

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第7期

Vol.34 No.7

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

唐山市大气颗粒物 OC/EC 浓度谱分布观测研究	郭育红, 辛金元, 王跃思, 温天雪, 李杏茹, 封孝信 (2497)
北京东灵山地区主要大气污染物浓度变化特征	于阳春, 胡波, 王跃思 (2505)
奥运前期与奥运期间北京市大气细颗粒物特征比较分析	张菊, 欧阳志云, 苗鸿, 王效科, 任玉芬, 宋文质 (2512)
华东森林及高山背景区域臭氧变化特征及影响因素	苏彬彬 (2519)
北京市居家空气微生物粒径及分布特征研究	方治国, 孙平, 欧阳志云, 刘芄, 孙力, 王小勇 (2526)
民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究	海婷婷, 陈颖军, 王艳, 田崇国, 林田 (2533)
醇类汽油车醇醛酮、芳香烃和烯烃类排放的试验研究	张凡, 王建海, 王小臣, 王建昕 (2539)
微波解吸-催化燃烧净化甲苯研究	曹晓强, 张浩, 黄学敏 (2546)
生物滴滤池对 BTEX 的去除及相应细菌群落分析	李建军, 廖东奇, 许玫英, 孙国萍 (2552)
炼油厂废水处理站挥发性羰基化合物成分谱研究	周博宇, 刘旺, 王伯光, 周咪, 黄青, 周磊 (2560)
春季东、黄海溶解甲烷的分布和海气交换通量	曹兴朋, 张桂玲, 马啸, 张国玲, 刘素美 (2565)
千岛湖湖泊区水体季节性分层特征研究	董春颖, 虞左明, 吴志旭, 吴春金 (2574)
新安江流域土地利用结构对水质的影响	曹芳芳, 李雪, 王东, 赵越, 王玉秋 (2582)
长江中下游草型湖泊浮游植物群落及其与环境因子的典范对应分析	孟睿, 何连生, 过龙根, 席北斗, 李中强, 舒俭民, 刁晓君, 李必才 (2588)
河口盐度梯度下溶解态核酸的微生物可利用性	杨青青, 李朋辉, 黄清辉 (2597)
水藻暴发的影响因素定量化研究初步	张卓, 宋志尧, 黄昌春, 俞肇元 (2603)
深水型水库藻类功能组时空演替及生境变化的影响	卢金锁, 胡亚潘 (2611)
结合水体光学分类反演太湖总悬浮物浓度	周晓宇, 孙德勇, 李云梅, 李俊生, 龚绍琦 (2618)
Subwet 模型在人工湿地设计中的应用	李慧峰, 黄津辉, 林超 (2628)
白洋淀荷茎叶提取液对铜绿微囊藻及四尾栅藻化感效应	何连生, 孟繁丽, 刁晓君, 李一葳, 孟睿, 席北斗, 舒俭民 (2637)
苦草 (<i>Vallisneria spiralis</i>) 对城市缓流河道黑臭底泥理化性质的影响	许宽, 刘波, 王国祥, 马久远, 曹勋, 周峰 (2642)
铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究	汤洁, 王卓行, 徐新华 (2650)
铁铜催化剂非均相 Fenton 降解苯酚及机制研究	杨岳主, 李玉平, 杨道武, 段锋, 曹宏斌 (2658)
不同形态无机氮对水中微量药物安替比林光降解效能影响	赵倩, 陈超, 封莉, 张立秋 (2665)
邻苯二甲酸二甲酯的紫外光-H ₂ O ₂ 降解机制研究	刘青, 陈成, 陈泓哲, 杨绍贵, 何欢, 孙成 (2670)
二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd ²⁺ 离子的吸附研究	张萌, 杨亚提, 秦睿, 王力, 张增强, 李忠宏, 李荣华, 孟昭福 (2677)
酸化蛭石的表面有机修饰及其对疏水性微污染物的吸附	蒋争明, 于旭彪, 胡芸, 任源, 李雪辉, 韦朝海 (2686)
基于废陶瓷的多孔陶瓷研制及其对 Ni ²⁺ 的吸附性能	张永利, 王承智, 史册, 尚玲玲, 马瑞, 董婉莉 (2694)
树皮支持的厌氧生物法去除地下水中的高氯酸盐	王蕊, 刘菲, 陈楠, 陈鸿汉 (2704)
Cr(VI) 污染地下水修复的 PRB 填料实验研究	朱文会, 董良飞, 王兴润, 翟亚丽 (2711)
化学沉淀法去除稀土湿法冶炼废水中钙与高浓度氨氮研究	王浩, 成官文, 宋晓薇, 徐子涵, 蒙金结, 董传强 (2718)
镍铁尾矿硫酸浸出动力学研究	陈安安, 周少奇, 黄鹏飞 (2729)
HRT 对 A ² O 工艺中典型多环麝香迁移转化的影响	刘鹏程, 黄满红, 陈东辉, 陈亮 (2735)
发酵液作为 EBPR 碳源的动力学模拟	张超, 陈银广 (2741)
强化污泥利用水解反应器改善碳源与污泥减量作用研究	熊娅, 王强, 宋英豪, 朱民, 林秀军 (2748)
污泥胞外聚合物的提取方法及其对污泥脱水性能的影响	周俊, 周立祥, 黄焕忠 (2752)
不同粒径铁铝泥对砷(Ⅲ)的吸附效果	林璐, 胥嘉瑞, 吴昊, 王昌辉, 裴元生 (2758)
我国畜禽粪便污染的区域差异与发展趋势分析	仇焕广, 廖绍攀, 井月, 栾江 (2766)
浙北平原富硒土壤资源区硒来源的定量分离	徐明星, 潘卫丰, 岑静, 马学文 (2775)
三江平原土地利用方式变化对土壤锰形态影响	张仲胜, 吕宪国, 宋晓林 (2782)
吉林前郭水田土壤有机碳垂直分布规律和储量研究	汤洁, 张雯辉, 李昭阳, 张楠, 胡猛 (2788)
关中地区农田土壤有机碳固存速率及影响因素: 以陕西武功县为例	张晓伟, 许明祥 (2793)
三峡库区不同林草措施土壤活性有机碳及抗蚀性研究	黄茹, 黄林, 何丙辉, 周立江, 于传, 王峰 (2800)
土壤自养微生物同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: ¹⁴ C 连续标记法	史然, 陈晓娟, 吴小红, 简燕, 袁红朝, 葛体达, 隋方功, 童成立, 吴金水 (2809)
西南丘陵区保护性耕作下小麦农田土壤呼吸及影响因素分析	张赛, 张晓雨, 王龙昌, 罗海秀, 周航飞, 马仲炼, 张翠微 (2815)
丹江口水库迁建区土壤有机氯农药的分布特征及风险评价	李子成, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 赵艳民, 时瑶 (2821)
农药企业场地苯系物污染风险及调控对策	庞博, 王铁宇, 杜立宇, 谭冰, 朱朝云, 吕永龙 (2829)
水分管理对硫铁镉在水稻根区变化规律及其在水稻中积累的影响	张雪霞, 张晓霞, 郑煜基, 王荣萍, 陈能场, 卢普相 (2837)
硝酸盐对沉积物中有机物氧化减量及微生物群落结构的影响	刘近, 邓代永, 孙国萍, 刘永定, 许玫英 (2847)
零价铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的促进作用	周庆, 陈杏娟, 郭俊, 孙国萍, 许玫英 (2855)
2 株好氧反硝化菌的筛选及其强化贫营养生物膜脱氮效果	全向春, 岑艳, 钱殷 (2862)
反硝化聚磷菌快速富集、培养及其荧光原位杂交技术鉴别	刘立, 汤兵, 黄绍松, 付丰连, 张启泰, 黎健彬, 罗建中 (2869)
1 株反硝化除磷菌的鉴定及其反硝化功能基因研究	张倩, 王弘宇, 桑穗姣, 李孟, 杨开, 马放 (2876)
1 株高效 BBP 降解菌的分离与特性研究	陈湖星, 杨雪, 张凯, 钟秋, 郭佳, 王攀, 熊丽, 刘德立 (2882)
微生物-化学水解联合作用下烟嘧磺隆的降解	张小林, 李咏梅, 袁志文 (2889)
扑草净降解菌的分离、筛选与鉴定及降解特性初步研究	周际海, 孙向武, 胡锋, 李辉信 (2894)
固定化 <i>Lysinibacillus cresolovorans</i> 的 PVA-SA-PHB-AC 复合载体制备及间甲酚的降解	李婷, 任源, 韦朝海 (2899)
生物破乳菌 <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 表面活性物质提取与其破乳特性分析	黄翔峰, 张树聪, 彭开彰, 陆丽君, 刘佳 (2906)
A ² O 工艺活性污泥中可培养丝状细菌的多样性	高莎, 金德才, 赵志瑞, 齐嵘, 彭霞薇, 白志辉 (2912)
生活垃圾堆肥渗滤液污染物组成与演化规律研究	李丹, 何小松, 席北斗, 魏自民, 潘红卫, 赵国鹏, 崔东宇 (2918)
专辑征稿通知 (2551) 《环境科学》征稿简则 (2685) 《环境科学》征订启事 (2868) 信息 (2875)	

