

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第4期

Vol.35 No.4

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

2008 ~2012 年上海黑碳浓度变化特征分析	王洪强, 贺千山, 陈勇航, 亢燕铭 (1215)
乌鲁木齐市东南郊一次降雪过程的化学组成及其悬浮态颗粒形态特征	陆辉, 魏文寿, 崔彩霞, 何清, 王瑶 (1223)
典型地区大气中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂的水平及组成分布	吴辉, 金军, 王英, 李明圆, 何松洁, 徐萌, 孙一鸣 (1230)
某焦化厂周边大气 PM ₁₀ 重金属来源及健康风险评价	董婷, 李天昕, 赵秀阁, 曹素珍, 王贝贝, 马瑾, 段小丽 (1238)
基于车流和大气污染物浓度同步增量的机动车平均排放因子估算方法	李润奎, 赵彤, 李志鹏, 丁文军, 崔晓勇, 许群, 宋现锋 (1245)
珠江三角洲地区硫和氮沉降临界负荷研究	孙成玲, 谢绍东 (1250)
低温等离子体-生物法处理硫化氢气体研究	李华琴, 何觉聪, 陈洲洋, 黎宝仁, 黄倩茹, 张再利, 魏在山 (1256)
太子河流域莠去津的空间分布及风险评价	郑磊, 张依章, 张远, 朱鲁生, 王志强 (1263)
一种大批量测定沉积物微量间隙水样品中溶解态磷和铁含量的方法	王燕, 朱春刚, 许笛, 丁士明 (1271)
外源营养盐输入后水体中营养盐浓度的时空变化	傅玲, 赵凯, 王国祥, 欧媛, 范嫻, 毛丽娜, 张佳, 韩睿明 (1278)
基于物理过程的矿区地下水污染风险评价	孙法圣, 程品, 张博 (1285)
重庆典型岩溶地下水系统水文地球化学特征研究	杨平恒, 卢丙清, 贺秋芳, 陈雪彬 (1290)
重庆老龙洞地下河流域氮、磷及微生物污染调查研究	蓝家程, 杨平恒, 任坤, 陈雪彬, 徐昕, 胡宁 (1297)
苦草 (<i>Vallisneria spiralis</i>) 根系对沉积物中各形态磷的影响	李振国, 王国祥, 张佳, 马久远, 魏宏农, 俞振飞 (1304)
循环廊道湿地中氮归趋过程模拟研究	彭剑峰, 宋永会, 袁鹏, 张雪妍, 胡小明 (1311)
不同环境因素下太湖中四环素的自然消减	段伦超, 王凤贺, 纪莹雪, 张帆, 赵斌, 王国祥 (1318)
再生水中 5 种抗生素抗性菌的紫外线灭活及复活特性研究	黄晶晶, 汤芳, 席劲璇, 庞宇辰, 胡洪营 (1326)
二级处理出水的 UV-TiO ₂ 消毒及大肠杆菌和粪肠球菌光复活试验	王西峰, 龚昕, 胡晓莲, 任伯帆 (1332)
水中 C ₆₀ 纳米颗粒的稳定性研究	方华, 沈冰冰, 荆洁, 陆继来, 王媛 (1337)
XDLVO 理论解析不同离子条件下海藻酸钠微滤膜污染	赵应许, 纵瑞强, 高欣玉, 谢慧君, 殷永泉, 梁爽 (1343)
纳米零价铁催化过氧化氢强化修复 4-氯硝基苯污染地下水的研究	付融冰 (1351)
共存氯苯类同系物对六氯苯厌氧降解活性的影响	王琪, 刘辉, 姜林, 唐军 (1358)
硫酸盐还原生物滤池对含镉废水去除效果试验研究	吴宣, 谭科艳, 胡希佳, 顾远, 杨宏 (1366)
基于氮平衡原理对南方污水处理厂中试脱氮工艺调控策略研究	姜应和, 刘佩炬, 王磊, 田中凯, 刘小英 (1372)
模拟电镀污泥阴离子浸出液对氧化亚铁硫杆菌活性的影响	陈燕, 黄芳, 谢鑫源 (1377)
电活性生物膜介导 Cu ²⁺ 生物还原的试验研究	刘毅, 周顺桂, 袁勇, 刘志 (1384)
模拟废旧线路板生物浸出液中铜的回收	程丹, 朱能武, 吴平霄, 邹定辉, 邢翊佳 (1391)
填埋垃圾浸提液与地下水污染物组成差异及成因	何小松, 余红, 席北斗, 崔东宇, 潘红卫, 李丹 (1399)
化学合成施氏矿物与 H ₂ O ₂ 共存体系下光化学处理垃圾渗滤液的研究	王鹤茹, 宋永伟, 徐峙辉, 崔春红, 周立祥 (1407)
处理 BPA 模拟废水的 SBR 工况参数对污泥有机毒性的影响研究	杨娜, 陈秀荣, 林逢凯, 黄华, 章斐, 赵骏, 丁毅 (1414)
剩余污泥厌氧消化甲烷生成势与产甲烷菌多样性的比较研究	董慧岭, 季民 (1421)
锰氧化菌 <i>Aminobacter</i> sp. H1 的分离鉴定及其锰氧化机制研究	晏平, 姜理英, 陈建孟, 何智敏, 肖少丹, 蒋铁锋 (1428)
1 株铁基自养反硝化菌的脱氮特性	王弘宇, 杨开, 张倩, 季斌, 陈丹, 孙宇翀, 田俊 (1437)
碘普罗胺降解菌 <i>Pseudomonas</i> sp. I-24 共代谢降解性能研究	徐冰洁, 高品, 薛翌, 何梦琦, 吴凡 (1443)
利用流式细胞术研究鞘氨醇单胞菌 GY2B 降解非过程中细菌表面特性的变化	张梦露, 党志, 伍凤姬, 梁旭军, 郭楚玲, 卢桂宁, 杨琛 (1449)
毒性有机物 BPA 与普通小球藻的相互影响特性研究	陈善佳, 陈秀荣, 闫龙, 赵建国, 章斐, 江子建 (1457)
缺镁胁迫对普通小球藻光合生理及油脂积累的影响	王珊, 赵树欣, 魏长龙, 于水燕, 史吉平, 张保国 (1462)
微囊藻毒素对水稻根系生长和抗氧化系统的影响	王妮敏, 邓琦, 邹华, 梁婢娟 (1468)
东北春大豆品种东生 1 号对臭氧胁迫的响应	张巍巍, 王光华, 王美玉, 刘晚冰, 冯兆忠 (1473)
生物结皮的发育演替与微生物生物量变化	吴丽, 张高科, 陈晓国, 兰书斌, 张德禄, 胡春香 (1479)
老化土壤中铅对赤子爱胜蚓生长及繁殖的影响	陈丽红, 刘征涛, 方征, 王晓南, 王婉华 (1486)
土壤重金属镉标准值差异比较研究与建议	赵晓军, 陆泗进, 许人骥, 李伯苓, 吴国平, 魏复盛 (1491)
藏北可可西里地区土壤元素背景值研究	柏建坤, 王建力, 李潮流, 康世昌, 陈鹏飞 (1498)
三峡库区香溪河消落带及库岸土壤重金属迁移特征及来源分析	胥焘, 王飞, 郭强, 聂小倩, 黄应平, 陈俊 (1502)
浙江海宁电镀工业园区周边土壤重金属污染特征及生态风险分析	厉炯慧, 翁珊, 方婧, 黄佳蕾, 陆芳华, 卢宇浩, 张洪铭 (1509)
西湖景区土壤典型重金属污染物的来源及空间分布特征	张海珍, 唐宇力, 陆骏, 周虹, 徐芸茜, 陈川, 赵赞, 王美娥 (1516)
生活垃圾焚烧厂周边土壤汞污染特征及评价	解惠婷, 张承中, 徐峰, 李海凤, 田振宇, 唐琛, 刘文彬 (1523)
上海滴水湖周边土壤和沉积物对磷的吸附特征	诸葛祥真, 毕春娟, 陈振楼, 张焕焕, 倪玮怡 (1531)
SDBS/Na ⁺ 对红壤胶体悬液稳定性的影响	唐颖, 李航, 朱华玲, 田锐, 高晓丹 (1540)
稳定化处理对矿渣中重金属迁移转化的影响研究	赵述华, 陈志良, 张太平, 潘伟斌, 彭晓春, 车融, 欧英娟, 雷国建, 周鼎 (1548)
藻类水体 Cd ²⁺ 毒性快速监测新方法研究	段静波, 刘文清, 张玉钧, 赵南京, 殷高方, 肖雪, 余晓娅, 方丽 (1555)
用于 1,3-二硝基苯快速检测的免疫传感器研究	龙峰, 施汉昌, 王洪臣, 盛建武 (1561)
Mg/Al 水滑石微波共沉淀法合成及其对 BrO ₃ ⁻ 吸附性能的研究	钟琼, 李欢 (1566)
污染场地修复决策支持系统的几个关键问题探讨	廖晓勇, 陶欢, 阎秀兰, 赵丹, 林龙勇, 李尤 (1576)
城市区域土壤铅含量空间变异的多尺度研究进展	杨孟, 李凤英, 刁一伟, 吴丹 (1586)
水中细菌内毒素污染特性及检测方法研究进展	张灿, 刘文君, 张明露, 田芳, 杨毅, 安代志 (1597)
六价铬细菌还原的分子机制研究进展	李斗, 赵由才, 宋立岩, 尹雅洁, 王洋清, 徐中慧 (1602)
农副食品加工工业高浓度废水的厌氧膜生物反应器技术	魏源送, 郁达伟, 曹磊 (1613)
《环境科学》征稿简则 (1427) 《环境科学》征订启事 (1497) 信息 (1383, 1390, 1398, 1560)	

