

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第8期

Vol.34 No.8

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

2006 ~ 2009 年我国超大城市霾天气特征及影响因子分析	戴永立, 陶俊, 林泽健, 谢绍东, 曹军骥, 张仁健 (2925)
南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究	李用宇, 朱彬, 安俊琳, 高晋微, 夏丽, 张祥志, 秦玮, 汤莉莉 (2933)
大气 PM _{2.5} 中水溶性离子在线观测技术的应用研究	程萌田, 潘月鹏, 王辉, 刘全, 王跃思 (2943)
一种纳米气溶胶发生系统的设计及性能测试	麦华俊, 蒋靖坤, 何正旭, 郝吉明 (2950)
焦炉顶和厂区内环境中有机碳和元素碳的粒径分布	刘效峰, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 宋耕芳 (2955)
昼夜增温对大豆田土壤 N ₂ O 排放的影响	胡正华, 周迎平, 崔海玲, 陈书涛, 肖启涛, 刘艳 (2961)
不同土地利用方式下冬季 N ₂ O 排放及其影响因素	伍延正, 张苗苗, 秦红灵, 侯海军, 陈春兰, 魏文学 (2968)
基于支持向量回归模型的水稻田甲烷排放通量预测研究	陈强, 蒋卫国, 陈曦, 袁丽华, 王文杰, 潘英姿, 王维, 刘孝富, 刘海江 (2975)
夏季黄海和渤海微表层和次表层海水中营养盐的分布特征	王文涛, 杨桂朋, 于娟, 吴冠伟 (2983)
氮磷浓度对东海原甲藻优势种群吸附 BDE28 和 BDE47 的影响	汪芳, 葛蔚, 柴超, 孟祥霞 (2992)
基于光学分类的太湖水体叶绿素 a 浓度高光谱遥感	孙德勇, 周晓宇, 李云梅, 陈晓玲, 黄昌春, 龚绍琦 (3002)
基于浮游细菌生物完整性指数的河流生态系统健康评价——以滇池流域为例	黄艺, 舒中亚 (3010)
珠江三角洲城市非点源 COD 影响因素分析及其负荷估算	廖义善, 卓慕宁, 李定强, 郭太龙 (3019)
珠江流域河流碳输出通量及变化特征	张连凯, 覃小群, 杨慧, 黄奇波, 刘朋雨 (3025)
三峡库区兰陵溪小流域养分流失特征	曾立雄, 肖文发, 黄志霖, 王佐庆 (3035)
三峡库区消落带典型草本植物淹水浸泡后可溶性有机碳的释放特征	谭秋霞, 朱波, 花可可 (3043)
混合层深度对藻类生长的影响研究	陈洋, 杨正健, 黄钰铃, 张平, 刘德富 (3049)
伊乐藻-氮循环菌联用对太湖梅梁湾水体脱氮的研究	赵琳, 李正魁, 周涛, 吴宁梅, 叶忠香, 刘丹丹 (3057)
组合型生态浮床对上覆水和沉积物之间氮磷的影响	郑立国, 杨仁斌, 王海萍, 宋建军 (3064)
生物炭覆盖对底泥污染物释放的影响	李扬, 李锋民, 张修稳, 吴召富, 于辉 (3071)
东莞石马河流域重金属污染及生态毒性的时空差异	高磊, 陈建耀, 柯志庭, 王江, 杨雪韵, 清水裕太 (3079)
连环湖牙门气泡沉积物重金属演化 and 污染研究	肖海丰, 臧淑英, 关莹, 刘少军, 徐海凤, 孙清展, 王京京, 李苗 (3088)
人工湿地净化工业区含非污染降雨径流的效果研究	敬丹丹, 王金泉, 马邕文, 李东亚, 王艳, 黄明智 (3095)
四环素抗性基因在人工湿地中的去除及累积	郑加玉, 刘琳, 高大文, 刘超翔 (3102)
不确定节点水量下水质监测点优化选址方法	刘书明, 吴雪, 欧阳乐岩 (3108)
饮用水中含氮消毒副产物三氯硝基甲烷的形成过程和影响因素	丁春生, 邹邦文, 缪佳, 傅洋平, 沈嘉辰 (3113)
漆酶催化氧化水中雌激素的研究	夏青, 谢卫平, 刘国强, 廖云燕, 王斌楠, 孔德洋, 陆隼鹤 (3119)
碳纳米管电极电还原降解水中头孢他啶	朱宏, 胡翔, 李俊峰 (3125)
UV-vis 光照下喹类抗菌药氟康唑的光化学反应类型	葛林科, 李凯, 杨凯, 邢广水, 于春艳, 张蓬, 姚子伟 (3132)
氙灯/TiO ₂ 体系下敌草隆光催化降解动力学研究	阳海, 曾健, 黎源, 阳立平, 易兵 (3137)
羟基磷灰石对水中刚果红的吸附作用研究	詹艳慧, 林建伟 (3143)
乙醇处理对树脂基纳米水合氧化铁结构及其除砷性能的影响	万琪, 李旭春, 潘丙才 (3151)
污水中溶解性有机氮类化合物的氯化反应特性及其消毒副产物生成潜能	刘冰, 于鑫, 余国忠, 古励, 赵承美, 翟慧敏, 李清飞 (3156)
短程深度脱氮中试工艺的低温启动和维持	顾升波, 王淑莹, 彭永臻 (3164)
生物活性炭厌氧氨氧化反应器启动过程研究	赖玮毅, 周伟丽, 何圣兵 (3171)
东北三省畜禽养殖粪污粪激素排放及其潜在污染风险	刘妹芳, 李艳霞, 张雪莲, 冯成洪, 鲁肖飞, 杨明, 李帷, 朱铁群, 黄泽春 (3180)
淮河流域土壤中全氟化合物的空间分布及组成特征	孟晶, 王铁宇, 王佩, 吕永龙 (3188)
华北平原典型区土壤氟的形态及其分布特征	易春瑶, 汪丙国, 靳孟贵 (3195)
长期施磷的产量效应及其环境风险评价	颜晓, 王德建, 张刚, 冉景, 郑继成 (3205)
污灌渠中有机氯农药对沿岸土壤的影响	徐亮, 张彩香, 刘敏, 廖小平, 姚林林, 李佳乐, 向青清 (3211)
表面活性剂及其组合洗脱污染土壤中的硫丹	熊佰炼, 郑国灿, 张进忠, 邢贻, 徐卫红 (3216)
黄土丘陵区不同坡向对土壤微生物生物量和可溶性有机碳的影响	赵彤, 蒋跃利, 闫浩, 黄懿梅, 安韶山 (3223)
氮素添加对樟树林红壤微生物的影响	郁培义, 朱凡, 宿少锋, 王志勇, 闫文德 (3231)
医疗废物焚烧炉周边环境介质中二噁英的浓度、同系物分布与来源分析	黄文, 张素坤, 杜国勇, 张漫雯, 冯桂贤, 任明忠 (3238)
固相萃取和固相萃取评价多环芳烃降解过程中的生物有效性变化	郭美霞, 巩宗强, 李晓军, 刘丹, 王悦 (3244)
改良型固定化 <i>Pseudomonas oleovorans</i> DT4 降解四氢呋喃的研究	邵钱, 叶杰旭, 欧阳杜娟, 陈建孟, 陈东之 (3251)
PCR-DGGE 技术解析固体碳源表面生物膜的微生物群落结构	徐影, 仇天雷, 韩梅琳, 李军, 王旭明 (3257)
温度对嗜酸性硫杆菌活性和生物成因次生铁矿物形成的影响	宋永伟, 赵博文, 霍敏波, 崔春红, 周立祥 (3264)
小白菜对外源硝酸盐和亚硝酸盐动态吸收的差异及其机制研究	郭璐, 满楠, 梁东丽, 谢钧宇, 刘娟娟 (3272)
预处理对打捆麦秸贮存和厌氧生物产沼气的的影响	马慧娟, 陈广银, 杜静, 常志州, 叶小梅 (3280)
硝酸盐对淡水水生生物毒性及水质基准推导	张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3286)
生物毒性测试微孔板 MTOXPlate 的分析性能研究	林奕云, 张国霞, 贺丽苹, 孙国萍, 许玫英 (3294)
两种实验设计研究 DES 和 EV 对 MCF-7 细胞增殖的联合作用	刘倩, 雷炳莉, 安静, 尚羽, 钟玉芳, 康佳, 文育 (3303)
中国近海海洋环境多氯联苯 (PCBs) 污染现状及影响因素	刘敏霞, 杨玉玉, 李庆孝, 王俊 (3309)
城市污水处理厂出水中的药品和个人护理品	郑少奎, 李晓峰 (3316)
生物炭封存技术研究进展	姜志翔, 郑浩, 李锋民, 王震宇 (3327)
饮用水水源地严格管理水质的对策分析——对实行严格水资源管理问题上的看法和建议	傅国伟 (3334)
《环境科学》征稿简则 (2967) 《环境科学》征订启事 (3034) 信息 (3063, 3136, 3194, 3302)	