铁屑-微生物协同还原去除水体中Cr(VI) 研究

汤洁, 王卓行, 徐新华*

(浙江大学环境工程系, 杭州 310058)

摘要: 考察了铁屑和微生物对受污染水体中Cr(VI) 的还原去除能力以及Cr(VI) 去除效率的影响因素, 分析了反应后铁屑表面的组成以及Cr(VI) 还原产物的形态特征. 结果表明, 铁屑-微生物协同处理对水体Cr(VI) 的去除具有促进作用, 在 18 h 内Cr(VI) 去除率就可达到 100%. 在 25 ~ 42℃ 范围内, 温度升高有利于Cr(VI) 的去除; Cr(VI) 还原去除的最适宜初始 pH 为 5.8. Cr(VI) 去除效率随着铁屑投加量和微生物接种量的增大而增大, 随着Cr(VI) 初始浓度的增大而减小. Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 离子对Cr(VI) 的还原去除都有一定的抑制作用, 其中 Mn^{2+} 的影响最小, Ni^{2+} 的抑制作用最为明显. XPS 分析结果显示, 铁屑表面吸附和沉积了 Cr 元素, 且有Cr(III) 和Cr(VI) 两种价态; Cr $2p_{3/2}$ 轨道处的出峰由Cr(III) 在(576.8 ± 0.1) eV 处的峰和Cr(VI) 在(578.1 ± 0.1) eV 处的峰叠加而成, 还原产物Cr(III) 极有可能以 Cr(OH)₃ 以及铁铬氧化水合物 [Fe_xCr_{1-x}(OH)₃] 形式存在.

关键词: 铁屑; 微生物; Cr(VI); 影响因素; XPS

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)07-2650-08

Removal of Cr(VI) by Iron Filings with Microorganisms to Recover Iron Reactivity

TANG Jie, WANG Zhuo-xing, XU Xin-hua

(Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: The reduction of Cr(VI) by iron filings and microorganisms was carried out during our investigation. Effects of factors (e. g. temperature, initial pH, iron filings loadings, inoculum size, initial concentration of Cr(VI) and other ions) on Cr(VI) reduction were studied, and the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was applied to explore elements composition on the surface of iron filings. Experimental results revealed a promotion of Cr(VI) reduction by iron filings with the presence of microorganisms, and the Cr(VI) removal was complete within 18 h. Results showed the Cr(VI) reduction preferred a higher temperature within the range of 25-42℃ and the optimum initial pH was supposed to be 5.8. The efficiency of Cr(VI) reduction was increased with increasing amounts of iron filings and microorganisms, and was decreased with the increasing initial concentration of Cr(VI). Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} and Ni^{2+} ions could cause varying degrees of inhibition of Cr(VI) reduction, and among these ions, the effect of Mn^{2+} was the smallest and that of Ni^{2+} was the highest. Characterizations with XPS indicated the deposition of Cr element on iron filings surface in forms of Cr(III) and Cr(VI), as the Cr $2p_{3/2}$ region could be decomposed into two peaks at (576.8 ± 0.1) eV and (578.1 ± 0.1) eV. Furthermore, Cr(III) was most likely to be in the form of Cr(OH)₃ or Fe_xCr_{1-x}(OH)₃.

Key words: iron filings; microorganism; Cr(VI); influencing factors; XPS

铬是冶金、电镀、印染、陶瓷、木材防腐及皮革制造等行业的重要原料, 在工业生产中得到了广泛的应用. 与此同时, 大量含Cr(VI) 废水排入生态环境, 成为土壤、地下水及地表水中最常见的污染物之一. 铬的毒性与价态有关, 且不同价态的化合物之间可以相互转化. 水体中铬主要以Cr(VI) 和Cr(III) 两种形式存在. Cr(VI) 具有很强的迁移性和毒性^[1], 可诱发癌症, 具有潜在的致畸和致突变作用. 相对来说, Cr(III) 性质稳定, 易生成氢氧化物沉淀, 是人体重要的微量营养元素^[2], 对人体的毒性比Cr(VI) 小 100 倍^[3]. 因此, 将Cr(VI) 还原为低毒性的Cr(III), 并利用其不易溶解的性质从水体中沉淀去除, 成为水体Cr(VI) 污染治理的重要选择.

目前国内外处理水体中Cr(VI) 的研究主要集

中在吸附法、铁还原法、电化学处理法及微生物法. Singha 等^[4]对 6 种生物吸附剂去除Cr(VI) 的动力学、吸附平衡和热力学等进行了研究; 李克斌等^[5]利用荞麦皮对水体中Cr(VI) 进行吸附, 研究其吸附特性和机制. Liu 等^[6]利用铁还原菌驱动的生物电池还原去除水体中Cr(VI), 得到了较好的Cr(VI) 去除效果. 零价铁(Fe⁰) 具有反应速度快、高还原势以及廉价等特点, 自 Gillham 等^[7]提出将铁屑用于地下水的原位修复以来, Fe⁰ 还原修复污

收稿日期: 2012-10-06; 修订日期: 2012-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(21277119); 浙江省科技计划项目(2012C23061)

作者简介: 汤洁(1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理, E-mail: 21014004@zju.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xuxinhua@zju.edu.cn

染物便得到了广泛的研究和应用. 近年来,许多研究人员对 Fe^0 还原去除Cr(VI)的机制、动力学及影响因素等进行了深入研究^[8~10],发现 Fe^0 对水体中的Cr(VI)具有还原去除能力. Mitra等^[11]对 Fe^0 还原去除Cr(VI)的动力学进行了研究,并建立了Cr(VI)去除速率模型. 然而单独用 Fe^0 还原去除水体中Cr(VI)时,往往由于 Fe^0 表面的钝化作用,即 Fe^0 颗粒表面的反应点位随着沉淀物的沉积而逐渐减少,而使Cr(VI)的去除效率逐渐降低, Fe^0 不能充分利用. Oh等^[12]研究发现二氧化硅对 Fe^0 去除水体中Cr(VI)起到促进作用,他们认为二氧化硅消耗了 Fe^0 -Cr(VI)的反应产物,从而减缓了 Fe^0 表面的钝化作用.