纳米零价铁催化过氧化氢强化修复 4-氯硝基苯污染地下水的研究

付融冰

(上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘要: 化学氧化还原技术是快速修复受污染地下水的重要手段, 为探明某污染场地地下水化学修复的可行性和有效性, 通过 FeSO_4 与 NaBH_4 液相还原反应制备了纳米零价铁 (nZVI) 颗粒, 对其进行了扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 形貌观测与分析表征. 采用制备的 nZVI, 在常温常压下催化 H_2O_2 修复 4-氯硝基苯 (4-CINB) 污染地下水. 考察了不同工艺反应条件对修复效果的影响, 分析探讨了工艺对特征污染物的降解机制. 结果表明, 在温度 30°C 、初始 pH 值 3.0、nZVI 质量浓度 $268.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度 $4.90 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, nZVI 催化 H_2O_2 工艺能在 30 min 内完全转化降解污染地下水中 4-CINB. 通过 GC/MS、LC/MS 和 IC 鉴定得到 4-CINB 降解的主要中间产物, 包括 4-氯亚硝基苯、4-氯羟基苯胺、4-氯氧化偶氮苯、4-氯偶氮苯、4-氯苯胺、对苯醌、甲酸、乙酸、草酸和氯离子等, 并在此基础上给出了 4-CINB 可能的降解途径.

关键词: 纳米零价铁; 过氧化氢; 修复; 4-氯硝基苯; 地下水污染

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)04-1351-07 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.04.021

Enhanced Remediation of 4-Chloronitrobenzene Contaminated Groundwater with Nanoscale Zero-valence Iron (nZVI) Catalyzed Hydrogen Peroxide (H_2O_2)

FU Rong-bing

(Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: Chemical oxidation-reduction technology is an important way to quickly remedy contaminated groundwater. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) was produced by liquid-phase reduction using FeSO_4 and NaBH_4 , and characterized by SEM and XRD. The remediation of 4-chloronitrobenzene (4-CINB) contaminated groundwater at ambient temperature and pressure was conducted with the nZVI catalytic H_2O_2 process, and the affecting factors and degradation mechanisms were investigated. The results indicated that under initial pH 3.0 at the temperature of 30°C , after 30 mins of reaction, 4-CINB in groundwater was completely degraded when the concentrations of nZVI and H_2O_2 were $268.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $4.90 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. 4-chloronitrosobenzene, 4-chlorophenylhydroxylamine, 4-chloroazoxybenzene, 4-chloroaniline, 4-chloroazobenzene, 4-benzoquinone, acetic acid, formic acid, oxalic acid and chlorine ion were identified as the major intermediates of 4-CINB degradation after the process. A tentative pathway for the degradation of 4-CINB was proposed.

