

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

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

30年来中国民航运输行业的大气污染物排放	何吉成(1)
北京上甸子站气相色谱法大气 CH ₄ 和 CO 在线观测方法研究	汪巍,周凌晔,方双喜,张芳,姚波,刘立新(8)
2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子	朱李华,陶俊,陈忠明,赵岳,张仁健,曹军骥(13)
广东东江流域多氯萘的大气沉降研究	王琰,李军,刘向,成志能,张瑞杰,张干(20)
塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征	段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳(26)
紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究	王灿,席劲瑛,胡洪营,姚远(32)
春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征	丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁(37)
春季胶州湾海水汞的形态研究	许廖奇,刘汝海,王金玉,汤爱坤,王舒(42)
丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素	蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春风(48)
塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化	陈永金,李卫红,董杰,刘加珍(55)
某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟	马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱(64)
北京市城市降雨径流水质评价研究	侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平(71)
重庆市路面降雨径流特征及污染源解析	张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云(76)
沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究	陈祈春,李正魁,王易超,吴凯,范念文(83)
Pd/TiO ₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究	张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣(88)
pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响	冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄(94)
给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究	陈雨乔,段晓笛,陆品品,王茜,张晓健,陈超(104)
安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价	宋大平,庄大方,陈巍(110)
染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析	曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓(117)
间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究	谢志刚,邱雪敏,赵燕玲(124)
pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响	庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕(129)
硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究	吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭(135)
农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用	徐仁扣,赵安珍,肖双成,袁金华(142)
高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究	廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕(147)
活性污泥对四环素的吸附性能研究	陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方(156)
加油站油类污染物自然衰减现场试验研究	贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(163)
生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法	宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新(169)
利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为 MUCT 工艺运行控制参数	王晓玲,尹军,高尚(175)
数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响	董峰,张捍民,杨凤林(181)
不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响	刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站(191)
间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究	曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联(197)
鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究	陈广银,常志州,叶小梅,杜静,徐跃定,张建英(203)
北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估	陈操操,刘春兰,李铮,王海华,张妍,王璐(208)
外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究	杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕(216)
赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建	朱霞,甄毓,米铁柱,池振明,徐晓春(222)
邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究	别聪聪,李锋民,王一斐,王昊云,赵雅茜,赵薇,王震宇(228)
纳米 TiO ₂ 对短裸甲藻的毒性效应	李锋民,赵薇,李媛媛,田志佳,王震宇(233)
苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险	李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟(239)
电子废物拆解区农业土壤中 PCNs 的污染水平、分布特征与来源解析	王学彤,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟(247)
洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险	刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建(253)
湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价	刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治(260)
广西铅锡矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律	项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵(266)
缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究	吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永锋(273)
可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复	付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富(280)
胡敏酸对汞还原能力的测定和表征	江韬,魏世强,李雪梅,卢松,李梦婕,罗畅(286)
Zn(II)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响	黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅(293)
油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究	张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉(299)
利用 PCR-DGGE 分析未开发油气田地表微生物群落结构	满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强(305)
黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与 AMF 群落多样性研究	封晔,唐明,陈辉,丛伟(314)
鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析	张健,关连珠,颜丽(323)
杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响	赵磊,王中慧,陈德珍,马晓波,栾健(329)

pH 值对纳米零价铁吸附降解 2,4-二氯苯酚的影响

冯丽, 葛小鹏*, 王东升, 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 在不同 pH 条件下, 对纳米铁(颗粒粒径为 30~40 nm)及其降解 2,4-二氯苯酚反应体系进行取样, 并进行透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜-能谱联用(SEM-EDX)以及电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)等形貌观测与分析表征, 以考察 pH 值在纳米零价铁降解氯酚反应过程中的影响和作用。结果表明, 在降解 2,4-二氯苯酚的过程中纳米铁由分散的颗粒逐渐团聚, 其表面逐渐氧化, 并最终被呈针状结晶的碱式氧化亚铁(FeOOH)覆盖, 从而阻碍了降解反应的进一步进行。在酸性体系中, 纳米零价铁的氧化和团聚现象有所缓解, 尽管会造成一部分铁量的损失, 但反应产生大量的亚铁离子参与并促进了脱氯降解反应的进行, 反应过程中溶液 pH 值有逐渐升高的趋势。不同 pH 条件下, 纳米铁对氯酚的去除率随 pH 值的降低而升高, 酸性条件有利于提高氯酚的还原降解速率, 当 pH=3 时, 24 h 内氯酚的去除率可达到 90% 以上。

关键词: 纳米铁; 2,4-二氯苯酚; pH 值; 团聚; 氧化; 铁量损失

中图分类号: X701.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0094-10

Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2, 4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron

FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, TANG Hong-xiao

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: To evaluate the effect of pH on the degradation of 2,4-DCP by zero-valent iron nanoparticles (with the particle size of 30-40 nm in diameter) samples were taken for TEM, SEM-EDX, and ICP-OES analysis and investigated on the particle morphology changes and 2,4-DCP removal under different pH conditions. It is shown that iron nanoparticles agglomerate from individual particles and tiny clusters into massive aggregate assemblies with their surfaces oxidized and coated by the needle-like rotten iron oxide products (FeOOH) in the degradation process, which will block up a further reaction of 2,4-DCP dechlorination, while the low pH value condition in acidic system can effectively suppress particles aggregation and the surface oxidation, although iron loss in the solid phase is somehow inevitable. Large quantity of Fe^{2+} ions soaked out from iron nanoparticles significantly promote 2,4-DCP removal by reduction, and the solution pH tends to go up in the reaction process. Acidic conditions facilitate 2,4-DCP dechlorination, and the removal efficiency became higher with the pH reduced, in which 90% of 2,4-DCP removal is reached in 24 h under the pH value of 3.

Key words: nanoscale iron; 2,4-DCP; pH value; aggregation; oxidation; iron loss

自 20 世纪 70 年代末有学者提出利用金属铁屑进行地下水的修复以来^[1], 用零价铁(Fe^0)特别是纳米铁还原去除水体中的难降解有机污染物已成为一个热点研究领域。 Fe^0 几乎可以去除污染地下水中主要的污染物, 尤其是利用纳米铁降解有机氯代物是一类非常有前途的水环境污染治理与修复技术^[2,3]。2,4-二氯苯酚是合成一系列农药、杀菌剂等中间体, 同时还用于制造防蛀、防腐和种子消毒过程中经常使用的某些甲基氯酚类化合物等。美国 EPA 和中国环境监测总站的优先污染物名单中 2,4-二氯苯酚均被列为近期控制对象^[4,5]。

国际上关于使用纳米零价铁降解氯酚的研究报道比较多, 但目前的研究工作中还有很多没有解决的问题。其中, 随着反应的进行, 金属铁表面会逐渐形成一层铁的氧化物或氢氧化物钝化层, 从而降低

铁的反应活性^[6~11]。为了缓解铁的氧化对实验带来的影响, 国内外大量研究都考察了低 pH 的作用^[12~14]。但低 pH 体系中加入酸的反应过程必然导致纳米铁的损失增加, 关于加酸导致的铁量损失与对氯酚去除率的影响问题目前未见报道。本研究对低 pH 条件下纳米铁还原降解氯酚的反应过程进行了深入分析, 考察了纳米铁的氧化损失情况, 并就 pH 对纳米零价铁吸附、降解 2,4-二氯苯酚的影响及其降解机制进行了探讨。