自然界中许多微生物,如 *Goebacter* 和 *Shewanella* 都被证实具有将 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ 的能力^[13]. Mohatt等^[14]曾利用铁还原菌还原 $\text{Fe}(\text{III})$ 生成的 $\text{Fe}(\text{II})$,来修复土壤中磺胺甲基异噁唑(SMX)污染. 另一方面,许多微生物对高浓度的Cr(VI)表现出很强的耐受能力,并能直接将Cr(VI)还原成Cr(III)^[15]. Dogan等^[16]研究了 *Pseudomonas* 对Cr(VI)的还原去除,发现胞外分泌物对Cr(VI)的还原起到主要作用. *Escherichia coli* 是常见的肠道细菌,具有还原 $\text{Fe}(\text{III})$ 和Cr(VI)的能力,且其对 $\text{Fe}(\text{III})$ 的还原能力大于其对Cr(VI)的还原^[17]. Guo等^[18]研究在蒽醌磺酸盐(anthraquinone-2-sulfonate)存在下 *Escherichia coli* 对Cr(VI)的还原作用,得到了很好的Cr(VI)去除效率.

铁屑具有廉价易得,且可进行废物利用的特点,因此本研究采用铁屑作为 Fe^0 还原去除水体中Cr(VI). 同时为了更有效地利用铁屑,保持较高的Cr(VI)去除效率,作者在铁屑-Cr(VI)体系中加入肠埃希氏菌(*Escherichia coli*),主要研究铁屑-微生物-Cr(VI)体系对Cr(VI)的还原去除能力.

1 材料与方法

1.1 铁屑的预处理

铁屑原料来自浙江大学机械厂车床废料. 称取一定量颗粒大小接近且 >10 目的铁屑,用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀硫酸浸泡后,用丙酮洗涤3次,以去除铁屑表面的氧化层、油污、可能吸附的有机物及其他杂质. 最后用去离子水洗涤至中性,备用.

1.2 微生物的培养

实验菌种取自浙江大学环境工程研究所李伟教授研究团队分离纯化的肠埃希氏菌(*Escherichia coli*

FR-2)^[19]. 经驯化、富集后,取恒温摇床中在 32°C 、 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下厌氧培养2 d的细菌, $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心10 min后,配成一定浓度的菌悬液待用.

基础培养基($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)组成:葡萄糖1000, KH_2PO_4 120, Na_2SO_3 28, $\text{MgCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ 40, NaHCO_3 2160, NH_4Cl 400. 微量元素($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 125倍浓度)组成: $\text{CoCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ 879, $\text{MnCl}_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$ 1980, $\text{CuSO}_4\cdot5\text{H}_2\text{O}$ 500, $\text{NaMoO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$ 440, $\text{NiCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ 380, H_3BO_3 28, ZnCl_2 200, CaCl_2 2000. 微生物培养液由基础培养基、微量元素以及 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}(\text{III})$ (以 FeCl_3 形式)和 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cr}(\text{VI})$ (以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 形式)组成,并调节pH至5.8左右. 实验所用试剂均为分析纯,采购自阿拉丁试剂(中国)有限公司和国药化学试剂有限公司.

1.3 铁屑-微生物协同还原Cr(VI)实验

配制由基础培养基、微量元素和 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cr}(\text{VI})$ 组成的微生物培养液,调节pH后加入到250 mL培养瓶中. 通 N_2 驱氧,并在 N_2 保护下加入经预处理后的铁屑,接种一定量微生物. 最后用橡胶塞密封,放入恒温摇床中在 32°C 、 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下培养. 每隔一定时间用注射器通入一定量 N_2 后,从培养瓶中取出等量样品. 经 $8000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心5 min后,所得上清液用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,留待分析.

实验主要考察温度(25、32、37、42、 47°C)、pH(4.8、5.8、6.8、7.8)、铁形态(可溶性三价铁、铁粉、铁屑)、铁投加量(0、1、2、3、 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、微生物量(0.025、0.05、0.1、 $0.15\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)、Cr(VI)初始浓度(10、20、30、40、 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)以及其他离子(Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+})对Cr(VI)还原效率的影响. 每组实验不同条件值均使用同一批微生物同时进行实验,以确保比较的可靠性.

1.4 分析测试方法

Cr(VI)采用二苯碳酰二肼分光光度法,于540 nm波长下用上海棱光技术有限公司出产的Spectrumlab 23A可见分光光度计测定吸光度. 采用原子吸收法测定样品中总Cr含量,原子吸收分光光度计型号为AA-6300(日本Shimadzu公司). Cr(III)含量通过计算,扣除总Cr中Cr(VI)含量得到.

测定Fe含量的样品不经过离心、过滤,取样后直接测定. $\text{Fe}(\text{II})$ 含量采用邻菲罗啉分光光度法测

定,测定波长为 510nm,仪器使用上海棱光技术有限公司出产的 Spectrumlab 23A 可见分光光度计. 用 10% 盐酸羟胺将样品中 Fe(III) 还原为 Fe(II) 后,用同法测定总 Fe 含量.

微生物采用干重法定量,即将一定体积的菌悬液用电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9053A,上海一恒科技有限公司)烘干至恒重,称量计算微生物接种量. SEM 分析用英国 Leica Cambridge 公司出产的 S440 型扫描电子显微镜完成. pH 值使用梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产的 pH 计(SG2)测定.

对反应后的铁屑进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析,测定其表面组成. XPS 采用 VG ESCALAB MARK II 光电子能谱仪(ESCALAB,英国 VG 公司)测定,以 $\text{Mg K}\alpha$ 作为射线源.

所有实验组均设置 3 个平行实验,且取其数据的平均值 $\pm$ 标准偏差作为实验结果.

2 结果与讨论

2.1 铁屑-微生物协同还原去除六价铬

本研究所用微生物是以 *Escherichia coli* FR-2 为主要组成的混合细菌,对驯化后微生物进行扫描电镜测试,结果见图 1. 在放大 4 680 倍的扫描电镜下,微生物形态以杆状为主,另有一小部分的球状细菌.

铁屑-微生物协同还原去除 Cr(VI) 的实验在 32°C 、 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温摇床中进行,初始 pH 值调节至 5.8,设置未投加铁屑和微生物的实验组作为空白,结果见图 2. 对比空白实验组结果可知,铁屑和微生物均可单独还原去除溶液中 Cr(VI) ; 其中微生物在 18 h 内可还原去除约 60% 的 Cr(VI) ,30 h 内 Cr(VI) 去除率达到 77%; 而铁屑在 9 h 内使 Cr(VI) 去除率达到约 22% 后, Cr(VI) 去除率便逐步趋于平稳,30 h 后仍只有 28%. 分析认为铁屑还原去除 Cr(VI) 是发生在铁屑表面的氧化还原反应,铁屑表层 Fe^0 与水相反应被氧化成 Fe(II) ,当水相中 Cr(VI) 接触到铁屑表面并被吸附时,便立即与 Fe(II) 发生反应被还原,因此投加铁屑的实验组在反应初始阶段就得到了较好的 Cr(VI) 去除率,如图 2 所示. Cr(VI) 在铁屑表面被还原后,生成氢氧化铬 $[\text{Cr(OH)}_3]$ 沉淀或铁铬氧化水合共沉淀物 $[\text{Fe}_x\text{Cr}_{(1-x)}(\text{OH})_3]$,沉积于铁屑表面,阻碍了铁屑与水相的接触以及水相中剩余 Cr(VI) 的还原. 因此随着反应的进行, Cr(VI) 的去除效率便趋于稳定,不再增大.

相对来说,同时投加铁屑和微生物的实验组, Cr(VI) 还原去除最快,在 18 h 内 Cr(VI) 去除率就可达到 100%. 另外对只投加铁屑或微生物的实验组结果对应各取样时间进行加法计算,所得结果见图 2 中的“投加微生物 + 投加铁屑”曲线,从中可知,同时投加微生物和铁屑对 Cr(VI) 的去除效率高于单独投加微生物或铁屑后 Cr(VI) 去除效率的叠加. 实验结果表明铁屑和微生物在还原去除 Cr(VI) 时具有促进作用,能够更有效的去除水体中 Cr(VI) .