羟基磷灰石对水中刚果红的吸附作用研究

詹艳慧, 林建伟*

(上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306)

摘要: 通过吸附实验考察了羟基磷灰石对水中刚果红的吸附作用, 结果表明羟基磷灰石对水中的刚果红具备良好的吸附效果. 准二级动力学模型适合描述羟基磷灰石对水中刚果红的吸附动力学过程. Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 等温吸附模型可以用于描述羟基磷灰石对水中刚果红的吸附平衡数据. 羟基磷灰石对水中刚果红的吸附是自发和放热的过程. 当 pH 超过 8 时, 羟基磷灰石对水中刚果红的吸附能力随 pH 的增加而明显降低. 吸附了刚果红的羟基磷灰石经过热再生后可以循环使用, 并且热再生后的羟基磷灰石对水中刚果红的吸附性能良好. 当 pH 低于羟基磷灰石的零电荷点时, 磷灰石吸附水中刚果红的机制是静电吸引、氢键和路易斯酸碱反应; 当 pH 高于羟基磷灰石的零电荷点时, 羟基磷灰石吸附水中刚果红的机制是氢键和路易斯酸碱反应. 上述结果表明, 羟基磷灰石适合作为一种吸附剂去除废水中的刚果红.

关键词: 刚果红; 羟基磷灰石; 吸附; 动力学; 热再生

中图分类号: X131.2; X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2013)08-3143-08

Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution on Hydroxyapatite

ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei

(College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The adsorption of Congo red (CR) from aqueous solution on hydroxyapatite was investigated using batch experiments. The hydroxyapatite was effective for CR removal from aqueous solution. The adsorption kinetics of CR on hydroxyapatite well followed a pseudo-second-order model. The equilibrium adsorption data of CR on hydroxyapatite could be described by the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm models. Thermodynamic parameters such as Gibbs free energy change, enthalpy change and entropy change were calculated and showed that the adsorption of CR on hydroxyapatite was spontaneous and exothermic in nature. The CR adsorption capacity for hydroxyapatite decreased significantly with increasing pH from 8 to 10. Thermal regeneration showed that hydroxyapatite could be used for six desorption-adsorption cycles with high removal efficiency for CR in each cycle. The mechanisms for CR adsorption on hydroxyapatite with pH value below the pH at point of zero charge (pH_{PZC}) include electrostatic attraction, hydrogen bonding and Lewis acid-base interaction. The mechanisms for CR adsorption on hydroxyapatite with pH value above its pH_{PZC} include hydrogen bonding and Lewis acid-base interaction. Results of this work indicate that hydroxyapatite is a promising adsorbent for CR removal from aqueous solution.

Key words: Congo red; hydroxyapatite; adsorption; kinetics; thermal desorption

我国是纺织大国, 每年均会产生大量的印染废水^[1]. 印染废水中的染料许多为芳香族、稠环芳香族或杂环化合物, 有毒且难以被生物降解, 可致畸、致癌和致突变^[1~3]. 废水中染料的主要去除方法包括吸附、臭氧氧化、混凝/絮凝、高级氧化以及膜分离等^[4]. 其中, 吸附法是一种可以有效去除水中染料的方法^[4~8]. 活性炭是目前废水处理领域应用最为广泛的吸附剂. 刚果红是一种典型的联苯胺类直接偶氮阴离子型染料, 厌氧条件下它会生成毒性更大的芳香胺类物质^[9]. 活性炭可以用于去除废水中的刚果红^[6~8]. 但是, 应用活性炭去除废水中刚果红面临的主要问题是: 活性炭价格昂贵以及再生困难等^[6,7]. 因此, 为了去除废水中的刚果红, 研究开发更加经济有效的新型吸附剂以替代传统的活性炭是非常必要的. 羟基磷灰石 (Hydroxyapatite, HAP) 是一种微溶于水、晶体属六方晶系的弱碱性磷酸钙

盐, 是人体和动物骨骼重要的无机矿物成分, 分子式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ^[10~12]. 近年来, 利用羟基磷灰石去除水中重金属阳离子已经引起了研究人员的广泛关注^[12~17]. 利用缺钙型羟基磷灰石 (Calcium-deficient HAP, d-HAP) 去除水中分散蓝 SBL、活性黄 84 和直接黄 27 等染料亦已经引起了研究人员的关注^[18~20]. 刚果红的化学结构不同于分散蓝 SBL、活性黄 84 和直接黄 27 等染料, 羟基磷灰石对水中刚果红的吸附作用可能不同于对水中分散蓝 SBL、活性黄 84 和直接黄 27 等染料的吸附作用. 因此,

收稿日期: 2012-11-03; 修订日期: 2013-01-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50908142); 上海市科学技术委员会科研项目 (10230502900); 上海高校青年教师培养资助计划项目 (ZZhy12012); 上海市教委重点学科建设项目 (J50702); 长江水环境教育部重点实验室开放基金项目 (YRWEF201107)

作者简介: 詹艳慧 (1978~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为水污染控制原理与技术, E-mail: yhzhan@shou.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: jwlin@shou.edu.cn

为了应用羟基磷灰石去除废水中的刚果红,研究羟基磷灰石对水中刚果红的吸附作用是非常必要的.为此,本研究通过吸附实验考察了人工合成的羟基磷灰石对水中刚果红的吸附性能,并对相关的吸附机制进行了讨论,以期应用羟基磷灰石去除废水中刚果红提供参考.

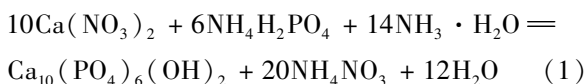
1 材料与方法

1.1 实验材料

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 HCl 、 NaNO_3 和 HNO_3 等化学试剂购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯.刚果红购自国药集团化学试剂有限公司,它的化学名为二苯基-4,4'-二(偶氮-2-)-1-氨基萘-4-磺酸钠,分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$,相对分子质量为 696.68.实验用水为去离子水.

1.2 吸附剂制备

实验所用羟基磷灰石根据公式(1)所示的化学方程式进行制备.制备步骤为:首先配制 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 这 3 种化学试剂的储备液,并将它们按照化学计量比为 10:6:14 进行混合,再置于 298 K 恒温水浴振荡器中振荡 48 h,再采用离心分离的方式对所得到的固液混合物进行固液分离,再采用去离子水清洗所得的白色固体,再将所得固体置于 378 K 烘箱内烘干,最后将烘干后的固体经粉碎后过 200 目筛.