收稿日期: 2011-01-28; 修订日期: 2011-04-26

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407304)

作者简介: 冯丽(1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米金属材料在水处理中的应用, E-mail: enenfeng@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xpge@cees.ac.cn

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂: 2,4-二氯苯酚(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 纳米铁超细粉, 来自中国钢研科技集团公司钢铁研究总院, 由羰基铁经加热分解, 在 N_2 保护气氛条件下气相沉积而成, 颗粒粒径为 30 ~ 40 nm; 甲醇(分析纯, Fisher 公司, 美国), 娃哈哈纯净水(娃哈哈集团有限公司). 主要仪器: 透射电子显微镜(S-570, Hitachi 公司, 日本), 扫描电子显微镜(S-3000N, Hitachi, 日本), EDS 能谱仪(EDAX, 美国), 磁力搅拌器(90-4 恒温磁力搅拌器, 上海振荣科学仪器有限公司), 恒温振荡器(ZD-85A 气浴恒温振荡器), 冷冻干燥器(FD-1A, 北京博医康实验仪器有限公司), 高效液相色谱仪(1525 二元高压梯度洗脱, Waters, 美国). 高效液相色谱仪实验条件为: Waters C18 色谱柱, 流动相配比为甲醇: 水 = 70: 30, 采用 Waters 2487 检测器, 检测波长为 280 nm, 手动进样.

1.2 纳米铁的酸洗活化

纳米零价铁受生产工艺及储存条件等方面的限制, 其颗粒物表面存在有一层钝化氧化层, 实验前应对其进行酸洗活化, 去除表面氧化层. 经初步实验, 使用盐酸酸洗将会导致纳米铁损失 20% 左右, 因此在计算纳米铁的投加量时将此部分损失考虑在内. 称取一定量的纳米铁粉(颗粒粒径 30 ~ 40 nm) 加入体积比为 1: 100 的盐酸溶液, 然后于磁力搅拌器上反应 1 h. 在搅拌反应过程中通入氮气, 反应完成后, 用纯净水洗涤多次, 以去除盐酸引入的氯离子, 最后用超纯水定容, 得到纳米铁悬浮液.

1.3 纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的脱氯降解过程及其分析表征

按 1.2 节方法对纳米铁进行酸洗活化, 并制备 10 g/L 的纳米铁悬浮液, 使用前超声分散 20 min. 移取 15 mL 悬浮液于样品瓶中, 然后加入 15 mL 10 mg/L 的 2,4-二氯苯酚溶液, 密封, 并做平行样和空白对照实验. 将上述实验样品置于恒温振荡器上反应, 振荡器转速为 200 r/min. 在规定时间内取样, 经分散后于透射电镜观察反应过程中纳米铁颗粒物的形貌变化, 并经 0.45 μm 滤膜过滤进行固液分离后, 将上清液用高效液相色谱仪检测 2,4-二氯苯酚的去除及降解产物的生成情况. 反应后的纳米铁沉淀物, 置于冷冻干燥器内进行干燥后, 称重. 用扫描电镜观察其形貌及进行 EDS 能谱元素含量分析.

1.4 不同 pH 条件下纳米铁对 2, 4-二氯苯酚的脱氯降解实验

移取 100 mL 纳米铁悬浮液(参见上述 1.3 节配制方法)于锥形瓶中, 分别加入 100 mL 10 mg/L 的 2,4-二氯苯酚溶液, 滴加盐酸调整溶液 pH, 密封. 于室温(25 $^{\circ}\text{C}$)及不同 pH(pH 值分别为 3、5、7)条件下, 置于恒温振荡器上反应, 转速为 200 r/min, 在规定时间内(分别为 0.5、2、5、8、12、24 h)取样, 并以 0.45 μm 滤膜过滤进行固液分离后, 用高效液相色谱仪检测 2,4-二氯苯酚的去除与降解产物的生成情况, 并对不同 pH 条件下的实验结果进行分析和对比.

2 结果与分析

2.1 零价铁纳米颗粒在降解氯酚反应过程中其表面的氧化情况

在纳米铁降解氯酚反应过程中, 对反应 12 h 的纳米铁体系进行取样, 并按 1.3 节实验方法进行样品制备, 用 SEM-EDX 进行形貌观测与能谱分析. 图 1 给出了其纳米铁团聚体的微观形貌图像及其不同部位的能谱分析结果对照情况. 其中, 图 1(a) 标识的能谱分析取样点是颜色较深较密实的深凹区域, 推测为纳米零价铁的主体部位; 而图 1(b) 取样点则在其颜色较浅、呈絮状的表面凸现部分, 推测为氧化物或氢氧化物覆盖层. 由图 1(c) 和图 1(d) 的 EDX 分析图谱结果, 可以看出图 1(a) 取样点基本由铁元素组成, 并且其能谱峰位置较多出现在 K 轨道上, 其他成分很少, 而图 1b 取样点却含有大量氧元素, 并且有相当部分铁的能谱峰位置出现在了 L 轨道, 从而表明图 1(a) 取样点位置基本为铁, 而图 1(b) 取样点位置是由铁的氧化形成的氧化铁或氢氧化铁絮状物, 进而证实了纳米铁在反应过程中逐渐团聚并在表面生成大量铁氧化物或氢氧化物, 具体元素成分分析结果参见表 1.

另外, 对纳米铁降解氯酚反应体系的整个过程中不同时间段进行 SEM-EDX 取样观测, 其结果以铁、氧和碳元素所占的质量分数列于图 2 中. 可以看出, 随着纳米铁与 2,4-二氯苯酚反应时间的推移, 铁与氧的质量分数逐渐减小, 24 h 后纳米铁颗粒表面氧的质量分数比反应前高出很多, 表明纳米铁颗粒在反应过程中其表面逐渐被氧化.