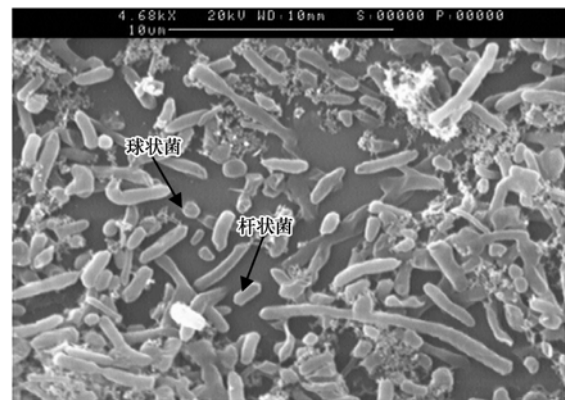
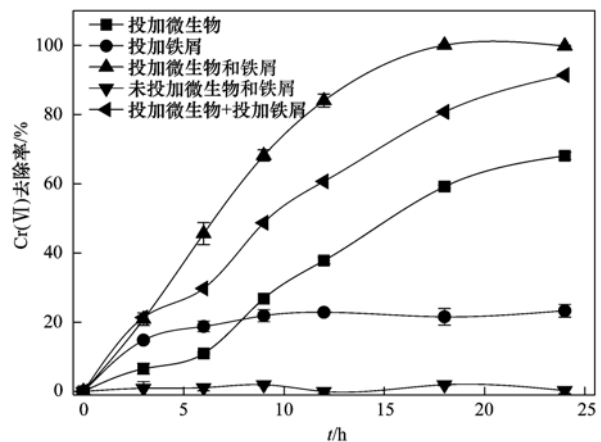


图 1 扫描电镜(SEM)下微生物形态特征

Fig. 1 SEM image of the bacteria



$\rho_{\text{Cr(VI)}}: 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH: 5.8; 温度: 32°C ; W: $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$

图 2 铁屑-微生物对 Cr(VI) 的还原去除作用

Fig. 2 Results of Cr(VI) removal by iron filings and microorganisms

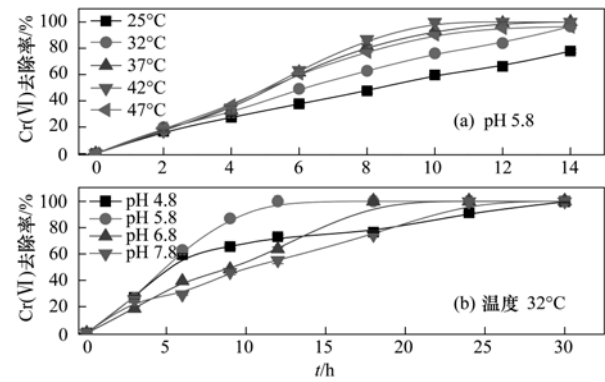
2.2 温度和 pH 对 Cr(VI) 还原的影响

微生物的生长和活动受温度和 pH 影响较大,不同微生物最适宜的温度和 pH 各有不同. 而以往研究表明^[20-22], pH 的降低有利于铁对 Cr(VI) 的还原去除. 因此,温度和 pH 都将在一定程度上影响铁屑-微生物对 Cr(VI) 的还原去除.

图 3 所示为不同温度和初始 pH 对 Cr(VI) 去除率的影响. 从图 3(a) 可以看出,在一定范围内,温

度的升高有利于Cr(VI)的去除. 温度为32℃和37℃时,Cr(VI)去除率在14 h内均可达到96%以上;温度为42℃时,Cr(VI)在10 h内便可去除完全. 但当温度升高至47℃时,Cr(VI)去除效率较37℃和42℃均有所下降,温度过高不利于Cr(VI)的还原去除. 在4 h以内,Cr(VI)去除率受温度影响并不明显,分析认为在反应初始4 h内,Cr(VI)的去除主要是铁屑对其具有还原作用,且温度对铁屑还原六价铬影响甚微,而微生物尚处于适应调整阶段,未能起到很好的还原作用.

从图3(b)可以看出,铁屑-微生物还原去除Cr(VI)的最佳pH为5.8. pH值为5.8时,Cr(VI)在12 h内即可去除完全;而pH为4.8、6.8、7.8时,Cr(VI)完全去除时间分别需要30、18、24 h. 表1是不同初始pH条件下,Cr(VI)完全去除后溶液的pH值. 结果表明在微生物的调节作用下,各实验组的pH值均在向5.4靠拢. 由此可以推测,微生物生长和活动的最适宜pH值为5.4. 以下实验结果均在温度32℃、pH 5.8条件下得到.



$\rho_{\text{Fe}0}: 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}; \rho_{\text{cell}}: 0.1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1};$
 $\rho_{\text{Cr(VI)}}: 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}; W: 150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$
图3 温度和pH对Cr(VI)去除效率的影响
Fig. 3 Effects of different temperatures and initial pH on Cr(VI) removal

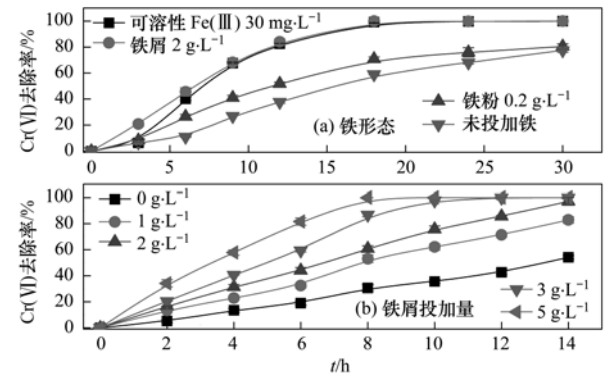
表1 Cr(VI)去除前后溶液pH值变化情况

Table 1 Changes of pH values before and after Cr(VI) reduction				
序号	1	2	3	4
初始pH	4.8	5.8	6.8	7.8
终止pH	5.35	5.48	6.39	6.50

2.3 铁形态及铁屑投加量对Cr(VI)还原的影响
在保持其他条件一致的情况下,分别投加30 mg·L⁻¹ Fe(III)(以FeCl₃形式)、2 g·L⁻¹铁屑和0.2 g·L⁻¹铁粉,并以未投加任何形态铁作为对比,检验

不同形态铁对Cr(VI)的还原去除能力,结果见图4(a). 从中可知,铁的投加均能促进Cr(VI)的还原,且以溶解态Fe(III)和铁屑的促进作用最为明显,在18 h内便可将Cr(VI)去除完全. 投加铁粉的实验组对Cr(VI)的还原去除能力较差,30 h后Cr(VI)去除率才达到80%,与对比实验组77%的Cr(VI)去除率相差不大. 因此,相比于铁粉,溶解态Fe(III)和铁屑对Cr(VI)具有较好的还原去除作用.

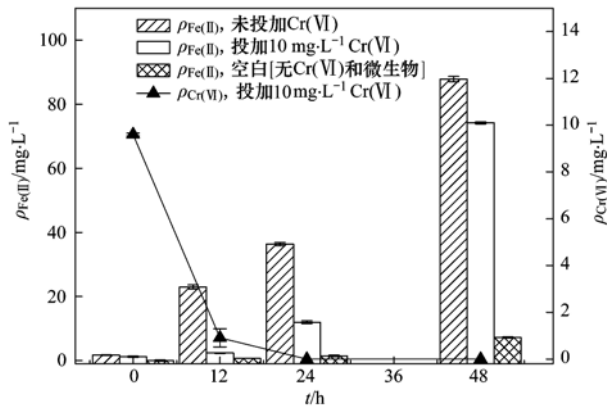
图4(b)所示为不同铁屑投加量对Cr(VI)去除率的影响,Cr(VI)的还原去除效率随着铁屑投加量的增加而增大. 铁屑还原去除Cr(VI)是发生在铁屑表面的氧化还原反应,铁屑投加量的增加直接增大了铁屑表面积,有利于Cr(VI)的还原去除. 随着反应进行,铁屑表面反应点位逐渐减少,铁屑钝化作用越来越明显,但同时微生物的生长和活动逐渐频繁,逐渐将Fe(III)还原成Fe(II)并再次与水相中Cr(VI)反应,参与Cr(VI)的还原去除. 图5所示为溶液中Fe(II)含量随时间的变化情况,在未投加Cr(VI)的实验组中,Fe(II)含量随时间逐渐增加;而投加Cr(VI)的实验组中,当溶液中存在Cr(VI)时,未能检测出Fe(II),当溶液中Cr(VI)含量低于检测限时,Fe(II)含量逐渐增加. 对比只投加铁屑的空白实验组,可以证实,微生物将Fe(III)还原为Fe(II)并释放至溶液中,以及Fe(II)对Cr(VI)的还原去除.