1.3 吸附剂表征

采用荷兰 PANalytical 公司型号为 X'Pert PRO 的 X 射线衍射(XRD)仪对羟基磷灰石样品的晶体结构进行表征,XRD 仪采用 Cu 靶和 $\text{K}\alpha$ 射线源,操作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA.采用美国康塔仪器公司型号为 Autosorb-iQ-MP 的比表面积及孔径分析仪对羟基磷灰石样品的比表面积、孔容和平均孔径进行测定.采用日本 JEOL 公司型号为 JSM-7500F 的场发射扫描电子显微镜对羟基磷灰石样品的表面形貌进行观察.

羟基磷灰石样品中钙与磷的摩尔比的测定方法为:称取一定量羟基磷灰石样品,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液溶解后用去离子水定容,再采用钼锑抗分光光度法测定水中磷浓度以及采用美国 PerkinElmer 公司型号为 Optima 2100DV 的电感耦合等离子发射光谱仪测定水中钙浓度,从而计算出

羟基磷灰石中钙与磷之比.羟基磷灰石样品的零电荷点(pH_{PZC})的测定方法为^[16]:将 50 mL 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 溶液放入一系列 100 mL 聚乙烯塑料瓶中,用浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液将 NaNO_3 溶液的 pH 调至 2 ~ 11,平衡 2 h 后测量溶液的 pH,记为 pH_i ;称取一定量的羟基磷灰石,投加到上述溶液中,用 N_2 吹脱 3 ~ 5 min,再置于 298 K 恒温水浴振荡器中间歇振荡 72 h 后测定上清液的 pH,记为 pH_f ,并计算 $\text{pH}_i - \text{pH}_f$;以 pH_i 为横坐标, $\text{pH}_i - \text{pH}_f$ 为纵坐标作图,所得曲线与横坐标交点即为羟基磷灰石的 pH_{PZC} .

1.4 吸附-解吸实验

采用吸附实验考察羟基磷灰石对水中刚果红的吸附性能.实验步骤为:配制一定初始质量浓度(c_0)的刚果红溶液,并采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液调节它们的 pH 至预定值;准确移取体积(V)为 100 mL 的刚果红溶液放入 250 mL 的锥形瓶中,再放入一定质量(m)的羟基磷灰石,并将该混合液置于恒温振荡器中保持一定的反应温度(T)并以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的振荡强度振荡至预定的反应时间(t);反应结束后采用离心分离的方法对锥形瓶中的混合液进行固液分离,离心速率为 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,离心时间为 10 min,再采用分光光度法测定溶液中残留的刚果红质量浓度,测定波长为 496 nm.

吸附实验结束后收集已经吸附刚果红的吸附剂并置于 333 K 的烘箱内烘干,再将烘干的固体材料置于 773 K 的马弗炉内煅烧 30 min,再采用吸附实验考察经过煅烧处理后羟基磷灰石对水中刚果红的吸附性能.

2 结果与讨论

2.1 吸附剂表征

图 1 为所制备的羟基磷灰石样品的 XRD 图谱.将本研究所制备的羟基磷灰石样品的 XRD 图谱(图 1)与 XRD 标准图谱(JCPDS 09-432)进行对比,发现该固体样品的 XRD 特征峰与标准图谱的特征峰一致.本研究所制备的羟基磷灰石样品的钙磷摩尔比为 1.66,与羟基磷灰石的特征化学计量比基本一致.XRD 分析和钙磷摩尔比分析的实验结果说明本研究所制备固体样品的主要成分为羟基磷灰石.

所制备的羟基磷灰石的比表面积为 $92.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔容为 $0.469 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,平均孔径为 11.9 nm.采用场发射扫描电子显微镜对羟基磷灰石样品

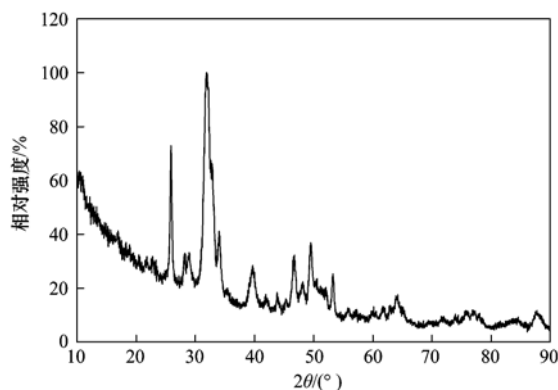


图1 羟基磷灰石样品的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of the hydroxyapatite sample

的表面形貌进行了观察,扫描结果见图2。从中可知,羟基磷灰石表面比较粗糙,并且它的表面存在许多孔道。这表明本研究所制备的羟基磷灰石为多孔性结构的固体材料。较高的比表面积和多孔性结构说明本研究所制备的羟基磷灰石适合作为一种吸附剂去除水中的污染物。

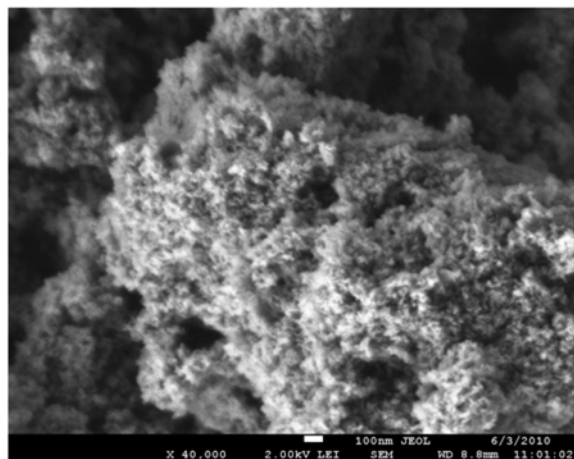


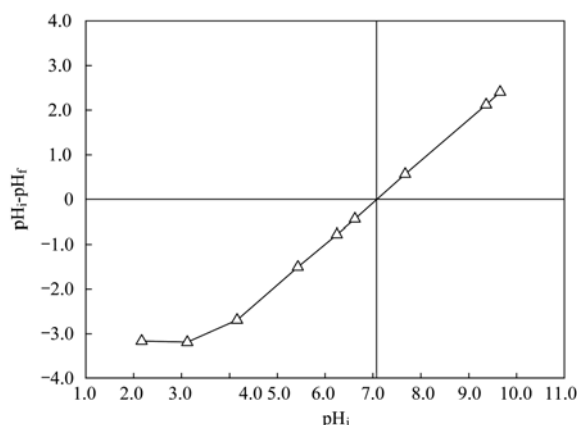
图2 羟基磷灰石样品的电镜

Fig. 2 SEM image of the hydroxyapatite sample

图3为本研究所制备羟基磷灰石的 pH_i - pH_f 与 pH_i 之间的关系图(pH_i 为溶液初始 pH , pH_f 为溶液最终 pH)。从中可见,本研究所制备的羟基磷灰石的零电荷点(pH_{PZC})为7.1。由图3还可见,本研究所制备的羟基磷灰石具备较强的缓冲能力;当溶液初始 pH 较低($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$)时,羟基磷灰石会消耗溶液中的 H^+ ,导致溶液的 pH 升高;当溶液初始 pH 较高($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$)时,羟基磷灰石会消耗溶液中的 OH^- ,导致溶液的 pH 下降。

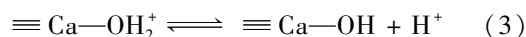
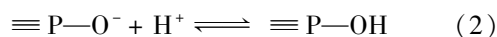
2.2 溶液 pH 的影响