图 3 显示的一组扫描电镜图片是纳米铁降解氯酚反应过程中不同时间段取样经冷冻干燥后纳米铁表面微观形貌变化的观察结果. 可以发现, 随着反应

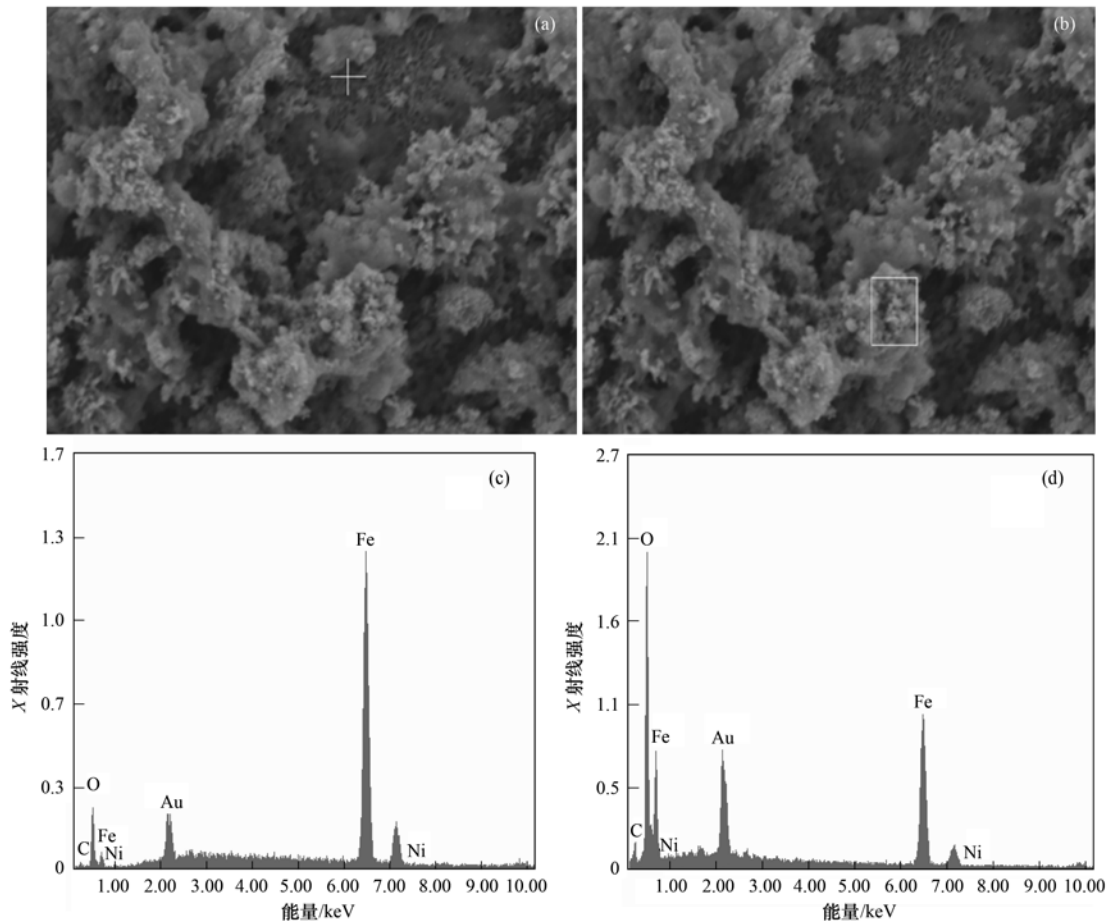


图1 纳米铁颗粒表面不同位置微观形貌图像及其EDX能谱分析结果对照
Fig. 1 Microstructure images and EDX spectra of iron nanoparticles at the different sampling locations

表1 纳米铁颗粒表面不同位置的EDX元素含量分析结果

Table 1 EDX spectra results for iron nanoparticles at the different sampling locations

元素	位置 a		位置 b	
	质量分数/%	原子百分比/%	质量分数/%	原子百分比/%
C	1.34	5.55	7.68	19.66
O	2.97	9.24	21.56	41.41
Fe	94.84	84.49	70.45	38.77

的进行纳米铁从蓬松的单个颗粒团聚逐渐变得密实,形状也由棉花团絮状变为块状,并且团聚物表面也出现了颜色略浅的氧化物. 另外,反应过程中,部分铁聚集体表面上逐渐出现了一些花形和丝状结晶类物质,并且随反应时间的延长越聚越多. 反应 24 h 后[图 3(c)],几乎整个铁团聚体表面上都布满了这种物质. 图 3(d)显示的就是该物质的放大图像. 根据针状结晶形态和出现的时间推测,该物质可能为 FeOOH, 对于铁的腐蚀氧化,在有溶解氧存在的情况下,FeOOH 是一种常见的铁腐蚀产物,以前的文献也有类似的报道^[15,16]. Kanel 等^[17]在制备纳米铁去除地下水中砷的时候也发现高达 81% 的铁被

氧化. 总的来说,由于纳米零价铁的活性很高,在其应用及反应过程中表面极易被氧化.

2.2 pH 对纳米零价铁降解 2,4-二氯苯酚性能的影响

关于 pH 值对零价铁及其双金属催化性能的影响,一般认为低 pH 值有利于 Fe⁰ 的溶解,从而产生更多的 H₂ 吸附在金属催化剂表面,并进一步活化成为还原性更强的原子态 H^[18]. 另外,有机氯化物随 pH 条件而产生的性质变化,也影响脱氯反应的进行^[19]. 2,4-二氯苯酚的 pK_a 值为 7.85,当反应体系的 pH < 7.85 时溶液中的 2,4-二氯苯酚主要以分子形态存在. 在本实验的 3 种不同 pH 条件下,

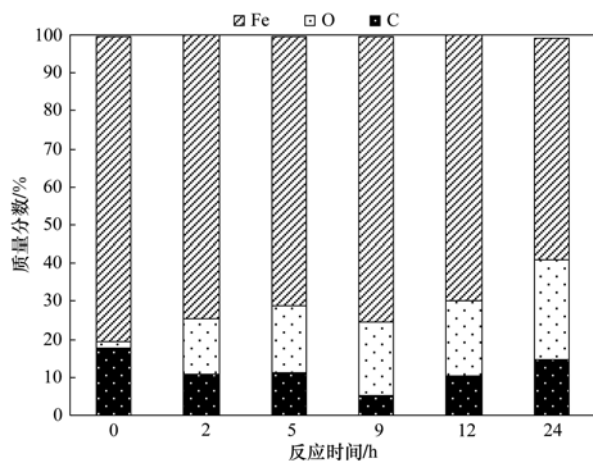


图2 纳米铁颗粒表面上铁、氧、碳元素所占质量分数的变化情况

Fig. 2 Changes of Fe, O and C contents on the iron nanoparticles surface at different reaction times by EDX analysis

2,4-二氯苯酚本身的性质变化对脱氯反应的影响比较小. 因此, 可以认为 pH 值对纳米铁催化降解2,4-二氯苯酚的影响, 主要是通过对纳米铁表面性能的变化而导致的.

当然, pH 值过低可能会减慢脱氯反应的进行, 这是因为酸性较强时, 与脱氯反应争夺电子的析氢反应($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) 速率加快, 过多的 H_2 气泡吸附在催化剂周围反而阻碍了反应物进入 Fe 表面的反应活性位^[20]. 在偏碱性条件下, 脱氯与析氢 2 种竞争性反应的速率都下降, 这可能是由于零价铁腐蚀反应生成的铁离子转化为氢氧化铁沉淀, 附着在金属表面产生传质障碍所致^[21]. 因此, 本实验选用 pH 值为 3、5 和 7 这 3 种实验条件来考察其不同 pH 对纳米零价铁降解2,4-二氯苯酚性能的影响.