$\rho_{\text{cell}}: 0.1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}; \rho_{\text{Cr(VI)}}: 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}; \text{pH}: 5.8;$
温度: 32℃; W: 150 r·min⁻¹

图4 铁形态和铁屑投加量对Cr(VI)去除效率的影响
Fig. 4 Comparison of Cr(VI) removal by different iron forms and iron filings loadings

2.4 微生物量对Cr(VI)还原的影响
微生物接种量的测定采用干重法,即将一定体积的菌悬液烘干至恒重,称量计算微生物接种量. 图6所示为不同微生物接种量对Cr(VI)还原去除

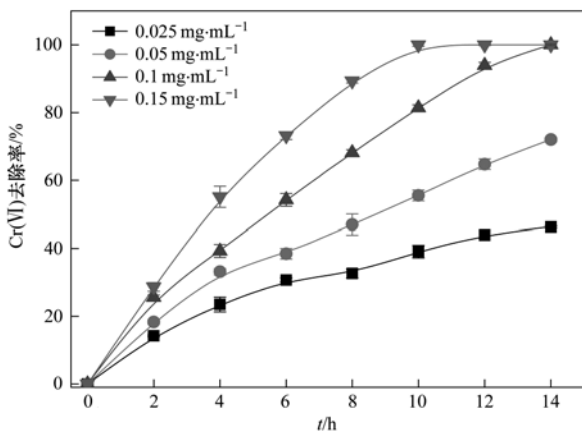


$\rho_{Fe(II)}: 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\rho_{cell}: 0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; pH: 5.8;
温度: 32°C ; $W: 150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

图5 溶液Fe(II)含量变化情况

Fig. 5 Changes of Fe(II) concentrations over time under different conditions

效率的影响,从中可知,Cr(VI)去除率随着微生物接种量的增加而逐渐增大.当微生物接种量为 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,Cr(VI)在10 h内便可去除完全;此时微生物接种量为 0.1 、 0.05 、 $0.025 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的实验组,Cr(VI)去除率分别达到81%、55%、39%.在14 h内,微生物接种量为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,Cr(VI)去除率达100%;而接种量为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.025 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的实验组,Cr(VI)去除率分别为72%和46%.实验结果表明微生物接种量增加有利于Cr(VI)的还原去除,微生物接种量越大,Cr(VI)去除效率越大.但另一方面,Cr(VI)去除率的增量未能达到微生物接种量增量所对应的Cr(VI)去除效果,也就是说,随着微生物接种量增加,单位微生物接种量对Cr(VI)去除率的贡献却呈减小趋势.



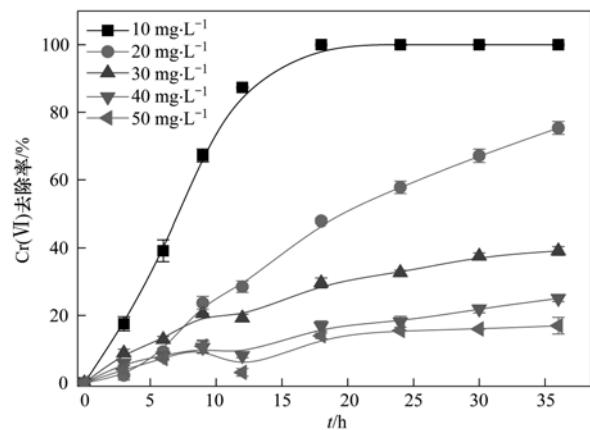
$\rho_{Fe(II)}: 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\rho_{Cr(VI)}: 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; pH: 5.8;
温度: 32°C ; $W: 150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

图6 微生物接种量对Cr(VI)去除效率的影响

Fig. 6 Effects of different inoculum sizes on Cr(VI) removal

2.5 Cr(VI)初始浓度对其还原的影响

不同的Cr(VI)初始浓度,在改变Cr(VI)在溶液中含量的同时,也对微生物的生长活动产生不同的影响,并最终表现为对Cr(VI)去除率的影响.实验考察Cr(VI)初始浓度为 $10 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Cr(VI)去除率随时间变化的情况,结果见图7. Cr(VI)去除效率随着Cr(VI)初始浓度的增大而显著减小;当Cr(VI)初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Cr(VI)去除率在12 h内达到87%,在18 h内Cr(VI)去除完全;当Cr(VI)初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,18 h内Cr(VI)去除率只达到48%,Cr(VI)完全去除则需要72 h;而当Cr(VI)初始浓度为 30 、 40 、 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,18 h内和72 h内Cr(VI)去除率分别只有30%、17%、14%和52%、31%、24%,且Cr(VI)去除率增加缓慢.结果表明,Cr(VI)初始浓度对Cr(VI)去除率的影响较大,Cr(VI)初始浓度在 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下时Cr(VI)去除率随时间增加较快并最终可达到100%,而Cr(VI)初始浓度在 $30 \sim 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时Cr(VI)去除缓慢.从Cr(VI)去除量的绝对值来说,随着Cr(VI)初始浓度的增加,相同时间内Cr(VI)的去除量逐渐减少.分析认为,随着Cr(VI)初始浓度增加,微生物受较高浓度毒性影响而减弱了还原能力.



$\rho_{Fe(II)}: 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $\rho_{cell}: 0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; pH: 5.8;
温度: 32°C ; $W: 150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

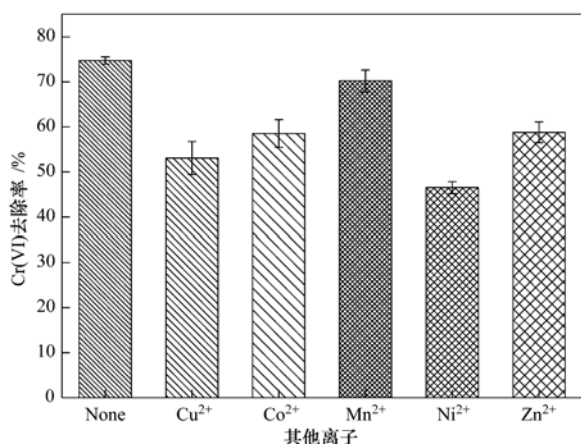
图7 Cr(VI)初始浓度对其去除效率的影响

Fig. 7 Effects of different initial Cr(VI) concentrations on Cr(VI) removal

2.6 其他离子的影响

水体中其他离子的存在往往会对Cr(VI)的还原去除产生影响,实验考察几种常见重金属二价阳离子存在情况下Cr(VI)的还原去除效率.在保持其他条件相同的情况下,分别在微生物培养液中加入

0.1 mmol·L⁻¹的Cu²⁺、Co²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺, 10 h内各实验组Cr(VI)去除率见图8。结果显示, 添加了Cu²⁺、Co²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺的实验组, 在10 h内Cr(VI)去除率分别为53%、58%、70%、47%、59%; 而未添加其他离子的实验组, Cr(VI)去除率达到75%。也就是说, 添加的其他重金属离子对Cr(VI)的还原去除均有一定的抑制作用, 且影响从小到大分别为Mn²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺。He等^[23]研究了上述离子对*Ochrobactrum* sp. 还原去除Cr(VI)的影响, 发现Cu²⁺、Co²⁺、Mn²⁺具有微弱的促进作用, 而Zn²⁺、Ni²⁺具有抑制作用。Liu等^[24]的研究显示*Escherichia coli*间接还原Cr(VI)的效率在Cu²⁺、Ni²⁺和Co²⁺的存在下受到一定程度的抑制, 与本文结果一致。分析认为He等^[23]的研究中, 某些重金属离子的促进作用是由于增强了与Cr(VI)还原相关的蛋白质的活性, 或者参与了还原酶或电子传递物质的合成, 从而促进了微生物直接还原Cr(VI)的酶促反应过程。本研究与Liu等^[24]的实验条件和结果较为相似, Cr(VI)的还原去除以微生物的间接还原为主, 添加的重金属离子对Cr(VI)的间接还原去除过程产生了不利影响。