图4为 pH 对羟基磷灰石吸附水中刚果红的影响。从中可见,当 pH 由4逐渐增加到6时,羟基磷

图3 羟基磷灰石样品的 pH_i - pH_f 与 pH_i 之间的关系Fig. 3 Change in pH_i - pH_f of hydroxyapatite as a function of pH_i

灰石对水中刚果红的吸附能力逐渐下降;当 pH 由6增加到7时,对刚果红的吸附能力基本保持不变;当 pH 由7增加到8时,对刚果红的吸附能力略微下降;当 pH 继续增加时,对刚果红的吸附能力则急剧下降。

溶液中羟基磷灰石存在以下平衡^[17]:



当溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,羟基磷灰石 $\equiv \text{P}-\text{O}^-$ 基团会消耗溶液中的 H^+ 而形成 $\equiv \text{P}-\text{OH}$, $\equiv \text{Ca}-\text{OH}$ 基团会消耗溶液中的 H^+ 而形成 $\equiv \text{Ca}-\text{OH}_2^+$,此时羟基磷灰石表面的基团主要以 $\equiv \text{P}-\text{OH}$ 和 $\equiv \text{Ca}-\text{OH}_2^+$ 形式存在,从而使得羟基磷灰石的表面带正电^[17]。当 $\text{pH} > 4$ 时,水中刚果红的磺酸基团($-\text{SO}_3\text{Na}$)会水解为带负电的离子($-\text{SO}_3^-$)从而使得刚果红带负电^[21,22]。因此,笔者推测,当溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,表面带正电的羟基磷灰石可以通过静电吸引作用去除水中带负电的刚果红。羟基磷灰石中 $\equiv \text{P}-\text{OH}$ 基团可以与刚果红中含氮基团和磺酸基团之间形成氢键^[22]。羟基磷灰石中的 Ca^{2+} 可以与刚果红中的含氮基团发生路易斯酸碱反应^[23]。因此,当溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,氢键和路易斯酸碱反应亦是羟基磷灰石去除水中刚果红的作用机制。当溶液 pH 由4逐渐增加到6时,羟基磷灰石表面的正电荷数量会逐渐减少,从而会导致带正电的羟基磷灰石表面与带负电的刚果红之间的静电吸引力逐渐减弱,进而会导致羟基磷灰石对水中刚果红去除能力的下降。

当溶液 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ 时,羟基磷灰石的 $\equiv \text{P}-\text{OH}$ 基团会消耗溶液中 OH^- 而形成 $\equiv \text{P}-\text{O}^-$, $\equiv \text{Ca}-\text{OH}_2^+$ 基团会消耗溶液中 OH^- 而形成

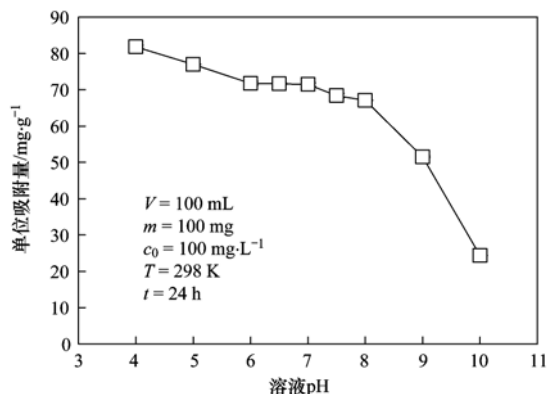


图4 pH对羟基磷灰石吸附水中刚果红的影响

Fig. 4 Effect of solution pH on Congo red adsorption on hydroxyapatite

$\equiv\text{Ca}-\text{OH}$, 此时羟基磷灰石的基团主要以 $\equiv\text{P}-\text{O}^-$ 和 $\equiv\text{Ca}-\text{OH}$ 形式存在, 羟基磷灰石表面带负电^[17]. 因此, 当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ 时, 表面带负电的羟基磷灰石不可能通过静电吸引作用去除水中带负电的刚果红. 羟基磷灰石中 $\equiv\text{P}-\text{O}^-$ 基团可以与刚果红中氨基($-\text{NH}_2$)之间形成氢键^[22]. 羟基磷灰石中的 Ca^{2+} 可以与刚果红中的含氮基团发生路易斯酸碱反应^[23]. 因此, 笔者推测, 当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ 时, 氢键和路易斯酸碱反应是羟基磷灰石去除水中刚果红的作用机制. 当溶液pH由8增加到10时, 羟基磷灰石表面的负电荷数量会明显增加, 从而会导致带负电的羟基磷灰石表面与带负电的刚果红之间的静电排斥力明显增加, 进而会导致羟基磷灰石对水中刚果红去除能力的急剧下降.

2.3 吸附剂投加量的影响

图5为吸附剂投加量对羟基磷灰石吸附水中刚果红的影响. 从中可知, 当 c_0 为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 V 为 100 mL 、 pH 5、 T 为 298 K 、 t 为 24 h 、 m/V 为 0.5

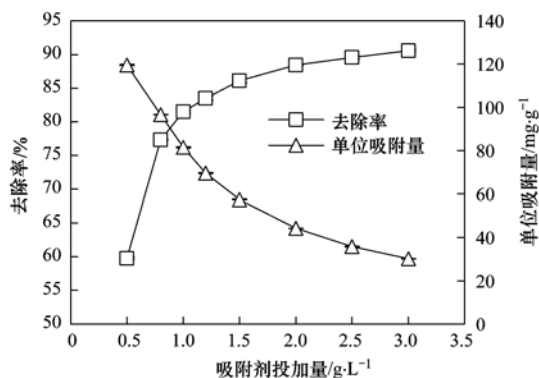


图5 吸附剂投加量对羟基磷灰石去除水中刚果红的影响

Fig. 5 Removal of Congo red by hydroxyapatite as a function of adsorbent dosage

$\sim 3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 羟基磷灰石对水中刚果红的去除率随着吸附剂投加量的增加而增加. 这主要是因为吸附剂投加量的增加可以为水中刚果红的吸附提供更多的吸附位^[24]. 由图5还可以看出, 羟基磷灰石对水中刚果红的单位吸附量随着吸附剂投加量的增加而降低. 这主要是因为吸附剂投加量的增加会使吸附剂表面处于不饱和状态的吸附位增多^[24].

2.4 吸附动力学

图6为羟基磷灰石吸附水中刚果红的动力学曲线. 从中可见, 当 V 为 100 mL 、 m 为 100 mg 、 pH 5、 T 为 298 K 时, 不同初始吸附质质量浓度条件下羟基磷灰石对水中刚果红的单位吸附量随着反应时间的增加而增加, 直至达到吸附平衡.

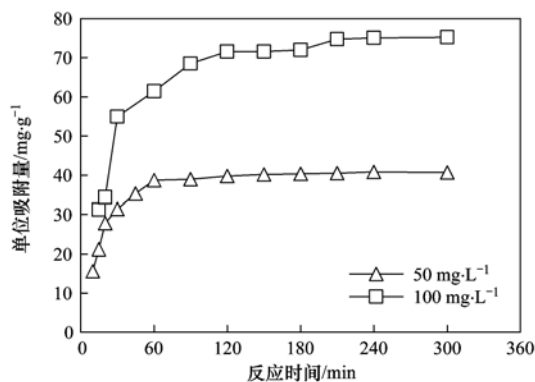


图6 羟基磷灰石对水中刚果红的吸附动力学曲线

Fig. 6 Adsorption kinetics of Congo red on hydroxyapatite

为深入了解羟基磷灰石对水中刚果红的吸附动力学过程, 采用准一级和准二级动力学模型对图6的实验数据进行拟合. 准一级和准二级动力学模型的数学表达式分别为公式(4)和(5)^[3].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (5)$$