图4 给出了不同初始 pH 条件下, 纳米零价铁

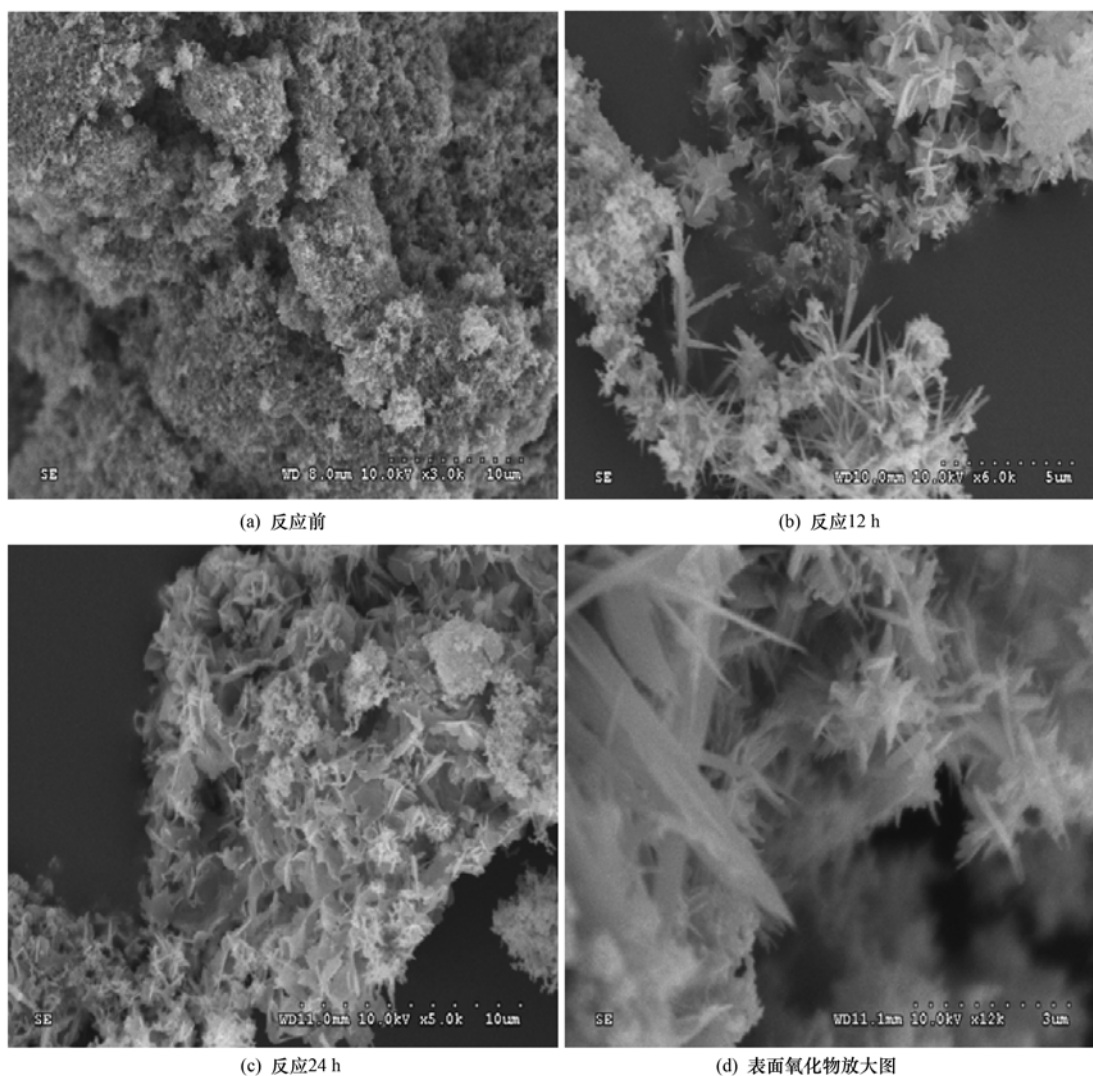


图3 反应过程中铁表面微观形貌变化及表面发生氧化情况的扫描电镜观察

Fig. 3 SEM images of microstructure and surface oxidization of iron nanoparticles in the reaction process

对2,4-二氯苯酚脱氯降解体系的去除率与反应过程中溶液 pH 的变化情况. 可以看出,随着体系 pH 值的降低,氯酚的去除率逐渐升高,即低 pH 有利于纳米零价铁对氯酚的去除. 而且,在纳米零价铁还原氯酚反应进程中,pH 值随反应时间的延长逐渐升高,在反应初期较为明显,表明在该反应过程中要消耗一定量的 H^+ ,伴随着铁量的减少和氯酚的去除,pH 值会逐渐升高. 由于 pH 值升高,溶液中铁离子会生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀,并累积在纳米零价铁表面

不利于 Fe^0 溶解和原子态 H 的产生,进而阻碍2,4-二氯苯酚脱氯反应的顺利进行.

以上结果表明,酸性环境下加快了零价铁的腐蚀,提高了反应速率,并且酸性条件也能有效抑制铁表面沉淀物的沉积,使零价铁表面的活性反应位充分暴露接触,促进了脱氯降解反应的进行. 另外,低 pH 条件对纳米铁在反应过程中的损失量有较大影响,因此对反应过程中纳米铁固体量与氯酚去除率间的关系做了进一步的实验探讨.

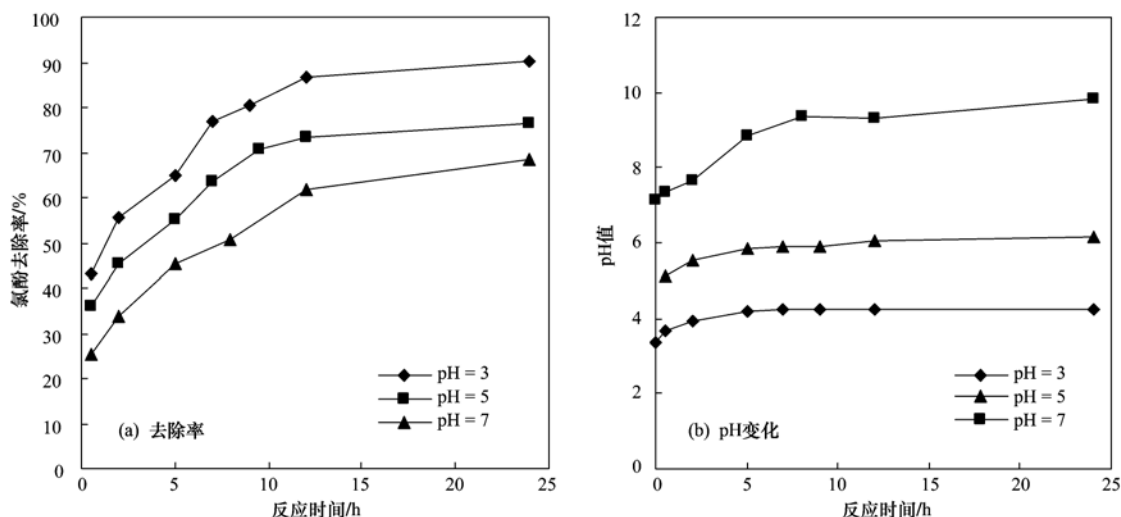


图4 纳米零价铁降解2,4-二氯苯酚反应过程中去除率与溶液 pH 的变化

Fig. 4 Changes of 2,4-DCP removal and solution pH in the degradation process

2.3 低 pH 值条件下纳米铁降解氯酚反应过程中纳米铁固体和铁离子浓度的变化

在纳米铁去除氯酚的过程中,虽然实验的投加量是一定的,但受溶液 pH 及反应过程中纳米铁颗粒表面状态和腐蚀氧化产物的累积覆盖影响,反应进行的程度会有很大的不同,特别是在低 pH 条件下,纳米铁对2,4-二氯苯酚脱氯降解效率会有显著增强,但相应地,其溶出损失率也有所上升. 为此,分别在 pH 为 3 和 7 这 2 种条件下对2,4-二氯苯酚降解反应过程中铁量的损失及氯酚的去除效果进行了对比研究.