Key words: nanoscale zero-valent iron; hydrogen peroxide; remediation; 4-chloronitrobenzene; groundwater contamination

随着我国经济的发展和城市化进程的加快,“退二进三”旧城改造及“退城进园”异地搬迁政策的实施,越来越多的地下水污染场地在土地再利用过程中暴露出来. 由于当前我国污染地下水修复技术极为缺乏, 因此, 寻求廉价、高效和绿色的快速修复技术已成为我国环境修复领域的研究热点和难点^[1-3].

在各种地下水污染修复和治理技术中, 原位化学氧化技术 (*in situ* chemical oxidation, ISCO) 是最为活跃的一个研究方向. 根据 2010 年度美国 EPA 超级基金报告, 采用 ISCO 修复土壤和地下水的案例呈明显上升趋势^[4]. 其中, Fenton 高级氧化技术具有原料易得、反应条件温和、反应快速等特点, 已广

泛应用于国内外废水处理以及有机污染土壤和地下水的原位修复中^[5]. 然而, 在对 Fenton 技术研究和应用过程中发现, Fenton 仅在酸性条件下处理效果较好, 中性或碱性条件易析出沉淀, 限制了其推广应用; 其次, 要使反应进行必须保证适量浓度 Fe^{2+} , 过量的 Fe^{2+} 会被自由基氧化, 增加水中高价铁离子浓度, 降低了处理效率, 并消耗大量亚铁离子和 H_2O_2 , 导致处理费用增加.

收稿日期: 2013-10-26; 修订日期: 2013-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41372262); 上海市人才发展资金项目 (201325); 上海市自然科学基金项目 (13ZR1435100)

作者简介: 付融冰 (1973~), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为污染土壤与地下水修复、重金属污染防治、水污染控制技术, E-mail: rongermmfu@163.com

综上,Fenton 体系中 Fe^{2+} 活化 H_2O_2 的瓶颈为:过量 Fe^{2+} 会快速地清除羟基自由基($\cdot\text{OH}$),同时本身转化为 Fe^{3+} ,即限速步骤是 Fe^{3+} 返回 Fe^{2+} 的反应.由于该反应速率常数较低,使反应过程铁离子循环受阻,体系铁离子将以 Fe^{3+} 形式积累,最终导致有机污染物降解不完全.因此,保持溶液中适量的 Fe^{2+} 对于产生 $\cdot\text{OH}$ 和提高目标污染物的氧化效率是极其重要的.

基于此,采用非均相的含铁催化剂(零价铁、纳米零价铁、铁氧化物等)替代 Fe^{2+} 分解 H_2O_2 从而引发 Fenton 反应,已逐渐引起了国内外研究人员的兴趣.与其它催化剂相比,nZVI 具有比表面积大、反应活性高的特点.近年来,随着 nZVI 售价降低,以 nZVI 催化 H_2O_2 已成为污染场地地下水修复的新热点.此方法将 nZVI 还原和 Fenton 高级氧化技术有机结合起来,一方面克服了单独 nZVI 还原仅发生硝基还原或还原脱氯反应、过程本身无矿化作用的缺点^[6],另一方面也避免了某些污染物单独氧化难以进行、易生成多种有毒中间产物的弊端^[7,8],使得污染物先还原后再深度脱毒和矿化过程得以快速实现.

目前,已有一些研究陆续开展了这方面的工作.伊朗 Alizadeh 等^[9]尝试 nZVI-Fenton 修复 BTEX 污染地下水,发现 pH 为 3.0、BTEX、nZVI 和 H_2O_2 浓度分别为 4、9 和 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,99% 的 BTEX 可在 15 min 内降解;同组的 Shirazi 等^[10]也发现 nZVI-Fenton 工艺降解地下水中卡马西平效果良好, $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的卡马西平可在 5 min 内快速分解.韩国 Moon 等^[11]采用 nZVI-Fenton 耦合工艺可快速对 $0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 橙色 2 号染料进行脱色和矿化,1 h 内脱色率和矿化度分别达到 95% 和 53%;采用 $0.3348 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 nZVI 先还原后氧化的新型工艺处理浓度约 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 酸性黑 24 染料废水,仅需 10 min 即达完全脱色,1.5 h 内 TOC 去除率高达 93.9%^[12].印度 Babuponnusami 等^[13]通过研究光电助 nZVI- H_2O_2 工艺降解苯酚,发现在 pH 6.2、nZVI $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、电流密度 $12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,0.5 h 内污染物达到完全去除,电解产生的 H_2O_2 可为连续产生 $\cdot\text{OH}$ 创造条件.国内王晴晴等^[14]也发现以自制纳米铁为催化剂可有效催化分解 H_2O_2 去除水中 2,4,6-三氯酚,优化实验条件下超过 95% 的三氯酚(浓度 $1.10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在 20 min 内被降解完毕. Xu 等^[15]利用纳米铁催化分解 H_2O_2 去除水中 4-氯-3-甲基苯酚,初始条件为 pH 6.1、 0.5 g nZVI 和 3.0

$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 时, $0.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的污染物于 15 min 内分解完毕,1 h 内 TOC 去除率高达 63%.还有研究发现添加多金属氧酸盐和多金属钨酸盐能够促进系统内铁离子循环和液相 H_2O_2 的生成,可进一步提高 nZVI- H_2O_2 系统氧化能力^[16].

可见,将 nZVI 还原转化和 Fenton 工艺进行耦合,有助于强化污染物的快速降解和矿化.中国城市化进程中对土地的迫切需求往往要求修复快速化,这为该类技术的应用提供了良好前景^[17].而且,同西方发达国家相比,我国采用 Fenton 试剂降解有机污染物的实践起步较晚,且主要应用于化工、印染、医药和农药等行业排放的废水处理,在难降解有机污染土壤和地下水修复方面则鲜有报道^[5].