式中, q_e 和 q_t 分别为平衡时和任何时间 t (min) 时吸附剂对吸附质的单位吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 为准一级吸附速率常数 (min^{-1}); k_2 为准二级吸附速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]. 表1为羟基磷灰石对水中刚果红吸附动力学模型参数的拟合值. 从中可见, 准一级动力学模型对实验数据的拟合相关系数较低, 并且由计算得到的 q_e 值远远低于由实验确定的 q_e 值. 准二级动力学模型对实验数据的拟合相关系数很高, 并且由计算得到的 q_e 值和由实验确定的 q_e 值比较接近. 因此, 准二级动力学模型与准一级动力学模型相比更适合用于描述羟基磷灰石对水中刚

表 1 羟基磷灰石对水中刚果红吸附动力学模型参数值

Table 1 Kinetic parameters for Congo red adsorption on hydroxyapatite							
初始质量浓度 /mg·L ⁻¹	$q_{e,exp}$ /mg·g ⁻¹	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$q_{e,cal}$ /mg·g ⁻¹	k_1 /min ⁻¹	R^2	$q_{e,cal}$ /mg·g ⁻¹	k_2 /g·(mg·min) ⁻¹	R^2
50	40.8	17.3	0.020 9	0.924	42.7	0.002 12	0.999
100	75.2	56.1	0.021 5	0.930	81.3	0.000 613	0.998

果红的吸附过程.

2.5 吸附等温线

图 7 为羟基磷灰石对水中刚果红的吸附等温线. 从中可见,当 V 为 100 mL、 m 为 100 mg、pH 5、 t 为 24 h 时,不同反应温度条件下羟基磷灰石对刚果红的单位吸附量随水中刚果红平衡质量浓度的增加而增加. 由图 7 还可见,实验条件下羟基磷灰石对刚果红的单位吸附量随反应温度的增加而降低,这说明温度越高越不利于羟基磷灰石对水中刚果红的吸附.

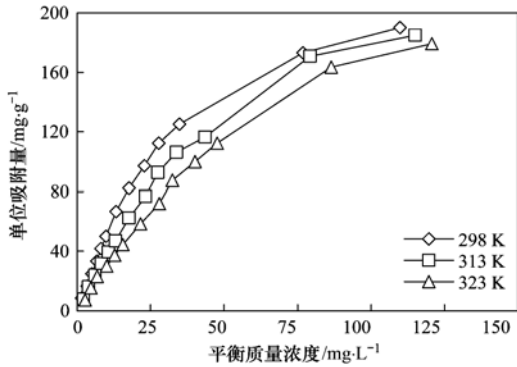


图 7 羟基磷灰石对水中刚果红的等温吸附线

Fig. 7 Adsorption isotherm of Congo red on hydroxyapatite

采用 Langmuir、Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich (D-R) 等温吸附模型对图 7 的实验数据进行拟合. Langmuir 等温吸附模型的数学表达式为^[25]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \tag{6}$$

式中, q_e 为吸附剂对吸附质的平衡单位吸附量 (mg·g⁻¹); q_m 为吸附剂对吸附质的最大单位吸附量 (mg·g⁻¹); c_e 为溶液中吸附质的平衡质量浓度 (mg·L⁻¹); K_L 为 Langmuir 等温吸附模型中与吸附能力有关的常数 (L·mg⁻¹). 如果吸附过程满足 Langmuir 等温吸附模型,则以 c_e/q_e 对 c_e 作图所得曲线应是一条直线. 根据拟合直线的斜率和截距可以计算得到 q_m 和 K_L . 采用无量纲的常数-分离因数 (R_L) 进一步分析 Langmuir 等温吸附模型. R_L 的计

算公式为^[25]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \tag{7}$$

式中, c_0 为溶液中吸附质的初始质量浓度 (mg·L⁻¹). 根据 R_L 的数值大小,将等温吸附模型的吸附类型分为 4 类:① $0 < R_L < 1$, 优惠吸附;② $R_L > 1$, 非优惠吸附;③ $R_L = 1$, 线性吸附;和④ $R_L = 0$, 不可逆吸附^[25].

Freundlich 等温吸附模型的数学表达式为^[24]:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(c_e) \tag{8}$$

式中, K_F 和 $1/n$ 为 Freundlich 吸附常数. 如果吸附过程满足 Freundlich 等温吸附模型,则以 $\ln(q_e)$ 对 $\ln(c_e)$ 作图所得曲线应是一条直线. 根据拟合直线斜率和截距计算得到 $1/n$ 和 K_F . $1/n$ 介于 0 ~ 1 说明吸附过程属于优惠吸附^[24].

D-R 等温吸附模型的数学表达式为^[26]:

$$\ln(q_e) = \ln(q_{DR}) - K_{DR} \varepsilon^2 \tag{9}$$

式中, q_e 为吸附剂对吸附质的平衡单位吸附量 (mol·g⁻¹); q_{DR} 为吸附剂对吸附质的最大单位吸附量 (mol·g⁻¹); K_D 为与吸附能有关的常数 (mol²·kJ⁻²); ε 为 Polanyi 吸附势, $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/c_e)$; c_e 为溶液中吸附质的平衡浓度 (mol·L⁻¹); R 为理想气体常数 [8.314 J·(mol·K)⁻¹]; T 为绝对温度 (K). 若吸附过程满足 D-R 等温吸附模型,则以 $\ln(q_e)$ 对 ε^2 作图所得曲线应是一条直线. 根据拟合直线的斜率和截距计算得到 K_D 和 q_{DR} . 根据 D-R 等温吸附模型的参数,吸附的平均自由能变化 (E_{DR} , kJ·mol⁻¹) 可以通过以下公式加以计算^[26]:

$$E_{DR} = (2K_{DR})^{-1/2} \tag{10}$$

E_{DR} 的大小可以用来识别吸附的类型. 当吸附反应为物理吸附时, E_{DR} 为 1 ~ 8 kJ·mol⁻¹^[26]. 当吸附反应为离子交换吸附时, E_{DR} 为 8 ~ 16 kJ·mol⁻¹^[26]. 当吸附反应为化学吸附时, E_{DR} 为 20 ~ 40 kJ·mol⁻¹^[27].

表 2 为羟基磷灰石对水中刚果红等温吸附模型参数的拟合值. 从中可知, Langmuir、Freundlich 和

D-R 等温吸附模型可以用于描述羟基磷灰石对水中刚果红的等温吸附行为. 本研究计算得到的 $1/n$ 值大于 0 且小于 1, 这说明羟基磷灰石对水中刚果红的吸归属于优惠吸附. 本研究计算得到的 K_F 值随反应温度的增加而降低, 说明羟基磷灰石对水中刚果红的吸附能力随反应温度的增加而降低. 本研究计算得到 R_L 值均大于 0 且小于 1, 这亦说明羟基磷灰石对水中刚果红的吸归属于优惠吸附. R_L

值随着反应温度的增加而增加, 这说明温度越高越不利于羟基磷灰石对水中刚果红的吸附. 反应温度 298、313 和 323 K 条件下羟基磷灰石对水中刚果红的平均吸附自由能分别为 9.34、9.45 和 9.53 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 位于 8 ~ 16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这说明 pH 5 条件下羟基磷灰石对水中刚果红的吸附涉及与电荷相关的相互作用, 即 pH 5 条件下羟基磷灰石吸附水中刚果红的作用机制包括静电吸引.