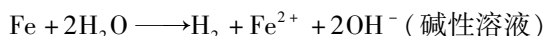
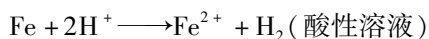
图5分别显示的是中性(pH 值为 7)和酸性(pH 值为 3)体系下,纳米铁降解氯酚反应过程中剩余固体量的变化情况. 可以看出,在中性条件下空白对照体系中纳米铁固体量随着时间的延长缓缓降低,而氯酚体系中纳米铁固体量在初始阶段先比较平滑地下降,之后又出现了明显的升高. 这是由于在空白体系中铁固体量的变化反映了其在中性条件下纳米铁颗粒表面自然腐蚀损耗过程,而有氯酚存在的

体系中纳米铁则参与了反应以及反应过程中电子的传递,从而腐蚀损失更快,而之后由于体系的 pH 较高,形成了大量氧化物或氢氧化物腐蚀产物增加了固体重量. 而在 pH = 3 的酸性条件下,由于调节 pH 加入酸,初始时铁的量即已经损失了不少,基于同样的原因,低 pH 条件下由于纳米铁的溶出导致体系中铁离子的浓度水平也比中性体系高出很多(见图6). 对比 2 种不同 pH 条件下纳米铁固体量的变化可以看出,在中性及酸性体系下,其纳米铁固体损失量变化趋势大体相同. 空白条件下反映的是纳米铁自身在水中溶解氧及 pH 影响下的腐蚀情况,中性体系下由于体系较高的 pH 值有利于纳米铁氧化腐蚀产物在其表面的沉积,因此,随着反应时间的延长固体量降低及波动变化幅度要相对更大一些,且在反应后期纳米铁固体量似仍有所增加,而酸性条件下纳米铁固体量则降低得比较平稳. 在氯酚降解体系中,纳米铁固体量都呈现先迅速下降,之后又逐渐升高的变化趋势,而相对于中性条件下纳米铁固体量的变化,酸

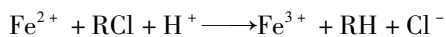
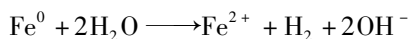
性条件下纳米固体量在迅速减少之后,在反应后期其固体量有一段保持平缓的变化区域,之后才又缓慢上升,而中性体系纳米铁固体量则迅速减少后在反应后期阶段上升较快,这也表明了体系中 pH 以及形成的纳米铁氧化腐蚀产物在铁表面赋存累积的影响。

在纳米铁降解氯酚的反应体系中,主要经过以下 4 个可能的反应或迁移转化步骤。

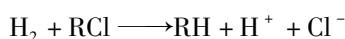
(1) Fe 和水或氢离子反应生成 H_2 , 体系 pH 值升高。



(2) 金属铁腐蚀产生的 Fe^{2+} 还原作用使部分氯酚脱氯。



(3) 在催化剂存在下,反应体系中的氢气(原子态 H)使有机氯化物还原脱氯,并且产生的 Cl^- 脱附离开催化剂表面进入溶液。



(4) Fe^{2+} 被水中的溶解氧氧化,生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀,并附着在铁或催化剂颗粒表面,从而降低催化剂的活性,使还原反应速率减慢等。

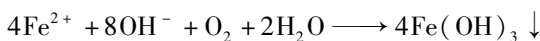


图 6 分别给出了在中性(pH = 7)和酸性(pH = 3) 2 种条件下纳米铁降解2,4-二氯苯酚反应过程中铁离子浓度的变化情况。可以看出,在中性体系下,

由于存在着铁的腐蚀溶出以及反应过程中氢离子消耗引起溶液 pH 逐渐升高,从而导致氢氧化物腐蚀产物的沉淀析出等 2 种竞争性反应过程,溶液中铁离子浓度的变化是 2 种过程的综合作用结果。尽管空白样品体系中铁离子的浓度变化在整个反应时间范围内中间过程存在某些波动,且其变化幅度相对于氯酚降解样品体系要小很多,但其总体都呈现先逐渐升高,然后明显下降的变化趋势。这是由于在整个反应过程中,铁的反应会产生铁离子,而铁离子参与脱氯降解或水解反应均会被消耗,在反应初始阶段,产生的铁离子多于反应掉的铁离子,铁的溶出过程占优势,溶液中铁离子浓度逐渐升高;而在反应后期,随着脱氯反应的进行和溶液 pH 升高,铁离子逐渐转化成氢氧化物沉淀,溶液中的量便逐渐减少,腐蚀产物的沉淀析出过程开始占主导,铁离子浓度又开始下降。在酸性体系中,由于铁与酸反应,使得铁离子的初始浓度水平很高。较高的酸度条件使得初始阶段纳米铁腐蚀产物的沉淀析出覆盖包裹铁表面现象受到极大抑制,纳米铁新鲜表面得以充分暴露,氯酚脱氯降解的反应速率得到极大提高,反应过程中大量铁离子在纳米铁界面上参与脱氯反应,并且随着脱氯反应的进行和溶液 pH 升高,铁离子浓度逐渐减少,并没有出现中性体系中先升高后降低的现象,而是随着反应的进行铁离子浓度呈现出明显的下降。而且还可以看出,酸性条件下相比较而言,空白样品体系中铁离子的浓度下降较为平缓,且存在一定波动。

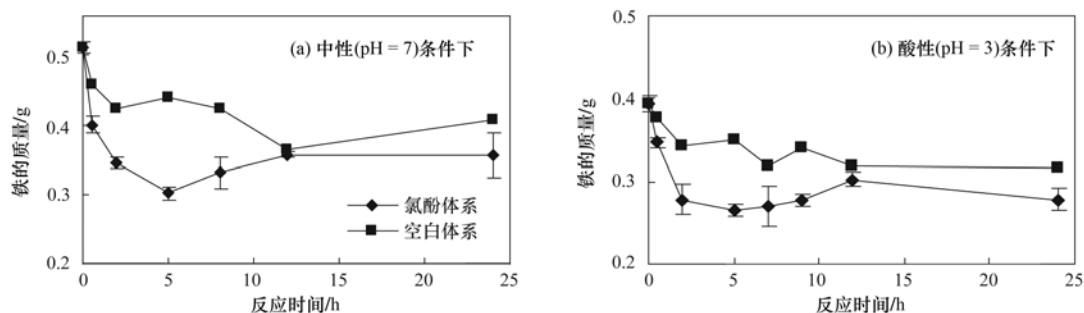


图 5 纳米铁降解氯酚反应过程中铁量的变化情况

Fig. 5 Changes of the solid mass of iron nanoparticles during the reaction process of 2,4-DCP degradation at two different initial pH conditions

通过以上对纳米铁降解氯酚反应过程中固体量和铁离子浓度变化的实验探讨,可以知道,反应过程中纳米零价铁会逐渐反应生成 Fe^{2+} ,而 Fe^{2+} 将会参与氯酚的脱氯反应过程;同时,随着溶液 pH 和氧化还原电位的变化,Fe 的形态也在 Fe^{2+} 与