地下水中 4-氯硝基苯是一种稳定的高毒性污染物,目前对其修复研究极少.本研究通过建立 nZVI 催化 H_2O_2 耦合系统,分析其修复某污染场地 4-氯硝基苯污染地下水的性能和降解机制,探讨修复技术的可行性和有效性,以期为该污染场地地下水的快速修复提供科学依据和关键技术.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究所用的 4-氯硝基苯污染地下水取自某化工厂搬迁遗留场地,取样深度为 -0.5 m ,表观无色、无味、透明,pH 3.0,其各敏感组分平均含量如下:铁 $0.065 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、锰 $0.468 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、镁 $73.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、钙 $63.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、铜 $0.009 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、铝 $0.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,有机污染物以 4-氯硝基苯(4-ClNB)为主,平均浓度为 $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.2 nZVI 制备方法

nZVI 颗粒通过“液相还原法”制得^[18],具体方法为:将 150 mL $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 溶液倒入 500 mL 的三口平底烧瓶内,预先以 $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 流量通入高纯氮气 15 min,用滴液漏斗以 $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度缓慢加入 150 mL $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硼氢化钠溶液,同时持续通入高纯氮气,并保持机械搅拌.待硼氢化钠溶液滴加完成后,静置陈化 30 min.反应完成后氮气保护下用真空泵抽滤,无水乙醇冲洗,真空干燥、保存,备用.

1.3 实验方法

移取 450 mL 4-氯硝基苯污染地下水转入 500 mL 的平底烧瓶内,加盖密封置于磁力搅拌器上.为模拟地下水厌氧环境,实验前污染地下水预先微曝氮气 10 min,使其溶解氧低于 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.投加既

定质量的 nZVI, 开启磁力搅拌器, 转速 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 然后通过加入定量的 H_2O_2 触发反应, 开始计时. 每隔一定时间用注射器采样. 在室温下取样时, 加入 1 滴自由基清除剂叔丁醇到样品中, 停止反应. 样品通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后进行测试分析.

在进行反应中间产物捕捉时, 为较为全面地捕获中间产物, 将反应过程分割为两个阶段, 即 nZVI 还原过程和后续 Fenton 反应过程, 并将时间适当延长, 减缓反应速率. 具体而言: 先投加既定质量的 nZVI, 反应一段时间, 取样完毕后再投加一定浓度的 H_2O_2 , 再进行取样, 分别进行前处理后进行 GC/LC-MS 和离子色谱(IC)分析.

1.4 分析方法

目标有机污染物采用 HPLC 测定: 地下水样经 Sigmal-13 型离心机 $10000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 取 0.6 mL 上清液与 0.9 mL 甲醇充分混合, 经 $0.22 \mu\text{m}$ 有机滤膜过滤后进行分析. 检测仪器为: Waters1525 高效液相色谱仪 (Milford MA, 美国)、717 自动进样器、2487 双波长紫外检测器. 分析条件为: ZORBAX Eclipse XDB-C18 分离柱 ($4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}, 5 \mu\text{m}$), 流动相为甲醇/0.02% H_3PO_4 6/4, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样体积 $10 \mu\text{L}$, 柱温 30°C . 4-氯苯胺检测波长为 230 nm, 其余有机污染物检测波长为 254 nm.

将实验制备的 nZVI 利用超声波分散, 制成电镜试样, 通过 Philip XL-30-ESEM 扫描电子显微镜 (SEM) 在 15 kV 下扫描; 粒径采用 Omnisorp100CX 型物理吸附仪 (Coulter, 美国) 测定. 地下水中金属含量采用 X 系列微波消解电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS, Thermo Elemental, 美国) 进行分析. 阴离子和小分子有机酸采用美国 Dionex-1000 型离子色谱 (IC) 测定, AG11-HC 色谱柱 ($4.0 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$), 电导检测器, KOH 淋洗液 (流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 进样体积 $25 \mu\text{L}$.

中间产物采用 GC-MS (Agilent 6890N/5975B, 美国) 和 LC-MS (Agilent1100, 美国) 测定, 100 mL 样品采用甲基叔丁基醚萃取, 回收有机相加适量无水硫酸钠脱水后浓缩至体积 1 mL 后进行分析. GC-MS 为 EI 源, 轰击电压 70 eV, HP-5MS 柱 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm i. d.} \times 0.25 \mu\text{m}$), 不分流, 载气为高纯氮, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 初温 50°C (2 min), $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 150°C (1 min), 之后 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 270°C (5 min), 进样口温度 250°C , 接口温度 280°C . LC-MS 在 Agilent 1100 LC/MSD SL 上进行; 离子源为 ESI, 正/

负离子扫描, 扫描范围 50 ~ 600 nm, 碎片电压 100 V; 干燥气流速 $12 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雾化器压力为 50 PSI, 干燥温度 350°C , 毛细管电压为 4 000 V.

2 结果与分析

2.1 nZVI 颗粒的表征

nZVI 颗粒的扫描电镜如图 1 所示. 从中可以看出, nZVI 大部分成球形或椭球形, 粒径经测定分布在 10 ~ 50 nm, 同时发现颗粒有不同程度的黏连, 这是由于磁性 nZVI 受地磁力、粒子间的静磁力及表面张力共同作用发生了团聚. 此外, 新制备的 nZVI 暴露在空气中会打火自燃, 表明其具有较高的活性. nZVI X 射线衍射图如图 2 所示. 通过与 JCPDF 标准数据卡片的数据对照, 图 2 中所示的峰 (44.85°) 为零价纳米铁的衍射峰, 表明材料中所含的铁为单质铁, 即为零价铁的特征峰^[19,20].