表 2 羟基磷灰石对水中刚果红等温吸附模型参数值

Table 2 Isotherm parameters for Congo red adsorption on hydroxyapatite at different temperatures

模型	参数	反应温度/K		
		298	313	323
Langmuir 等温吸附模型	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	276	315	350
	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	0.021 8	0.013 6	0.009 49
	R^2	0.983	0.974	0.952
	$R_L(c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.82	0.88	0.91
	$R_L(c_0 = 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.13	0.20	0.26
Freundlich 等温吸附模型	K_F	7.81	5.53	4.24
	$1/n$	0.755	0.804	0.835
	R^2	0.961	0.976	0.982
D-R 等温吸附模型	$q_{\text{DR}}/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	5.29	5.84	5.99
	$K_{\text{DR}}/\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$	0.005 73	0.005 60	0.005 51
	$E_{\text{DR}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	9.34	9.45	9.53
	R^2	0.980	0.990	0.993

表 3 为羟基磷灰石和文献已经报道过的许多吸附剂对水中刚果红的最大单位吸附量. 从中可知, 羟基磷灰石对水中刚果红的最大单位吸附量大于文

献已经报道过的许多吸附剂对水中刚果红的最大单位吸附量. 这说明羟基磷灰石适合作为一种吸附剂去除废水中的刚果红.

表 3 不同吸附剂对水中刚果红的最大单位吸附量

Table 3 Maximum Congo red adsorption capacities of various adsorbents

吸附剂	最大单位吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	确定最大单位吸附量的方法	文献
钢渣	3.585 5	Langmuir 等温吸附线	[3]
酸处理过的松果	40.19	实验	[4]
微波辅助制备的柱撑膨润土	55.55	Langmuir 等温吸附线	[5]
商业活性炭	300.00	Langmuir 等温吸附线	[6]
由香桃木制备的活性炭	19.231	Langmuir 等温吸附线	[7]
由石榴制备的活性炭	10	Langmuir 等温吸附线	[7]
介孔活性炭	52 ~ 189	Langmuir 等温吸附线	[8]
甘蔗渣	38.2	实验	[21]
木壳碳	98.039	Langmuir 等温吸附线	[22]
枣种子	55.5556	Langmuir 等温吸附线	[28]
膨润土	35.84	Langmuir 等温吸附线	[29]
高岭土	5.44	Langmuir 等温吸附线	[29]
沸石	3.77	Langmuir 等温吸附线	[29]
磁铁矿纳米颗粒负载茶叶废料	82.64	Langmuir 等温吸附线	[30]
Mg-Fe- CO_3 层状双氢氧化物	104.60	Langmuir 等温吸附线	[31]
改性膨润土	54.64 ~ 75.75	Langmuir 等温吸附线	[32]
壳聚糖水珠	92.59	实验	[33]
羟基磷灰石	190	实验	本研究
羟基磷灰石	276	Langmuir 等温吸附线	本研究

2.6 吸附热力学

吉布斯自由能变 (ΔG^0)、焓变 (ΔH^0) 和熵变

(ΔS^0) 等吸附热力学参数的计算公式为^[34,35]:

$$\Delta G = -RT\ln K_p \tag{11}$$

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{12}$$

式中, K_p 为平衡吸附常数 ($L \cdot g^{-1}$), 即平衡时刻吸附剂上吸附质数量与溶液中吸附质数量的比值; T 为反应温度 (K); R 为理想气体常数 [$8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$]. K_p 根据文献[34,35]所提供的方法进行计算. 该方法首先画出 $\ln(q_e/c_e)$ 对 q_e 的关系图, 再外推至 $q_e = 0$ 时确定 K_p [34,35]. 根据图 7 实验数据和文献[34,35]所提

供的方法计算得到的羟基磷灰石吸附水中刚果红的热力学参数值见表 4. 从中可见, 本研究计算得到的不同反应温度条件下吉布斯自由能变均为负值, 这说明羟基磷灰石对水中刚果红的吸附属于自发过程. 本研究计算得到的焓变为负值, 这说明羟基磷灰石对水中刚果红的吸附属于放热反应. 本研究计算得到的熵变为负值, 这说明羟基磷灰石吸附水中刚果红后减少了固-液界面上物质的混乱度.

表 4 羟基磷灰石吸附水中刚果红热力学参数值

Table 4 Thermodynamic parameters for Congo red adsorption on hydroxyapatite					
$\Delta H^0/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S^0/J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$	$\Delta G^0/kJ \cdot mol^{-1}$			R^2
		298 K	313 K	323 K	
-19.8	-51.0	-4.57	-3.87	-3.28	0.997

3 再生研究

为考察吸附刚果红后羟基磷灰石的热再生效果, 本研究对热再生后吸附剂进行了循环利用, 共循环利用 6 次, 实验结果见图 8. 从中可知, 当 c_0 为 $150 mg \cdot L^{-1}$ 、 m/V 为 $1.5 g \cdot L^{-1}$ 、pH 7、 T 为 303 K、 t 为 4 h 时, 初次使用的羟基磷灰石对水中刚果红的单位吸附量为 $78 mg \cdot g^{-1}$, 热再生后循环使用 6 次期间羟基磷灰石对水中刚果红的单位吸附量保持 71 ~ 75 $mg \cdot g^{-1}$. 这说明吸附了刚果红的羟基磷灰石经过热再生后可以循环利用, 并且再生后羟基磷灰石对水中刚果红的吸附效果良好.

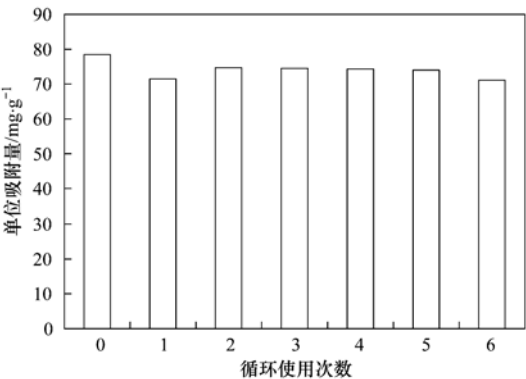


图 8 热再生后羟基磷灰石对水中刚果红的吸附性能
Fig. 8 Congo red adsorption performance of thermally-regenerated hydroxyapatite

4 结论

(1) 准二级动力学模型适合描述羟基磷灰石对水中刚果红的吸附动力学过程. Langmuir、Freundlich 和 D-R 等温吸附模型可以用于描述羟基磷灰石对水中刚果红的吸附平衡数据. 羟基磷灰石

对水中刚果红的吸附是自发和放热的过程.

(2) 当 pH 由 4 逐渐增加 6 时, 羟基磷灰石对水中刚果红的吸附能力逐渐下降; 当 pH 由 6 增加到 7 时, 对刚果红的吸附能力基本保持不变; 当 pH 由 7 增加到 8 时, 对刚果红的吸附能力略微下降; 当水 pH 继续增加时, 对刚果红的吸附能力则急剧下降.

(3) 吸附了刚果红的羟基磷灰石经过热再生后可以循环使用, 并且热再生后的羟基磷灰石对水中刚果红的吸附性能良好.

(4) 当 pH 低于羟基磷灰石的零电荷点时, 羟基磷灰石去除水中刚果红的机制是静电吸引、氢键和路易斯酸碱反应; 当 pH 高于羟基磷灰石的零电荷点时, 羟基磷灰石去除水中刚果红的机制是氢键和路易斯酸碱反应.

参考文献:

[1] 矫娜, 王东升, 段晋明, 等. 改性硅藻土对三种有机染料的吸附作用研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(6): 1364-1369.

[2] 熊进, 汪海波, 张国艳. 草鱼鱼鳞对刚果红的吸附性能及其机理[J]. 水产学报, 2012, 36(2): 306-313.

[3] 王雯, 谢丽, 王帅, 等. 钢渣对阴离子染料刚果红的吸附特性和机理[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2010, 38(8): 1182-1187, 1214.

[4] Dawood S, Sen T K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent; Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design[J]. Water Research, 2012, 46(6): 1933-1946.