$(OH)_3(s)$ 之间相互转换^[22]。当 pH 较低时,体系中 Fe^{2+} 占优势地位,会大量参与脱氯降解反应。随着反应时间的延长,体系的 pH 逐渐上升,当反应进行到 24 h 时,体系的 pH 上升到较为稳定的水平。这时, Fe^{2+} 浓度降低,一部分是由于参与了 2,4-二氯苯酚

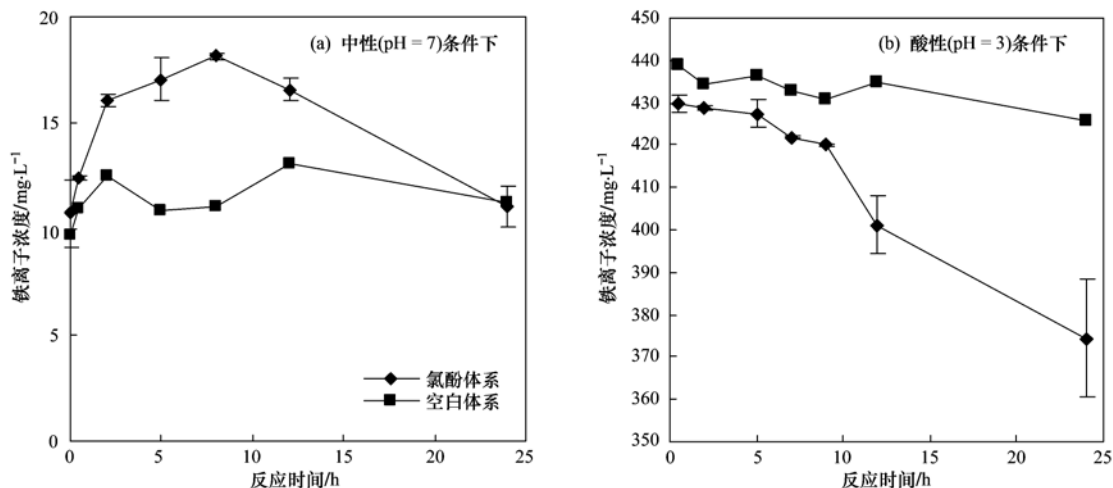


图6 纳米铁降解氯酚反应过程中铁离子浓度的变化情况

Fig. 6 Changes of Fe ions during the reaction process of 2,4-DCP degradation at two different pH conditions

的脱氯降解反应;另一部分则是由于体系中从铁离子到 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 的形态转化开始占优势的缘故.因此,纳米铁降解氯酚反应体系下参与2,4-二氯苯酚脱氯降解反应的铁量要受到反应体系 pH 的影响.当 pH 偏高时,纳米铁固体损失量较少,产生的二价铁离子浓度也较低,因而参与氯酚降解反应部分也较少,氯酚的去除速率较慢,去除率也低;调低 pH 后,铁的损失量增多,溶液中产生和参与脱氯反应的二价铁离子浓度也增加,氯酚的去除率提高.总的看来,铁反应得越多,氯酚的去除率也越多.

图7给出了在中性(pH=7)和酸性(pH=3)这2种不同 pH 条件下,纳米铁降解氯酚反应过程中氯酚去除率的变化情况比较.结合图5和6的结果可以看出,虽然 pH=3 的体系由于酸的加入纳米铁固体量损失较大,但它去除氯酚的效率也较高.在此条件下,反应 24 h 后对氯酚的去除率可达 90% 以上,其纳米铁的应用效率较中性条件下还是有所提高.因为酸性体系中由于加酸而溶出损失的二价铁,仍将有部分参与还原脱氯反应,即调节 pH 值时酸的加入对纳米零价铁体系虽然造成了一定量铁的溶出损失,但并没有产生明显的负面作用.

综上所述,纳米铁对氯酚的吸附降解反应过程可以用图8所示的过程来表示.将纳米铁颗粒投加入氯酚溶液中,纳米铁首先将氯酚吸附到表面,随后在活性点位上铁与氯酚发生脱氯反应,产生二价铁离子和苯酚等,二价铁离子接下来也将参与氯酚的脱氯反应,而其本身逐渐转化为氢氧化物覆盖在铁颗粒表面.另外,铁与水中的溶解氧反应也会逐渐发生腐蚀氧化,从而最终导致纳米铁颗粒逐渐被氧化

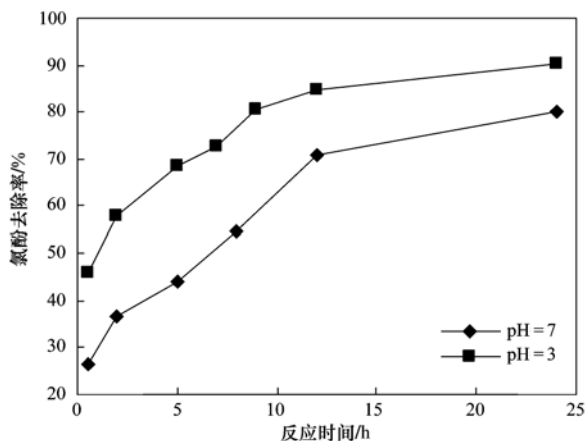
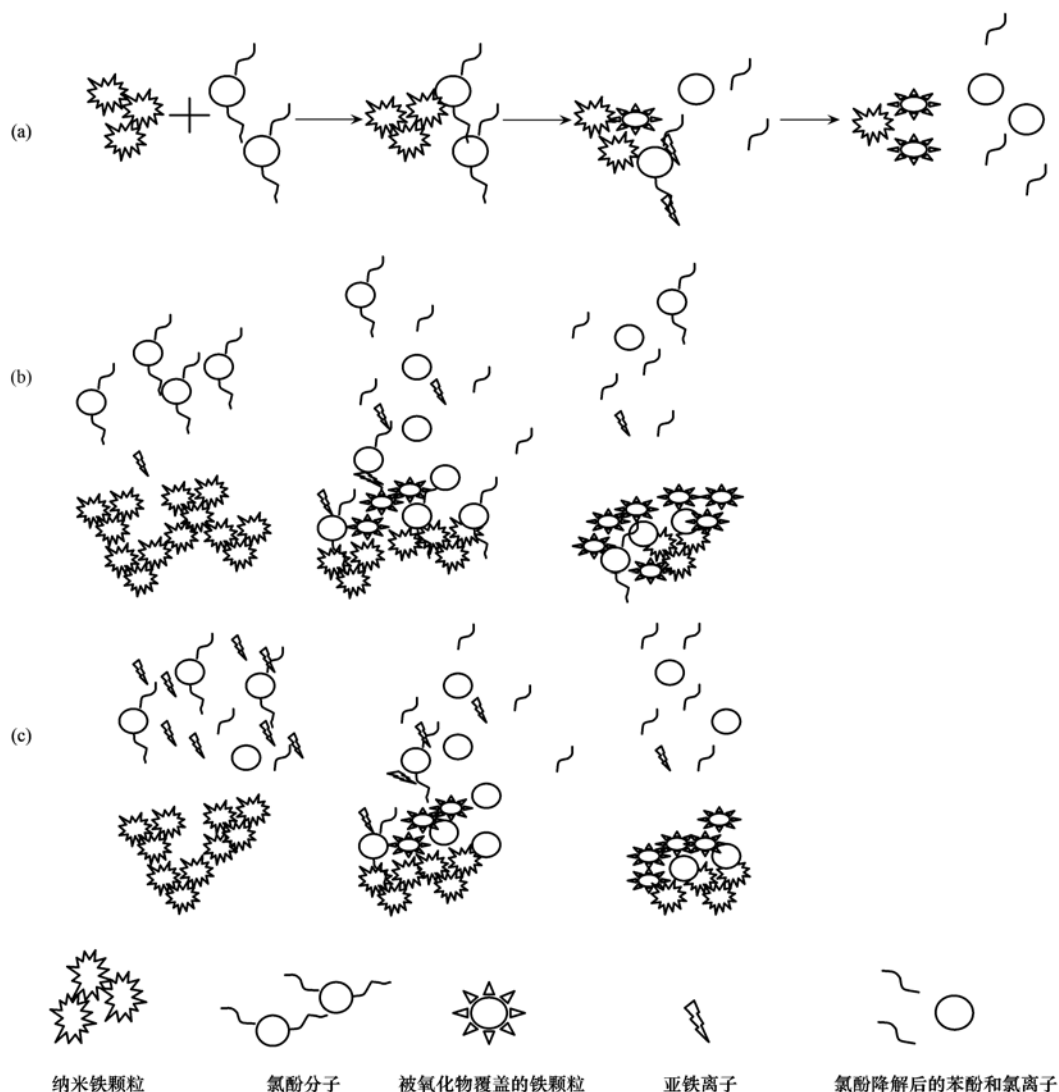