2.2 nZVI 催化 H_2O_2 修复污染地下水的性能

2.2.1 H_2O_2 投加量对反应过程的影响

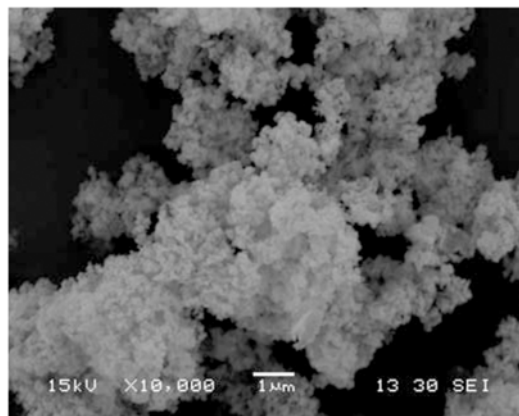


图1 nZVI 的扫描电镜谱图

Fig. 1 SEM photograph of NZVI

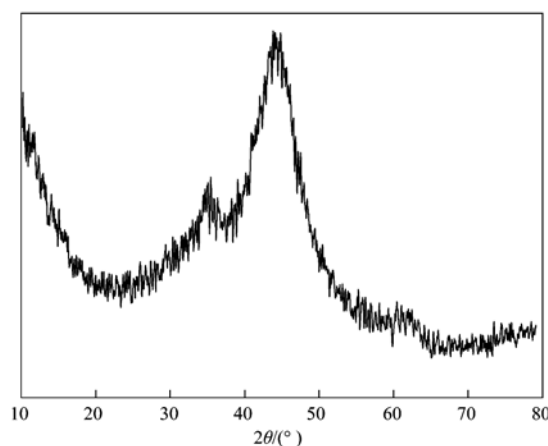


图2 NZVI X 射线衍射

Fig. 2 XRD pattern of nZVI

在 30℃、pH 3.0、nZVI 投加浓度 448 mg·L⁻¹ 条件下,考察了 H₂O₂ 浓度 (0 ~ 19.6 mmol·L⁻¹) 对污染地下水中 4-CINB 的降解影响,结果如图 3 所示。

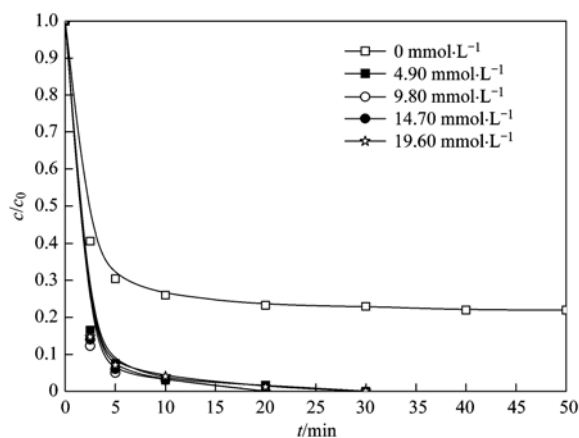
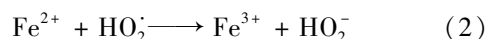


图 3 H₂O₂ 浓度对污染地下水中 4-CINB 去除的影响

Fig. 3 Influence of H₂O₂ concentration on the degradation of 4-CINB in contaminated groundwater

由图 3 可知, H₂O₂ 从 0 增至 4.90 mmol·L⁻¹ 时, 4-CINB 的去除率急剧升高, 这是由于 nZVI 在溶液中逐步反应生成强氧化性自由基 ·OH, ·OH 对 4-CINB 具有关键降解作用, 反应式为: $\text{Fe}^0 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$; $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$. 当继续增加 H₂O₂ 用量, 超过 4.90 mmol·L⁻¹ 时, 4-CINB 的降解效率随之出现下降趋势. 这可能是由于发生了如下化学反应^[21]:



使得反应体系中大量 ·OH 与过量 H₂O₂ 发生终止反应被消耗, 致使 4-CINB 降解效率未得到实质性提高. 实验表明, H₂O₂ 的用量超过 4.90 mmol·L⁻¹ 时, 会消耗体系中 ·OH, 从而对 4-CINB 的降解不利, 并会大幅增加场地修复的成本. 因此, 在本实验条件下, 建议选取的 H₂O₂ 最佳用量为 4.90 mmol·L⁻¹.

2.2.2 nZVI 投加量对反应过程的影响

初始 H₂O₂ 投加量 4.90 mmol·L⁻¹、污染地下水初始 pH 值 3.0、温度 30℃ 条件下, 不同 nZVI 投加量对地下水中 4-CINB 去除率的影响如图 4 所示. 从中可知, 当 nZVI 投加量分别为 268.8 mg·L⁻¹ 和 358.4 mg·L⁻¹ 时, 在 30 min 时, 地下水中 4-CINB 的降解率可达 100%; 当 nZVI 投加量分别为 89.6 mg·L⁻¹ 和 179.2 mg·L⁻¹ 时, 在 35 min 后去除率亦可达 100%. 总的来看, 随着 nZVI 投加量的增加 (0 ~ 358.4 mg·L⁻¹), 4-CINB 降解的拟一级反应速率常

数由 0.011 min⁻¹ 增至 0.177 8 min⁻¹, nZVI 投加量与 4-CINB 的拟一级反应速率常数之间存在良好的线性关系 (如图 5), 相关系数 $R^2 > 0.92$. 这可能是因为, 当 nZVI 投加量增大时, 其吸附性能增强, 反应过程主要为先吸附再降解, 4-CINB 吸附到 nZVI 表面的反应及非反应位点, 反应速率较快. 当 nZVI 投加量相对减少时, 其吸附性能降低, 由此可见 4-CINB 浓度的降低主要是由降解作用引起的.

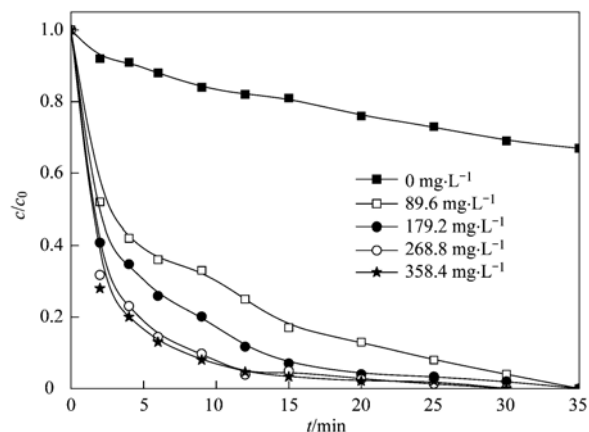


图 4 nZVI 投加量对污染地下水中 4-CINB 去除的影响

Fig. 4 Influence of nZVI addition on the degradation of 4-CINB in contaminated groundwater