$\rho_{\text{Fe}0}$: 2 g·L⁻¹; ρ_{cell} : 0.1 mg·mL⁻¹; $\rho_{\text{Cr(VI)}}$: 10 mg·L⁻¹;

pH: 5.8; 温度: 32℃; W: 150 r·min⁻¹

图8 其他离子对Cr(VI)去除效率的影响

Fig. 8 Effects of other ions on Cr(VI) removal

3 Cr(VI)还原产物形态分析

为了验证Cr(VI)还原产物在铁屑表面的沉积, 分析铁屑表面Fe和Cr的形态特征, 本研究采用VG ESCALAB MARK II光电子能谱仪对反应后铁屑进行XPS分析, 结果见图9。图9(a)在结合能576~579 eV和586~589 eV处有两个明显的出峰, 分别代表Cr2p_{3/2}轨道和Cr2p_{1/2}轨道。根据XPS手册^[25],

Cr2p_{3/2}轨道处的出峰由Cr(III)(CrOOH)在(576.8 ± 0.1) eV处的峰和Cr(VI)(CrO₃)在(578.1 ± 0.1) eV处的峰叠加而成。Cr2p_{1/2}轨道的结合能比Cr2p_{3/2}轨道高9.9 eV左右^[26]。由此可知, 铁屑表面有Cr元素存在, 且Cr有Cr(III)和Cr(VI)两种价态。由于各峰的峰面积对应了不同价态Cr的量, 从图9(a)可知, 铁屑表面的Cr(III)和Cr(VI)含量相当。Cr元素的XPS分析表明, 铁屑-微生物-Cr(VI)体系去除Cr(VI)时铁屑同时起到吸附和还原的作用。

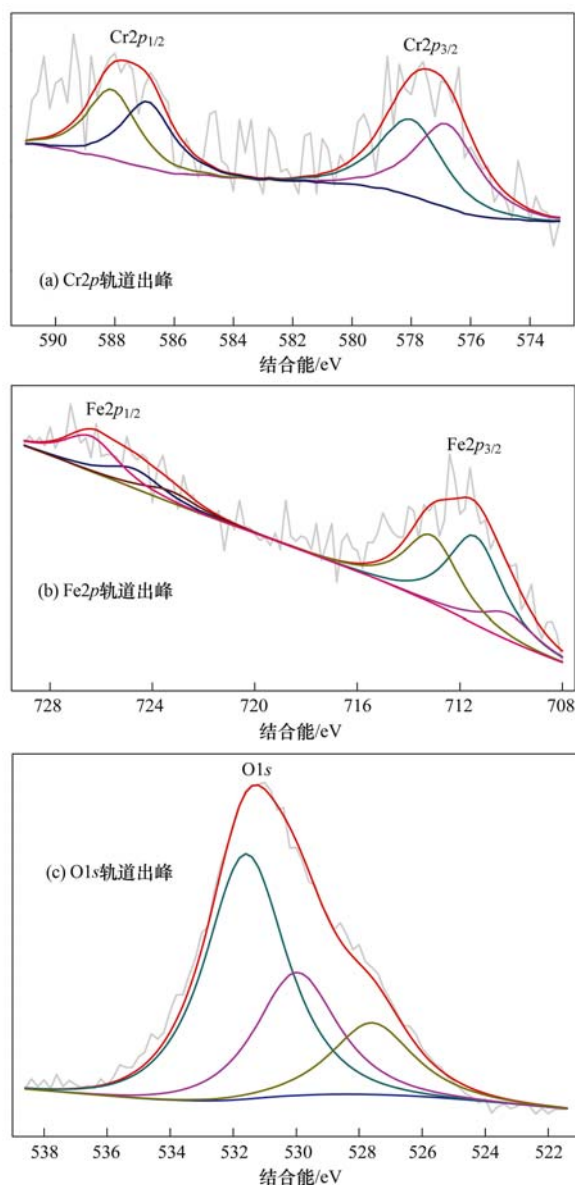


图9 铁屑表面XPS分析

Fig. 9 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for iron filings

图9(b)所示为Fe2p_{3/2}轨道和Fe2p_{1/2}轨道分别在结合能710~714 eV和723~727 eV处的出峰, Fe2p_{3/2}轨道处的3个分峰表明铁屑表面的Fe以

Fe(Ⅲ)(711.5 eV $\pm$ 0.1 eV 和 713.2 eV $\pm$ 0.1 eV) 和 Fe(Ⅱ)(710.2 eV $\pm$ 0.1 eV) 两种价态存在, 且 Fe(Ⅲ) 占 Fe 的绝大多数, Fe(Ⅱ) 含量很少. O1s 轨道在结合能 527 ~ 732 eV 处有一个明显的出峰, 由 3 个分峰叠加而成, 其中 (529.9 $\pm$ 0.1) eV、(531.5 $\pm$ 0.1) eV 两处的分峰经查^[16]与 O²⁻ 和 OH⁻ 有关.

铁屑表面 Cr、Fe 和 O 这 3 种元素的 XPS 分析证明了反应体系中 Cr(VI) 还原产物在铁屑表面的沉积, 且还原产物极有可能以 Cr(OH)₃ 以及铁铬氧化水合物 [Fe_xCr_{1-x}(OH)₃] 形式存在.

4 结论

(1) 铁屑和微生物均能单独去除水体中 Cr(VI), 但去除效率有限; 而铁屑-微生物协同去除 Cr(VI) 时两者具有促进作用, 能够更有效的去除水体中 Cr(VI).

(2) 在 25 ~ 42℃ 内, Cr(VI) 去除效率随着温度的升高而增大; 当温度升高至 47℃ 时, Cr(VI) 去除效率较 42℃ 有所下降. 实验结果表明, 铁屑-微生物-Cr(VI) 体系去除 Cr(VI) 的最适宜初始 pH 为 5.8.

(3) 铁屑-微生物协同还原去除 Cr(VI) 受到铁屑投加量、微生物接种量和 Cr(VI) 初始浓度的影响; Cr(VI) 去除效率随着铁屑投加量和微生物接种量的增大而增大, 随着 Cr(VI) 初始浓度的增大而减小.

(4) Mn²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 离子对铁屑-微生物协同还原去除 Cr(VI) 都有一定的抑制作用, 其中 Mn²⁺ 的影响最小, Ni²⁺ 的抑制作用最为明显.

(5) 反应后铁屑表面的 XPS 分析表明, Cr2p_{3/2} 轨道处的出峰由 Cr(Ⅲ) 在 (576.8 $\pm$ 0.1) eV 处的峰和 Cr(VI) 在 (578.1 $\pm$ 0.1) eV 处的峰叠加而成; Fe2p_{3/2} 轨道处的 3 个分峰分别由 Fe(Ⅲ)(711.5 eV $\pm$ 0.1 eV 和 713.2 eV $\pm$ 0.1 eV) 和 Fe(Ⅱ)(710.2 eV $\pm$ 0.1 eV) 形成; O1s 轨道在 (529.9 $\pm$ 0.1) eV、(531.5 $\pm$ 0.1) eV 两处的分峰与 O²⁻ 和 OH⁻ 有关. 铁屑表面 Cr、Fe 和 O 这 3 种元素的 XPS 分析证明了反应体系中 Cr(VI) 还原产物在铁屑表面的沉积, 且还原产物极有可能以 Cr(OH)₃ 以及铁铬氧化水合物 [Fe_xCr_{1-x}(OH)₃] 形式存在.