图7 2种不同初始 pH 值条件下,纳米铁降解氯酚反应过程中氯酚去除率的变化情况

Fig. 7 Comparison of 2,4-DCP removal during the reaction process at two different pH conditions

物和氢氧化物覆盖,纳米铁的活性逐渐降低,氯酚脱氯反应减慢,甚至终止降解反应过程.

图8(b)和图8(c)显示的是在中性和酸洗体系内,纳米铁及铁离子等物质浓度的变化情况.纳米铁对氯酚的降解是一个复杂的过程,其包括吸附和降解2部分之和,在纳米铁表面存在活性反应位与非活性反应位,污染物被吸附时,在活性反应位上的吸附能直接导致污染物的降解.实验中投加的铁有一部分主要在反应初期起到吸附氯酚的作用,Clark等^[23]在研究全氯乙烯(PCE)的降解时发现铁颗粒的吸附性能起到了很重要的作用.纳米铁对氯酚的吸附为脱氯反应提供了场所,使得氯酚与铁或亚铁离子更充分的接触,从而达到更好的脱氯效果.



(a) 反应进程; (b) 中性体系内物质变化; (c) 酸性体系内物质变化

图8 纳米铁吸附降解氯酚过程机制图

Fig.8 Schematic diagram for the mechanism of 2, 4-DCP adsorption and degradation by iron nanoparticles

2.4 低 pH 条件对氯酚降解反应过程中纳米铁颗粒团聚性能的影响

在纳米铁降解氯酚的反应过程中,经不同时段取样后用透射电镜观察纳米铁颗粒表面性能及其微观形貌的变化情况.图9分别给出了在中性($\text{pH} = 7$)和酸性($\text{pH} = 3$)条件下反应过程中纳米铁颗粒表面微观形貌的观测结果.可以看出,反应一开始特别是在酸性条件下纳米铁呈现为比较分散的颗粒,随着反应的进行单个纳米铁颗粒逐渐团聚成链状、环状,最后形成团状聚集体.纳米铁的团聚过程是从分散状态逐渐到链状、环状,进而继续聚集,最后发展成错综复杂的网状结构.其中,在中性偏碱性条件下(初始 $\text{pH} = 7$)反应 24 h 之后的状态呈大片的纳米

铁团聚体,视野中没有分散的小尺度颗粒.而相比较来说,酸性体系中的团聚则较少,团聚的程度和规模也较低.

纳米颗粒在介质中的分散过程,首先是纳米颗粒能被分散介质润湿,而润湿速度与介质的 pH 关系密切^[24].另外,根据胶体稳定性的 DLVO 理论,胶体质点之间存在范德华力产生的吸引作用,而质点在相互接近时又因双电层的重叠而产生静电排斥作用,胶体的稳定性取决于质点之间吸引与排斥作用的相对大小.当 Zeta 电位的绝对值很大时,颗粒表面双电层所产生的斥力大于颗粒之间的引力,这时分散体系有较好的稳定性. pH 对颗粒的 Zeta 电位有很大的影响,因此,控制分散介质的 pH,可使得颗

粒 Zeta 电位远离等电点,从而达到稳定分散的目的^[25].

相比来说,pH 较低的体系团聚比 pH 高的体系

缓解很多,比表面积及铁的表面活性也都保持得较好,从而具有更好的吸附及降解性能,可以提高氯酚的去除率.

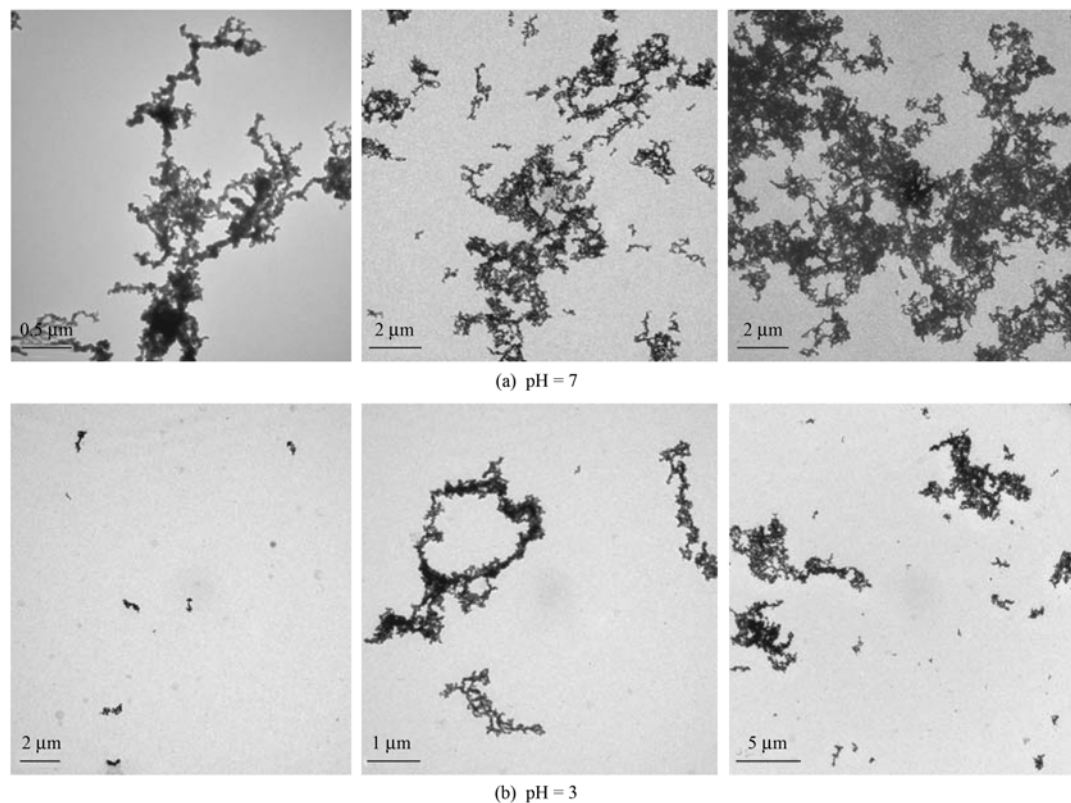


图9 不同初始 pH 条件下氯酚脱氯降解反应过程中纳米铁微观形貌及颗粒团聚状况的变化情况

Fig. 9 Morphological images and assemblies of iron nanoparticles in the reaction process

3 结论

(1) 由 TEM、SEM-EDX 观测分析结果表明,纳米铁在吸附降解2,4-二氯苯酚反应过程中由分散的单个颗粒逐渐团聚成链状、环状,直至发展成大的团簇聚集体,并且其结构逐渐由蓬松变得密实.随着反应的进行,颗粒表面逐渐被氧化,最后整个表面全部被氧化物覆盖,从而阻碍了脱氯降解反应的进一步进行.