[5] 韦科陆, 唐艳葵, 童张法, 等. 微波辅助制备柱撑膨润土对刚果红的吸附性能[J]. 过程工程学报, 2010, 10(3): 503-507.

[6] Purkait M K, Maiti A, DasGupta S, et al. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration [J]. Journal of

- Hazardous Materials, 2007, **145**(1-2): 287-295.
- [7] Ghaedi M, Tavallali H, Sharifi M, *et al.* Preparation of low cost activated carbon from *Myrtus communis* and pomegranate and their efficient application for removal of Congo red from aqueous solution [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, **86**: 107-114.
- [8] Lorenc-Grabowska E, Gryglewicz G. Adsorption characteristics of Congo Red on coal-based mesoporous activated carbon[J]. *Dyes and Pigments*, 2007, **74**(1): 34-40.
- [9] 沙宇, 刘乃瑞, 田小丽, 等. 焙烧态镁铝水滑石对刚果红的脱色性能研究[J]. *工业用水与废水*, 2009, **40**(6): 78-81.
- [10] 褚灵阳, 汪登俊, 王玉军, 等. 不同环境因子对纳米羟基磷灰石在饱和填充柱中迁移规律的影响[J]. *环境科学*, 2011, **32**(8): 2284-2291.
- [11] 李玲, 朱志良, 仇雁翎, 等. 缺钙型羟基磷灰石对溶液中氟离子的吸附作用研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(6): 1554-1559.
- [12] 胡田田, 仓龙, 王玉军, 等. 铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(8): 2875-2881.
- [13] Corami A, Mignardi S, Ferrini V. Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd + Pb + Zn + Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **317**(2): 402-408.
- [14] Mobasherpour I, Salahi E, Pazouki M. Removal of nickel (II) from aqueous solutions by using nano-crystalline calcium hydroxyapatite[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2011, **15**(2): 105-112.
- [15] Mobasherpour I, Salahi E, Pazouki M. Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite[J]. *Desalination*, 2011, **266**(1-3): 142-148.
- [16] Smičiklas I D, Milonjić S K, Pfendt P, *et al.* The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite [J]. *Separation and Purification Technology*, 2000, **18**(3): 185-194.
- [17] Zhu R H, Yu R B, Yao J X, *et al.* Removal of Cd^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite[J]. *Catalysis Today*, 2008, **139**(1-2): 94-99.
- [18] Barka N, Qourzal S, Assabane A, *et al.* Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, **20**(10): 1268-1272.
- [19] Barka N, Qourzal S, Assabane A, *et al.* Removal of Reactive Yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2011, **15**(3): 263-267.
- [20] Mahmud K, Islam M A, Mitsionis A, *et al.* Adsorption of direct yellow 27 from water by poorly crystalline hydroxyapatite prepared via precipitation method[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, **41**(1-3): 170-178.
- [21] Zhang Z Y, Moghaddam L, O'Hara I M, *et al.* Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **178**: 122-128.
- [22] Ahmad R, Kumar R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon[J]. *Applied Surface Science*, 2010, **257**(5): 1628-1633.
- [23] Bouyarmane H, Asri S El, Rami A, *et al.* Pyridine and phenol removal using natural and synthetic apatites as low cost sorbents: influence of porosity and surface interactions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181**(1-3): 736-741.
- [24] Senturk H B, Ozdes D, Gundogdu A, *et al.* Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**(1): 353-362.
- [25] Sari A, Tuzen M, Citak D, *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **149**(2): 283-291.
- [26] Copello G J, Mebert A M, Raineri M, *et al.* Removal of dyes from water using chitosan hydrogel/SiO₂ and chitin hydrogel/SiO₂ hybrid materials obtained by the sol-gel method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(1): 932-939.
- [27] Chen H, Dai G L, Zhao J, *et al.* Removal of copper(II) ions by a biosorbent-Cinnamomum camphora leaves powder [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **177**(1-3): 228-236.
- [28] Somasekhara Reddy M C, Sivaramakrishna L, Varada Reddy A. The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **203-204**: 118-127.
- [29] Vimonses V, Lei S M, Jin B, *et al.* Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **148**(2-3): 354-364.
- [30] Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M. Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, **99**: 102-109.
- [31] Ahmed I M, Gasser M S. Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg-Fe-CO₃ layered double hydroxide (LDH) [J]. *Applied Surface Science*, 2012, **259**: 650-656.
- [32] Toor M, Jin B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **187**: 79-88.
- [33] Chatterjee S, Chatterjee S, Chatterjee B P, *et al.* Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, **299**(1-3): 146-152.
- [34] Demirbas A, Sari A, Isildak O. Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **135**(1-3): 226-231.
- [35] El-Shafey El S I, Al-Lawati H, Al-Sumri A S. Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(9): 1579-1586.