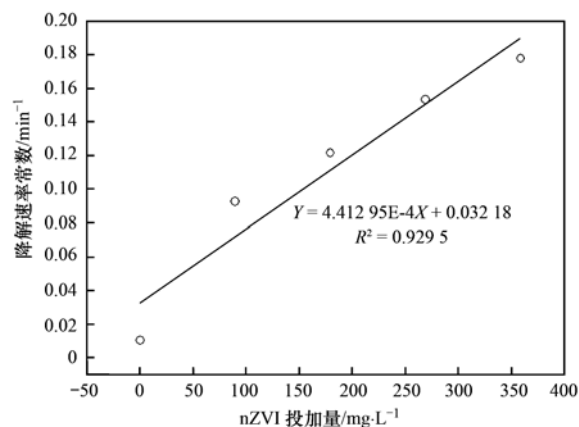


图 5 nZVI 投加量与地下水中 4-CINB 拟一级反应降解速率常数的相关性

Fig. 5 Correlation between nZVI addition and pseudo-first order reaction rate constant of 4-CINB in contaminated groundwater

2.2.3 地下水 pH 值对反应过程的影响

图 6 为不同初始 pH 值下 nZVI 催化 H₂O₂ 体系对地下水中 4-CINB 的去除情况. 初始 pH 为 2.0、3.0 时分别在 12 min 和 20 min 内 4-CINB 去除率达到 100%, 初始 pH 分别为 4.0、5.0 和 7.0 时 30 min 内其去除率分别下降为约 50%、30% 和 30% 左右, 而初始 pH 为 11.0 时不发生反应, 30 min 内 4-CINB

基本无去除. 由此可以看出, 酸性条件有利于体系反应活性的提高, 地下水中 4-CINB 的去除率随着地下水初始 pH 的增加逐渐降低. 其原因可能是因为在酸性条件下, $\cdot\text{OH}$ 是占优势的自由基. 在碱性条件下, $\cdot\text{OH}$ 会发生如式 (3) 的反应, 由此生成的 $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 氧化性远不如 $\cdot\text{OH}$ 高^[22], 反应速率减慢. 初始 pH 值会影响地下水中 Fe^{2+} 离子的存在形式, 随着地下水 pH 值的升高, Fe^{2+} 离子的存在形式发生反应式 (4) 中的变化, 从而影响 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率和产生量, 使得催化剂量减少或失去活性. 此外, pH 值较高时会抑制反应式 (5) 的反应, 使生成的 $\cdot\text{OH}$ 数量减少. 较高的 pH 值还会使 H_2O_2 发生无效分解, 分解为 O_2 和 H_2O , 从而影响 H_2O_2 的利用率, 使 4-CINB 的降解率降低. 当地下水 pH 值由 2.0 逐渐升高至 11.0 时, nZVI 还原反应生成的铁离子会转化为氢氧化亚铁沉淀, 其附着在 nZVI 表面, 阻碍电子的转移, 并抑制反应的进行, 从而导致 4-CINB 的降解率大幅下降^[23]. 综上, 4-CINB 在酸性条件下较大 pH 范围内都能得到有效降解转化.

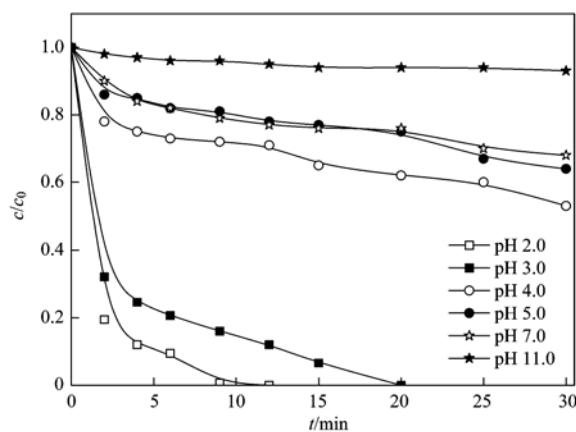
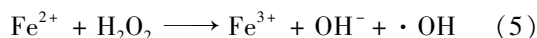
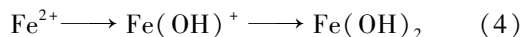
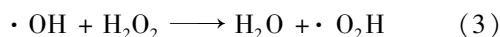


图 6 地下水初始 pH 值对 4-CINB 去除的影响

Fig. 6 Influence of initial pH on the degradation of 4-CINB in contaminated groundwater

2.2.4 地下水中常见阴离子对反应过程的影响

应用化学技术进行地下水污染治理和修复时, 地下水中一些无机阴离子常会对反应产生影响. 图 7 分别比较了投加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子对 nZVI-Fenton 耦合工艺降解 4-CINB 行为的影响. 从中可知, 反应体系投加一价的 Cl^- 和 NO_3^- 离子, 30 min 内 4-CINB 的降解几乎无影响; 而投加二

价的 SO_4^{2-} 离子会使 4-CINB 的降解率下降 10% 左右. 这与 Shirazi 等^[10]的研究结论一致. 推测可能的原因是: SO_4^{2-} 离子倾向吸附于 nZVI 表面, 占据了 nZVI 部分表面活性位点, 降低了 $\cdot\text{OH}$ 生成数量进而导致了 4-CINB 降解率的下降; 而一价 Cl^- 和 NO_3^- 离子相对于二价 SO_4^{2-} 离子水溶性更佳, 吸附于 nZVI 表面的机率更低, 因而一价 Cl^- 和 NO_3^- 离子对体系 4-CINB 降解率的影响较二价的 SO_4^{2-} 离子小.