参考文献:

[1] Owlad M, Aroua M K, Daud W A W, *et al.* Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review[J]. *Water Air Soil Pollutant*, 2009, **200**(1-4): 59-77.

[2] Cefalu W T, Hu F B. Role of chromium in human health and in diabetes[J]. *Diabetes Care*, 2004, **27**(11): 2741-2751.

[3] 徐衍忠, 秦绪娜, 刘祥红, 等. 铬污染及其生态效应[J]. *环境科学与技术*, 2002, **25**(增刊): 8-9.

[4] Singha B, Das S K. Biosorption of Cr(VI) ions from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, **84**(1): 221-232.

[5] 李克斌, 王勤勤, 党艳, 等. 莽麦皮生物吸附去除水中 Cr(VI) 的吸附特性和机理[J]. *化学学报*, 2012, **70**(7): 929-937.

[6] Liu L, Yuan Y, Li F B, *et al.* In-situ Cr(VI) reduction with electrogenerated hydrogen peroxide driven by iron-reducing bacteria[J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(3): 2468-2473.

[7] Gillham R W, O'hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron[J]. *Ground Water*, 1994, **32**(6): 958-967.

[8] Geng B, Jin Z H, Li T L, *et al.* Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe⁰ nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(6): 825-830.

[9] 王吟, 赵建夫, 王学江, 等. 零价铁修复铬污染水体研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2010, **38**(6): 3117-3119.

[10] Manning B A, Kiser J R, Kwon H, *et al.* Spectroscopic investigation of Cr(Ⅲ)- and Cr(VI)-treated nanoscale zerovalent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(2): 586-592.

[11] Mitra P, Sarkar D, Chakrabarti S, *et al.* Reduction of hexavalent chromium with zero-valent iron: batch kinetic studies and rate model[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**(1): 54-60.

[12] Oh Y J, Song H, Shin W S, *et al.* Effect of amorphous silica and silica sand on removal of chromium(VI) by zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(5): 858-865.

[13] Cao F, Li F B, Liu T X, *et al.* Effect of *Aeromonas hydrophila* on reductive dechlorination of DDTs by zero-valent iron [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, **58**(23): 12366-12372.

[14] Mohatt J L, Hu L H, Finneran K T, *et al.* Microbially mediated abiotic transformation of the antimicrobial agent sulfamethoxazole under iron-reducing soil conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(11): 4793-4801.

[15] Cheung K H, Gu J D. Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: a review [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2007, **59**(1): 8-15.

[16] Dogan N M, Kantar C, Gulcan S, *et al.* Chromium(VI) bioremoval by *Pseudomonas* bacteria: role of microbial exudates for natural attenuation and biotreatment of Cr(VI) contamination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(6): 2278-2285.

[17] Quintelas C, Rocha Z, Silva B, *et al.* Removal of Cd(Ⅱ),

- Cr(VI), Fe(III) and Ni(II) from aqueous solutions by an *E. coli* biofilm supported on kaolin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **149**(1-3): 319-324.
- [18] Guo J B, Lian J, Xu Z F, *et al.* Reduction of Cr(VI) by *Escherichia coli* BL21 in the presence of redox mediators [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **123**: 713-716.
- [19] Li W, Wu C Z, Zhang S H, *et al.* Evaluation of microbial reduction of Fe(III) EDTA in a chemical absorption-biological reduction integrated NO_x removal system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(2): 639-644.
- [20] Gheju M, Iovi A. Kinetics of hexavalent chromium reduction by scrap iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **135**(1-3): 66-73.
- [21] Chen S S, Hsu B C, Hung L W. Chromate reduction by waste iron from electroplating wastewater using plug flow reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(3): 1092-1097.
- [22] Wu Y J, Zhang J H, Tong Y F, *et al.* Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by Fe₃O₄-stabilized Fe⁰ nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**(2-3): 1640-1645.
- [23] He Z G, Gao F L, Sha T, *et al.* Isolation and characterization of a Cr(VI)-reduction *Ochrobactrum* sp. strain CScr-3 from chromium landfill [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(2-3): 869-873.
- [24] Liu G F, Yang H, Wang J, *et al.* Enhanced chromate reduction by resting *Escherichia coli* cells in the presence of quinone redox mediators [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(21): 8127-8123.
- [25] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, *et al.* Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy [M]. Minnesota: Perkin-Elmer Corp., 1992. 42-77.
- [26] Jung Y, Choi J, Lee W. Spectroscopic investigation of magnetite surface for the reduction of hexavalent chromium [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(10): 1968-1975.