(2) pH 值对氯酚的零价铁降解有较大影响.酸性体系条件下,纳米零价铁的氧化与团聚现象得到明显缓解,虽然这会造成一部分铁量的损失,并可能降低其在初始阶段作为吸附剂的作用,但反应产生的大量亚铁离子却参与并促进了脱氯降解反应的进行.低 pH 条件有利于提高零价铁还原降解氯酚的反应速率和去除率,并且随着反应的进行,溶液 pH 值有逐渐升高的趋势.

参考文献:

- [1] Orth W S, Gillham R W. Dechlorination of trichloroethene in aqueous solution using Fe^0 [J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(1): 66-71.
- [2] Cheng R, Wang J L, Zhang W X. Comparison of reductive dechlorination of *p*-chlorophenol using Fe^0 and nanosized Fe^0 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **144**(1-2): 334-339.
- [3] 武甲, 田秀君, 王锦, 等. 应用纳米零价铁处理模拟含 Cr(VI) 无氧地下水 [J]. 环境科学, 2010, **31**(3): 645-652.
- [4] Su C M, Puls R W. Kinetics of trichloroethene reduction by zero-valent iron and tin: pretreatment effect, apparent activation energy, and intermediate products [J]. Environmental Science and Technology, 1999, **33**(1): 163-168.
- [5] Hurdzan C M, Lanno R P. Determining exposure dose in soil: the effect of modifying factors on chlorinated benzene toxicity to earthworms [J]. Chemosphere, 2009, **76**(7): 946-951.
- [6] 方国东, 司友斌. 纳米四氧化三铁对2,4-D 的脱氯降解 [J]. 环境科学, 2010, **31**(6): 1499-1505.
- [7] Hou C F, Ge X P, Zhou Y M, et al. Characterization of

- nanoscale iron and its degradation of 2,4-dichlorophenol [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, **55**(4-5): 350-357.
- [8] 王薇, 金朝晖, 李铁龙. 包覆型纳米铁的制备及其去除三氯乙烯的研究 [J]. 中国环境科学, 2009, **29**(8): 811-815.
- [9] Schumacher T T. Identification of precipitates formed on zero-valent iron in anaerobic aqueous solutions [D]. Ontario: Department of Earth Sciences, University of Waterloo, 1995.
- [10] Song H, Elizabeth R C. Catalytic hydrodechlorination of chlorinated ethenes by nanoscale zero-valent iron [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, **78**(1-2): 53-60.
- [11] Köber R, Schlicker O, Ebert M, *et al.* Degradation of chlorinated ethylenes by Fe^0 : inhibition processes and mineral precipitation [J]. Environmental Geology, 2002, **41**(6): 644-652.
- [12] 吕国晓, 尹军, 刘蕾, 等. pH 值对零价铁还原降解模拟地下水中硝基苯的影响 [J]. 环境化学, 2009, **28**(3): 355-359.
- [13] Fan J, Guo Y H, Wang J J, *et al.* Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **166**(2-3): 904-910.
- [14] Varanasi P, Fullana A, Sidhu S. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles [J]. Chemosphere, 2007, **66**(6): 1031-1038.
- [15] Sun Y P, Li X Q, Cao J S, *et al.* Characterization of zero-valent iron nanoparticles [J]. Colloid Interface Science, 2006, **120**(1-3): 47-56.
- [16] Kamolpornwijiit W, Liang L, Moline G R, *et al.* Identification and quantification of mineral precipitation in Fe^0 filings from a column study [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(21): 5757-5765.
- [17] Kanel S R, Manning B, Charlet L, *et al.* Removal of arsenic (Ⅲ) from groundwater by nanoscale zero-valent iron [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(5): 1291-1298.
- [18] Liu Y H, Yang F L, Chen G H, *et al.* Catalytic dechlorination of chlorophenols in water by palladium/iron [J]. Water Research, 2001, **35**(8): 1887-1890.
- [19] Wei H, Tong S P, Wang H Y, *et al.* Rapid treatment of atrazine-contaminated water by nickel/Iron bimetallic system [J]. Journal of Environmental Science, 2004, **16**(6): 925-927.
- [20] Graham L J, Jovanovic G. Dechlorination of *p*-chlorophenol on a Pd/Fe catalyst in a magnetically stabilized fluidized bed; Implications for sludge and liquid remediation [J]. Chemical Engineering Science, 1999, **54**(15-16): 3085-3093.
- [21] Eykholt G R, Davenport D T. Dechlorination of the chloroacetanilide herbicides alachlor and metolachlor by iron metal [J]. Environmental Science and Technology, 1998, **32**(10): 1482-1487.
- [22] Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions [M]. New York: Oxford, 1974.
- [23] Clark C J II, Rao P S C, Annable M D. Degradation of perchloroethylene in cosolvent solutions by zero-valent iron [J]. Journal of Hazardous Materials B, 2003, **96**(1): 65-78.
- [24] 王相田, 胡黎明, 顾达, 等. 超细颗粒分散过程分析 [J]. 化学通报, 1995, (5): 13-17.
- [25] 施周, 许光眉, 张彬. 纳米颗粒的分散及其在水与废水处理中的应用 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, **4**(11): 1-5.
- [26] Sun Y P, Li X Q, Zhang W X, *et al.* A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, **308**(1-3): 60-66.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, <i>et al.</i> (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert ...	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, <i>et al.</i> (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene ...	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, <i>et al.</i> (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijiang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, <i>et al.</i> (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, <i>et al.</i> (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, <i>et al.</i> (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, <i>et al.</i> (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lü, <i>et al.</i> (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, <i>et al.</i> (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, <i>et al.</i> (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, <i>et al.</i> (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, <i>et al.</i> (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, <i>et al.</i> (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, <i>et al.</i> (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, JIN Yun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, <i>et al.</i> (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN Cao-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, <i>et al.</i> (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, <i>et al.</i> (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, <i>et al.</i> (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, <i>et al.</i> (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, <i>et al.</i> (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, <i>et al.</i> (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, <i>et al.</i> (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, <i>et al.</i> (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-mei, <i>et al.</i> (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, <i>et al.</i> (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, <i>et al.</i> (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, <i>et al.</i> (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, <i>et al.</i> (329)

《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1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 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

国内外公开发行