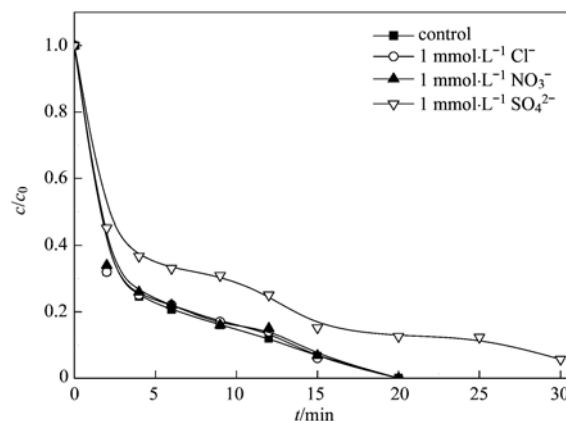


图 7 投加阴离子对 4-CINB 去除的影响

Fig. 7 Influence of anion addition on the degradation of 4-CINB in contaminated groundwater

2.3 反应中间产物鉴定及降解途径推测

为了进一步阐明 nZVI 催化 H_2O_2 强化转化降解地下水中 4-CINB 的途径, 分别应用 GC/MS、LC/MS 和 IC 技术分析了反应过程的主要中间产物. 4-CINB 转化产物 GC/MS 分析在 t_R 分别为 2.390、7.897、10.32 和 18.27 min 检测到产物峰, 应用 NIST05 质谱数据库进行比对, 发现其与对苯醌、4-氯亚硝基苯、4-氯苯胺和 4-氯偶氮苯匹配率分别达 91%、94%、95% 和 95%. 应用 LC/MS 分析时分别在 t_R 为 2.235、3.305、11.112 和 12.58 min 检测到质荷比 (m/z) 144.1、128.0、108.1 和 267.0 的负离子峰, 初步判定其可能为对氯羟基苯胺 ($m = 144$)、对氯苯胺 ($m = 128$)、对苯醌 ($m = 108$) 和对氯氧化偶氮苯 ($m = 267$), 具体见表 1. 从中可知, nZVI 催化 H_2O_2 复合体系形成的中间产物既包括还原产物 (对氯亚硝基苯、对氯羟基苯胺、对氯氧化偶氮苯、对氯偶氮苯、对氯苯胺), 也包括上述产物的深度氧化产物, 如对苯醌、小分子羧酸 (乙酸、甲酸、草酸) 和氯离子等.

在已有报道 ZVI 还原转化硝基芳烃过程中, 苯环上硝基经一系列加氢取代依次转化为亚硝基、羟胺基和氨基, 同时其中少量中间产物可发生偶氮反

- 学报(地球科学版), 2007, **37**(2): 303-310.
- [4] USEPA 2010. Superfund Remedy Report, Thirteenth Edition (EPA-542-R-10-004). EPA. Office of Solid Waste and Emergency Response (OSWER). September, 2010. SRR 13th edition is available electronically at www.clu-in.org/asr.
- [5] 崔英杰, 杨世迎, 王萍, 等. Fenton 原位化学氧化法修复有机污染土壤和地下水研究[J]. 化学进展, 2008, **20**(7/8): 1196-1201.
- [6] Mantha R, Taylor K E, Biswas N, *et al.* A continuous system for Fe^0 reduction of nitrobenzene in synthetic wastewater [J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(15): 3231-3236.
- [7] Li Y P, Cao H B, Liu C M, *et al.* Electrochemical reduction of nitrobenzene at carbon nanotube electrode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **148**(1/2): 158-163.
- [8] Nishino S F, Spain J C. Degradation of nitrobenzene by a *Pseudomonas pseudoalcaligenes* [J]. Applied Environmental Microbiology, 1993, **59**(8): 2520-2525.
- [9] Alizadeh F M, Torabian A, Bidhendi G R N, *et al.* Fenton and photo-Fenton oxidation of petroleum aromatic hydrocarbons using nanoscale zero-valent iron [J]. Journal of Environmental Engineering-ASCE, 2013, **139**(7): 966-974.
- [10] Shirazi E, Torabian A, Bidhendi G N. Carbamazepine removal from groundwater: effectiveness of the TiO_2/UV , nanoparticulate zero-valent iron, and Fenton ($\text{NZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$) processes [J]. CLEAN-Soil, Air, Water, 2013, **41**(11): 1062-1072.
- [11] Moon B H, Park Y B, Park K H. Fenton oxidation of orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron [J]. Desalination, 2011, **268**(1-3): 249-252.
- [12] Shu H Y, Chang M C, Chang C C. Integration of nanosized zero-valent iron particles addition with $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process for purification of azo dye Acid Black 24 solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **167**(1-3): 1178-1184.
- [13] Babuponnusami A, Muthukumar K. Removal of phenol by heterogeneous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron [J]. Separation and Purification Technology, 2012, **98**(1): 130-135.
- [14] 王晴晴, 武俐, 邵超, 等. 纳米铁催化过氧化氢降解 2,4,6-三氯酚的研究[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2011, **30**(2): 244-248.
- [15] Xu L, Wang J. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **186**(1): 256-264.
- [16] Mylon S E, Sun Q, Waite T D. Process optimization in use of zero valent iron nanoparticles for oxidative transformations [J]. Chemosphere, 2010, **81**(1): 127-131.
- [17] 谢剑, 李发生. 中国污染场地的修复与再开发的现状分析. 可持续发展-东亚及太平洋地区研究报告[R], 世界银行, 2010.
- [18] Wang C B, Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs [J]. Environmental Science & Technology, 1997, **31**(7): 2154-2156.
- [19] Shi L N, Zhang X, Lin Y M, *et al.* Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **171**(2): 612-617.
- [20] Zhang X, Lin S, Chen Z L, *et al.* Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb^{2+} from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism [J]. Water Research, 2011, **45**(11): 3481-3488.
- [21] 黄进. 天然水中典型阴离子对芬顿反应的影响[J]. 化学工程师, 2004, **108**(9): 3-6.
- [22] Rath A, Rajor H K, Sharma R K. Photodegradation of direct yellow-12 using $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **102**(2-3): 231-241.
- [23] 胡六江, 李益民. 有机膨润土负载纳米铁去除废水中硝基苯 [J]. 环境科学学报, 2008, **28**(6): 1107-1112.
- [24] Agrawal A, Tratnyek P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal [J]. Environmental Science & Technology, 1995, **30**(1): 153-160.
- [25] Klausen J, Ranke J, Schwarzenbach R P. Influence of solution comparsion and column aging on the reduction of nitroaromatic compounds by zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2001, **44**(4): 511-517.