CONTENTS

Observation of Size Distribution of Atmospheric OC/EC in Tangshan, China	GUO Yu-hong, XIN Jin-yuan, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2497)
Changing Characteristics of the Main Air Pollutants of the Dongling Mountain in Beijing	YU Yang-chun, HU Bo, WANG Yue-si (2505)
Characteristic Comparative Study of Particulate Matters in Beijing Before and During the Olympics	ZHANG Ju, OUYANG Zhi-yun, MIAO Hong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Impact Factors of O ₃ Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin (2519)
Studies on the Size Distribution of Airborne Microbes at Home in Beijing	FANG Zhi-guo, SUN Ping, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (2526)
Emission Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Residential Coal Combustion and Its Influence Factors	HAI Ting-ting, CHEN Ying-jun, WANG Yan, <i>et al.</i> (2533)
Experimental Research on Alcohols, Aldehydes, Aromatic Hydrocarbons and Olefins Emissions from Alcohols Fuelled Vehicles	ZHANG Fan, WANG Jian-hai, WANG Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2539)
Combination Process of Microwave Desorption-Catalytic Combustion for Toluene Treatment	CAO Xiao-qiang, ZHANG Hao, HUANG Xue-min (2546)
Removal of BTEX by a Biotrickling Filter and Analysis of Corresponding Bacterial Communities	LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, XU Mei-ying, <i>et al.</i> (2552)
Source Profile of Volatile Carbonyl Compounds in Wastewater Treatment Plant of an Oil Refinery	ZHOU Bo-yu, LIU Wang, WANG Bo-guang, <i>et al.</i> (2560)
Distribution and Air-Sea Fluxes of Methane in the Yellow Sea and the East China Sea in the Spring	CAO Xing-peng, ZHANG Gui-ling, MA Xiao, <i>et al.</i> (2565)
Study on Seasonal Characteristics of Thermal Stratification in Lacustrine Zone of Lake Qiandao	DONG Chun-ying, YU Zuo-ming, WU Zhi-xu, <i>et al.</i> (2574)
Effects of Land Use Structure on Water Quality in Xin'anjiang River	CAO Fang-fang, LI Xue, WANG Dong, <i>et al.</i> (2582)
Canonical Correspondence Analysis Between Phytoplankton Community and Environmental Factors in Macrophtic Lakes of the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	MENG Rui, HE Lian-sheng, GUO Long-gen, <i>et al.</i> (2588)
Microbial Bioavailability of Dissolved Nucleic Acids Across the Estuarine Salinity Gradient	YANG Qing-qing, LI Peng-hui, HUANG Qing-hui (2597)
Elementary Quantitative Study on Factors of Phytoplankton Bloom	ZHANG Zhuo, SONG Zhi-yao, HUANG Chang-chun, <i>et al.</i> (2603)
Spatiotemporal Succession of Algae Functional Groups and the Influence of Environment Change in a Deep-water Reservoir	LU Jin-suo, HU Ya-pan (2611)
Hyperspectral Remote Sensing of Total Suspended Matter Concentrations in Lake Taihu Based on Water Optical Classification	ZHOU Xiao-yu, SUN De-yong, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (2618)
Application of Subwet Model in the Design of Constructed Wetland	LI Hui-feng, HUANG Jin-hui, LIN Chao (2628)
Allelopathic Effect of <i>Nelumbo nucifera</i> Stem and Leaf Tissue Extract on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Scenedesmus quadricauda</i>	HE Lian-sheng, MENG Fan-li, DIAO Xiao-jun, <i>et al.</i> (2637)
Influence of <i>Vallisneria spiralis</i> on the Physicochemical Properties of Black-odor Sediment in Urban Sluggish River	XU Kuan, LIU Bo, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (2642)
Removal of Cr(VI) by Iron Filings with Microorganisms to Recover Iron Reactivity	TANG Jie, WANG Zhuo-xing, XU Xin-hua (2650)
Degradation of Phenol with a Fe/Cu-Catalytic Heterogeneous-Fenton Process	YANG Yue-zhu, LI Yu-ping, YANG Dao-wu, <i>et al.</i> (2658)
Effect of Different Forms of Inorganic Nitrogen on the Photodegradation of Antipyrine in Water	ZHAO Qian, CHEN Chao, FENG Li, <i>et al.</i> (2665)
Degradation Mechanisms of Dimethyl Phthalate in the UV-H ₂ O ₂ System	LIU Qing, CHEN Cheng, CHEN Hong-zhe, <i>et al.</i> (2670)
Adsorption of Cd ²⁺ Ions in Aqueous by Diamine-Modified Ordered Mesoporous SBA-15 Particles	ZHANG Meng, YANG Ya-ti, QIN Rui, <i>et al.</i> (2677)
Surface Organic Modification of Acid Vermiculite and Its Adsorption of Hydrophobic Micro Pollutants in Aqueous Solutions	JIANG Zheng-ming, YU Xu-biao, HU Yun, <i>et al.</i> (2686)
Preparation of Porous Ceramics Based on Waste Ceramics and Its Ni ²⁺ Adsorption Characteristics	ZHANG Yong-li, WANG Cheng-zhi, SHI Ce, <i>et al.</i> (2694)
Perchlorate Removal from Underground Water by Anaerobic Biological Reduction with Bark	WANG Rui, LIU Fei, CHEN Nan, <i>et al.</i> (2704)
Experimental Study on the Remediation of Chromium Contaminated Groundwater with PRB Media	ZHU Wen-hui, DONG Liang-fei, WANG Xing-run, <i>et al.</i> (2711)
Removal of Calcium and High-strength Ammonia Nitrogen from the Wastewater of Rare-earth Elements Hydrometallurgical Process by Chemical Precipitation	WANG Hao, CHENG Guan-wen, SONG Xiao-wei, <i>et al.</i> (2718)
Leaching Kinetics of Josephinite Tailings with Sulfuric Acid	CHEN An-an, ZHOU Shao-qi, HUANG Peng-fei (2729)
Effects of HRT on Fate of Typical Polycyclic Musk by A ² O Process	LIU Peng-cheng, HUANG Man-hong, CHEN Dong-hui, <i>et al.</i> (2735)
Kinetic Simulation of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Fermentation Broth as Carbon Source	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (2741)
Effluent Carbon Source Improvement and Sludge Reduction by Hydrolysis Reactor with Enhanced Sludge Utilization	XIONG Ya, WANG Qiang, SONG Ying-hao, <i>et al.</i> (2748)
Optimization of Extracellular Polymeric Substance Extraction Method and Its Role in the Dewaterability of Sludge	ZHOU Jun, ZHOU Li-xiang, WONG Woo-chung (2752)
Effectiveness of Arsenite Adsorption by Ferric and Alum Water Treatment Residuals with Different Grain Sizes	LIN Lu, XU Jia-rui, WU Hao, <i>et al.</i> (2758)
Regional Differences and Development Tendency of Livestock Manure Pollution in China	QIU Huan-guang, LIAO Shao-pan, JING Yue, <i>et al.</i> (2766)
Quantitative Partitioning of Soil Selenium in the Selenium-Rich Area of Northern Zhejiang Plain	XU Ming-xing, PAN Wei-feng, CENG Jing, <i>et al.</i> (2775)
Effects of Land Use on Manganese Distribution and Fractions in Wetland Soil of Sanjiang Plain, Northeast China	ZHANG Zhong-sheng, LU Xian-guo, SONG Xiao-lin (2782)
Research on Vertical Distribution Pattern and Reserve of Organic Carbon in Paddy Field Soil of Qianguo, Jilin	TANG Jie, ZHANG Wen-hui, LI Zhao-yang, <i>et al.</i> (2788)
Soil Organic Carbon Sequestration Rate and Its Influencing Factors in Farmland of Guanzhong Plain; A Case Study in Wugong County, Shanxi Province	ZHANG Xiao-wei, XU Ming-xiang (2793)
Effects of Biological Regulated Measures on Active Organic Carbon and Erosion-Resistance in the Three Gorges Reservoir Region Soil	HUANG Ru, HUANG Lin, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2800)
Quantifying Soil Autotrophic Microbes-Assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	SHI Ran, CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (2809)
Analysis of Soil Respiration and Influence Factors in Wheat Farmland Under Conservation Tillage in Southwest Hilly Region	ZHANG Sai, ZHANG Xiao-yu, WANG Long-chang, <i>et al.</i> (2815)
Distribution Characteristics and Risk Evaluation of Organochlorine Pesticides in Soil from Relocation Areas of the Danjiangkou Reservoir	LI Zi-cheng, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2821)
Risk Assessment and Countermeasure of BTEX in Pesticide Factory	PANG Bo, WANG Tie-yu, DU Li-yu, <i>et al.</i> (2829)
Accumulation of S, Fe and Cd in Rhizosphere of Rice and Their Uptake in Rice with Different Water Managements	ZHANG Xue-xia, ZHANG Xiao-xia, ZHENG Yu-ji, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Nitrate on Organic Removal and Microbial Community Structure in the Sediments	LIU Jin, DENG Dai-yong, SUN Guo-ping, <i>et al.</i> (2847)
Zero-Valent Iron-Enhanced Azoreduction by the <i>Shewanella decolorationis</i> S12	ZHOU Qing, CHEN Xing-juan, GUO Jun, <i>et al.</i> (2855)
Isolation, Identification of Two Aerobic Denitrifiers and Bioaugmentation for Enhancing Denitrification of Biofilm Under Oligotrophic Conditions	QUAN Xiang-chun, CEN Yan, QIAN Yin (2862)
Rapid Enrichment and Cultivation of Denitrifying Phosphate-Removal Bacteria and Its Identification by Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization Technology	LIU Li, TANG Bing, HUANG Shao-song, <i>et al.</i> (2869)
Identification of a Denitrifying Polyphosphate-accumulating Organism (DPAO) and Study on Its Denitrifying Functional Genes	ZHANG Qian, WANG Hong-yu, SANG Wen-jiao, <i>et al.</i> (2876)
Isolation and Characterization of a Highly Efficient BBP-degrading Bacterium	CHEN Hu-xing, YANG Xue, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2882)
Degradation of Nicosulfuron by Combination Effects of Microorganisms and Chemical Hydrolysis	ZHANG Xiao-lin, LI Yong-mei, YUAN Zhi-wen (2889)
Isolation, Screening and Identification of Prometryne-Degrading Bacteria and Their Degrading Characteristics	ZHOU Ji-hai, SUN Xiang-wu, HU Feng, <i>et al.</i> (2894)
Preparation of PVA-SA-PHB-AC Composite Carrier and <i>m</i> -Cresol Biodegradation by Immobilized <i>Lysinibacillus cresolivorans</i>	LI Ting, REN Yuan, WEI Chao-hai (2899)
Extraction of Surface Active Substance and Analysis of Demulsifying Characteristics for the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1	HUANG Xiang-feng, ZHANG Shu-cong, PENG Kai-ming, <i>et al.</i> (2906)
Diversity of Culturable Filamentous Bacteria in the Activated Sludge from A ² O Wastewater Treatment Process	GAO Sha, JIN De-cai, ZHAO Zhi-rui, <i>et al.</i> (2912)
Composition and Transformation of Leachates During Municipal Solid Waste Composting	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (2918)

《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7月15日 34卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 7 Jul. 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

国内外公开发行人