei, BAI Jiao-jiao, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (2691)
Study on the Nitrogen Removal Performance and the Characteristics of Denitrification Bacterial Community Structure of Biological Aerated Filter	PENG Xiao-lan, LIU Cong, CHEN Li-jun (2701)
Analysis of Microbial Community Structure at Full-scale Wastewater Treatment Plants by Oxidation Ditch	GUO Yun, YANG Dian-hai, LU Wen-jian (2709)
Performance and Microbial Community Dynamic Characteristics of an Internal Circulation Reactor Treating Brewery Wastewater	ZHU Wen-xiu, HUANG Zhen-xing, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (2715)
Coupling AFM Fluid Imaging with Micro-Flocculation Filtration Process for the Technological Optimization	ZHENG Bei, GE Xiao-peng, YU Zhi-yong, <i>et al.</i> (2723)
Study on Removal Effect of Different Organic Fractions from Bio-treated Effluent of Dye Wastewater by UV/H ₂ O ₂ Process	LI Xin, LIU Yong-di, SUN Xian-bo, <i>et al.</i> (2728)
Optimization of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 Photoheterotrophic Culture and Its Use in Wastewater Treatment	WANG Xiu-jin, LI Zhao-sheng, XING Guan-lan, <i>et al.</i> (2735)
Characteristics and Mechanism of 2,4,6-TCP Degradation by the "Fe ⁰ /Enriched-Bacteria" System	DAI You-zhi, GUO Li-li, SHI Lei, <i>et al.</i> (2741)
Immobilization of Crude Laccase onto Anion Exchange Resin and Its Application in Decoloration of Malachite Green	QI Xu-liang, LIU Xiang, LIU Bo, <i>et al.</i> (2747)
Low-Temperature Preparation of TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ and Its Photocatalytic Activity and Magnetic Recovery	WANG Xue-jiao, REN Xue-chang, NIAN Juan-ni, <i>et al.</i> (2752)
Study on Catalytic Oxidation of Benzene by Microwave Heating	ZHANG Yu-cai, BO Long-li, WANG Xiao-hui, <i>et al.</i> (2759)
Synergistic Effects of Nano-sized Magnetic Particles and Uncoupler to the Characteristics of Activated Sludge	GAO Li-ying, TANG Bing, LIANG Ling-yan, <i>et al.</i> (2766)
Experimental and Modeling Research on the Settlement of Aerobic Granular Sludge	SU Kui-zu, DENG Xiu-kun, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2773)
Analysis of Hydrolytic Enzyme Activities on Sludge Aerobic/Anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2780)
Effect of Microbial Nutrient Concentration on Improvement of Municipal Sewage Sludge Dewaterability Through Bioleaching	SONG Yong-wei, LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang (2786)
Response of the Artificial Cyanobacterial Crusts to Low Temperature and Light Stress and the Micro-structure Changes Under Laboratory Conditions	RAO Ben-jiang, LI Hua, XIONG Ying, <i>et al.</i> (2793)
Seasonal Dynamics of Soil Active Carbon Pool in a Purple Paddy Soil in Southwest China	WU Yan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2804)
Pollution Characteristics and Accumulation of Antibiotics in Typical Protected Vegetable Soils	YIN Chun-yan, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (2810)
Transformation and Influences of Copper and Selenium Fractions on Heavy Metals Bioavailability in Co-contaminated Soil	HU Bin, LIANG Dong-li, ZHAO Wen-long, <i>et al.</i> (2817)
Response of Soil Microbial Community to the Bioremediation of Soil Contaminated with PAHs	ZHANG, Jing, LIN Xian-gui, LIU Wei-wei, <i>et al.</i> (2825)
Bioremediation of PAHs Contaminated Soil from Beijing Coking Plant by <i>Lasiodiplodia theobromae</i>	ZHANG Zhi-yuan, WANG Cui-ping, LIU Hai-bin, <i>et al.</i> (2832)
Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China	CAI Yong-bing, LI Ling, WEI Xiao-fei, <i>et al.</i> (2840)
Accumulation Characteristics of Arsenic in Suburban Soils of Beijing	QI Jie, WANG Mei-e, WANG Zi-qiang, <i>et al.</i> (2849)
Antioxidant Enzyme Gene Expression as Molecular Biomarkers of Exposure to Polycyclic Musks	CHEN Chun, ZHOU Qi-xing, LIU Xiao-wei (2855)
Effects of Ozone Pollution on the Accumulation and Distribution of Dry Matter and Biomass Carbon of Different Varieties of Wheat	KOU Tai-ji, YU Wei-wei, ZHU Jian-guo, <i>et al.</i> (2862)
Influence of Reaction Time of Urea Hydrolysis-Based Co-precipitation on the Structure of ZnAl Layered Double Hydroxides and the Phosphate Adsorption	LU Ying, CHENG Xiang, XING Bo, <i>et al.</i> (2868)
Competitive Adsorption Kinetics of Aqueous Pb ²⁺ and Cu ²⁺ on Nano-HAP Surfaces	HU Tian-tian, CANG Long, WANG Yu-jun, <i>et al.</i> (2875)
Effects of pH and Ni ²⁺ on Sorption Behavior of Phenanthrene on Engineered Nano-Silica	LUO Pei, SUN Hong-wen, ZHANG Peng (2882)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Uranium on Attapulgite	LIU Juan, CHEN Di-yun, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2889)
Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin in Ustic Cambosols	CUI Hao, WANG Shu-ping (2895)
Kinetic Mechanism and Characteristics Researches for Hydrazine-based NO _x Removal at Moderate to High Temperatures	HONG Liu, CHEN De-zhen, WANG Du, <i>et al.</i> (2901)
Current Research Situation of H ₂ S Selective Catalytic Oxidation Technologies and Catalysts	HAO Zheng-ping, DOU Guang-yu, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (2909)

《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)

2012年8月15日 33卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 8 Aug. 15, 2012

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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发刊