CONTENTS

Characteristics of Haze and Its Impact Factors in Four Megacities in China During 2006-2009	DAI Yong-li, TAO Jun, LIN Ze-jian, <i>et al.</i> (2925)
Characteristics of VOCs and Their Photochemical Reactivity in Autumn in Nanjing Northern Suburb	LI Yong-yu, ZHU Bin, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2933)
On-Line Measurement of Water-Soluble Composition of Particulate Matter in Beijing	CHENG Meng-tian, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2943)
Design and Evaluation of an Aerosol Nanoparticle Generation System	MAI Hua-jun, JIANG Jing-kun, HE Zheng-xu, <i>et al.</i> (2950)
Aerosol Size Distribution of Organic Carbon and Elemental Carbon on the Top of Coke Oven and in the Plant Area	LIU Xiao-feng, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> (2955)
Effects of Diurnal Warming on Soil N ₂ O Emission in Soybean Field	HU Zheng-hua, ZHOU Ying-ping, CUI Hai-ling, <i>et al.</i> (2961)
N ₂ O Flux in Winter and Its Affecting Factors Under Different Land Use Patterns	WU Yan-zheng, ZHANG Miao-miao, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (2968)
Prediction of Methane Emission of Paddy Field Based on the Support Vector Regression Model	CHEN Qiang, JIANG Wei-guo, CHEN Xi, <i>et al.</i> (2975)
Distributional Characteristics of Nutrients in the Sea-surface Microlayer and Subsurface Water of the Bohai and Yellow Sea in Summer	WANG Wen-tao, YANG Gui-peng, YU Juan, <i>et al.</i> (2983)
Effect of Nitrogen and Phosphorus Concentrations on the Adsorption of BDE28 and BDE47 by <i>Prorocentrum donghaiense</i> Dominant Population	WANG Fang, GE Wei, CHAI Chao, <i>et al.</i> (2992)
Hyperspectral Remote Sensing of Chlorophyll a Concentrations in the Lake Taihu, Based on Water Optical Classification	SUN De-yong, ZHOU Xiao-yu, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (3002)
Bacterioplankton Index of Biotic Integrity (BP-IBI): An Approach for Assessing River Ecosystem Health in Dianchi Watershed	HUANG Yi, SHU Zhong-ya (3010)
Estimation of Urban Non-Point Source Pollution Loading and Its Factor Analysis in the Pearl River Delta	LIAO Yi-shan, ZHUO Mu-ning, LI Ding-qiang, <i>et al.</i> (3019)
Transported Fluxes of the Riverine Carbon and Seasonal Variation in Pearl River Basin	ZHANG Lian-kai, QIN Xiao-qun, YANG Hui, <i>et al.</i> (3025)
Characteristics of Nutrient Loss of Lanlingxi Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	ZENG Li-xiong, XIAO Wen-fa, HUANG Zhi-lin, <i>et al.</i> (3035)
Characteristics of Dissolved Organic Carbon Release Under Inundation from Typical Grass Plants in the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area	TAN Qiu-xia, ZHU Bo, HUA Ke-ke (3043)
Research on the Influence of Mixing Layer Depth on Algal Growth	CHEN Yang, YANG Zheng-jian, HUANG Yu-ling, <i>et al.</i> (3049)
Denitrification Study of <i>Elodea nuttallii</i> -Nitrogen Cycling Bacteria Restoration in Meiliang Bay, Taihu Lake	ZHAO Lin, LI Zheng-kui, ZHOU Tao, <i>et al.</i> (3057)
Influence of Combined Ecological Floating Bed on Nitrogen and Phosphorus Between Overlying Water and Sediment	ZHENG Li-guo, YANG Ren-bin, WANG Hai-ping, <i>et al.</i> (3064)
Effects of Biochar Covering on the Release of Pollutants from Sediment	LI Yang, LI Feng-min, ZHANG Xiu-wen, <i>et al.</i> (3071)
Temporal-spatial Difference of Ecotoxicity and Heavy Metals Pollution in Shima Catchment, Dongguan	GAO Lei, CHEN Jian-yao, KE Zhi-ting, <i>et al.</i> (3079)
Evolution and Pollution of Heavy Metals in Core Sediments from Yamenqi Lake in Lianhuan Lake, China	XIAO Hai-feng, ZANG Shu-ying, GUAN Ying, <i>et al.</i> (3088)
Effect of Constructed Wetland on the Purification of Industrial Zone Rainfall Runoff Contaminated with Phenanthrene	JING Dan-dan, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (3095)
Removal and Accumulation of the Tetracycline Resistance Gene in Vertical Flow Constructed Wetland	ZHENG Jia-yu, LIU Lin, GAO Da-wen, <i>et al.</i> (3102)
Method for Optimal Sensor Placement in Water Distribution Systems with Nodal Demand Uncertainties	LIU Shu-ming, WU Xue, OUYANG Le-yan (3108)
Formation Process of Nitrogenous Disinfection Byproduct Trichloronitromethane in Drinking Water and Its Influencing Factors	DING Chun-sheng, ZOU Bang-wen, MIAO Jia, <i>et al.</i> (3113)
Removal of Estrogens in Laccase Catalyzed Oxidative Processes	XIA Qing, XIE Wei-ping, LIU Guo-qiang, <i>et al.</i> (3119)
Study on Electrochemical Degradation of Cefazidime by Carbon Nanotubes Electrode	ZHU Hong, HU Xiang, LI Jun-feng (3125)
Photochemical Reaction Types of the Azole Fungicide Fluconazole Under UV-vis Irradiation	GE Lin-ke, LI Kai, YANG Kai, <i>et al.</i> (3132)
Photocatalytic Degradation Kinetics of Diuron by TiO ₂ and Simulated Sunlight	YANG Hai, ZENG Jian, LI Yuan, <i>et al.</i> (3137)
Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution on Hydroxyapatite	ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei (3143)
Ethanol-Induced Influence on the Structure and Arsenate Adsorption of Resin-based Nano-hydrated Ferric Oxide	WAN Qi, LI Xu-chun, PAN Bing-cai (3151)
Chlorination Characteristic and Disinfection By-product Formation Potential of Dissolved Organic Nitrogen Compounds in Municipal Wastewater	LIU Bing, YU Xin, YU Guo-zhong, <i>et al.</i> (3156)
Start-up and Maintenance Method for Short-Cut Advanced Nitrogen Removal Process in a Pilot-Scale Reactor at Low Temperature	GU Sheng-bo, WANG Shu-ying, PENG Yong-zhen (3164)
Study on the Start-Up of Anaerobic Ammonium Oxidation Process in Biological Activated Carbon Reactor	LAI Wei-yi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing (3171)
Excretion of Manure-Borne Steroid Hormones and Their Potential Risk in the Three Northeast Provinces of China	LIU Shu-fang, LI Yan-xia, ZHANG Xue-lian, <i>et al.</i> (3180)
Spatial Distribution and Composition of Perfluorinated Compounds in Soils Around the Huaihe River	MENG Jing, WANG Tie-yu, WANG Pei, <i>et al.</i> (3188)
Fluorine Speciation and Its Distribution Characteristics in Selected Agricultural Soils of North China Plain	YI Chun-yao, WANG Bing-guo, JIN Meng-gui (3195)
Effects of Long-Term Manure and Crop Residues Incorporation on Yield and Phosphorus Saturation in a Paddy Soil	YAN Xiao, WANG De-jian, ZHANG Gang, <i>et al.</i> (3205)
Influence of Organochlorine Pesticides in Wastewater on the Soil Along the Channel	XU Liang, ZHANG Cai-xiang, LIU Min, <i>et al.</i> (3211)
Elution of Endosulfan from Contaminated Soil by Surfactants and Their Combination	XIONG Bai-lian, ZHENG Guo-can, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (3216)
Effects of Different Aspects on Soil Microbial Biomass and Dissolved Organic Carbon of the Loess Hilly Area	ZHAO Tong, JIANG Yue-li, YAN Hao, <i>et al.</i> (3223)
Effects of Nitrogen Addition on Red Soil Microbes in the <i>Cinnamomum camphora</i> Plantation	YU Pei-yi, ZHU Fan, SU Shao-feng, <i>et al.</i> (3231)
Concentration, Profile Distribution and Source Identification of PCDD/Fs in Environmental Medium Around a HSWI	HUANG Wen, ZHANG Su-kun, DU Guo-yong, <i>et al.</i> (3238)
Assessment of Bioaccessibility of PAHs in Microbial Degradation Process Using Solid Phase Micro Extraction and Solid Phase Extraction	GUO Mei-xia, GONG Zong-qiang, LI Xiao-jun, <i>et al.</i> (3244)
Biodegradation of Tetrahydrofuran by Combined Immobilized of <i>Pseudomonas oleovorans</i> DT4	SHAO Qian, YE Jie-xu, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3251)
Analysis on Microbial Community in Biofilm Coating onto Solid Carbon Source Using the PCR-DGGE Technique	XU Ying, QIU Tian-lei, HAN Mei-lin, <i>et al.</i> (3257)
Effect of Temperature on Activity of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> and Formation of Biogenic Secondary Iron Minerals	SONG Yong-wei, ZHAO Bo-wen, HUO Min-bo, <i>et al.</i> (3264)
Differences of Selenium Uptake Pattern of Pakchoi and the Possible Mechanism When Amended with Selenate and Selenite	GUO Lu, MAN Nan, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (3272)
Effect of Pretreatment on Storage and Biogas Production of Baling Wheat Straw	MA Hui-juan, CHEN Guang-yin, DU Jing, <i>et al.</i> (3280)
Toxicity of Nitrate-N to Freshwater Aquatic Life and Its Water Quality Criteria	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3286)
Analysis Performance of Biological Toxicity Testing MTOXPlate Using Microplate	LIN Yi-yun, ZHANG Guo-xia, HE Li-ping, <i>et al.</i> (3294)
Study of Combined Effects of DES and EV on the Proliferation of MCF-7 Cells by Two Experimental Designs	LIU Qian, LEI Bing-li, AN Jing, <i>et al.</i> (3303)
Status and Influencing Factors of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Pollution in the Coastal Areas in China	LIU Min-xia, YANG Yu-yi, LI Qing-xiao, <i>et al.</i> (3309)
Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Effluent of Sewage Treatment Plants	ZHENG Shao-kui, LI Xiao-feng (3316)
Research Progress on Biochar Carbon Sequestration Technology	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (3327)
Countermeasures for Strict Water Quality Management of Drinking Water Sources: Some Thoughts and Suggestions on Implementing Strict Water Resources Management	FU Guo-wei (3334)

《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)

2013年8月15日 34卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 8 Aug. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行