CONTENTS

Analysis of Characteristics of Black Carbon Concentration in Shanghai from 2008 to 2012	WANG Hong-qiang, HE Qian-shan, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (1215)
Chemical Characteristics and Insoluble Particulates' Surface Morphology of a Snowfall Process in the Southeastern Suburb of Urumqi	LU Hui, WEI Wen-shou, CUI Cai-xia, <i>et al.</i> (1223)
Comparative Study of the Level and Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers and New Brominated Flame Retardants in the Atmosphere of Typical Urban	WU Hui, JIN Jun, WANG Ying, <i>et al.</i> (1230)
Source and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Ambient Air PM ₁₀ from One Coking Plant	DONG Ting, LI Tian-xin, ZHAO Xiu-ge, <i>et al.</i> (1238)
Estimation of Average Traffic Emission Factor Based on Synchronized Incremental Traffic Flow and Air Pollutant Concentration	LI Run-kui, ZHAO Tong, LI Zhi-peng, <i>et al.</i> (1245)
Study on Critical Loads of Sulfur and Nitrogen in the Pearl River Delta	SUN Cheng-ling, XIE Shao-dong (1250)
Hydrogen Sulfide Removal by the Combination of Non-Thermal Plasma and Biological Process	LI Hua-qin, HE Jue-cong, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> (1256)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Atrazine in Taizi River Basin, China	ZHENG Lei, ZHANG Yi-zhang, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (1263)
Development of a Method for Measuring Dissolved Reactive Phosphorus (DRP) and Dissolved Ferrous Iron in Large Batch in Pore Water Samples of Sediments with Micro-volumes	WANG Yan, ZHU Chun-gang, XU Di, <i>et al.</i> (1271)
Temporal and Spatial Variation of Water Nutrient Level After Exogenous Nutrient Input	FU Ling, ZHAO Kai, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (1278)
Physical Process Based Risk Assessment of Groundwater Pollution in the Mining Area	SUN Fa-sheng, CHENG Pin, ZHANG Bo (1285)
Hydrogeochemical Characteristics of a Typical Karst Groundwater System in Chongqing	YANG Ping-heng, LU Bing-qing, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (1290)
Investigation of Nitrogen, Phosphorus and Microbial Contamination in Laolongdong Underground River System of Chongqing	LAN Jia-cheng, YANG Ping-heng, REN Kun, <i>et al.</i> (1297)
Effects on Phosphorus Fraction Distribution in Sediment by Roots of <i>Vallisneria spiralis</i>	LI Zhen-guo, WANG Guo-xiang, ZHANG Jia, <i>et al.</i> (1304)
Modeling Nitrogen Transformation in a Novel Circular-Flow Corridor Wetland	PENG Jian-feng, SONG Yong-hui, YUAN Peng, <i>et al.</i> (1311)
Natural Attenuation of Tetracycline in the Water of Taihu Lake Under Different Environmental Conditions	DUAN Lun-chao, WANG Feng-he, JI Ying-xue, <i>et al.</i> (1318)
Inactivation and Reactivation of Antibiotic-Resistant Bacteria During and After UV Disinfection in Reclaimed Water	HUANG Jing-jing, TANG Fang, XI Jin-ying, <i>et al.</i> (1326)
Photoreactivation of <i>Escherichia coli</i> and <i>Enterococcus faecalis</i> in the Secondary Effluent Disinfected by UV-TiO ₂	WANG Xi-feng, GONG Xin, HU Xiao-lian, <i>et al.</i> (1332)
Stability of C ₆₀ Nanoparticles in Aquatic Systems	FANG Hua, SHEN Bing-bing, JING Jie, <i>et al.</i> (1337)
Fouling Behavior of Sodium Alginate During Microfiltration at Various Ionic Compositions; XDLVO Approach	ZHAO Ying-xu, ZONG Rui-qiang, GAO Xin-yu, <i>et al.</i> (1343)
Enhanced Remediation of 4-Chloronitrobenzene Contaminated Groundwater with Nanoscale Zero-valence Iron (nZVI) Catalyzed Hydrogen Peroxide (H ₂ O ₂)	FU Rong-bing (1351)
Effect of the Coexistence of Chlorobenzene Homologue on Anaerobic Degradation of Hexachlorobenzene	WANG Qi, LIU Hui, JIANG Lin, <i>et al.</i> (1358)
Research on Removal Efficiency of Cd(II)-bearing Wastewater by Sulfate-reducing Biological Filter	WU Xuan, TAN Ke-yan, HU Xi-jia, <i>et al.</i> (1366)
Control Strategies of Nitrogen Removal Process in a Pilot Test of the Southern WWTP Based on the Nitrogen Balance	JIANG Ying-he, LIU Pei-ju, WANG Lei, <i>et al.</i> (1372)
Effect of Simulated Inorganic Anion Leaching Solution of Electroplating Sludge on the Bioactivity of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	CHEN Yan, HUANG Fang, XIE Xin-yuan (1377)
Microbial Reduction of Cu ²⁺ Mediated by Electroactive Biofilms	LIU Yi, ZHOU Shun-gui, YUAN Yong, <i>et al.</i> (1384)
Copper Recovery from Artificial Bioleaching Lixivium of Waste Printed Circuit Boards	CHENG Dan, ZHU Neng-wu, WU Ping-xiao, <i>et al.</i> (1391)
Difference of Contaminant Composition Between Landfill Leachates and Groundwater and Its Reasons	HE Xiao-song, YU Hong, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (1399)
Photochemical Degradation of Landfill Leachate Facilitated by Combined Schwertmannite and H ₂ O ₂	WANG He-ru, SONG Yong-wei, XU Zhi-hui, <i>et al.</i> (1407)
Effects of Operating Parameters on Organic Toxicity of Sludge Treating Synthetic Bisphenol A Wastewater	YANG Na, CHEN Xiu-rong, LIN Feng-kai, <i>et al.</i> (1414)
Comparative Study on Biological Methane Potential and Methanogen Biodiversity in the Anaerobic Digestion of Excess Sludge	DONG Hui-yu, JI Min (1421)
Isolation and Identification of Mn Oxidizing Bacterium <i>Aminobacter</i> sp. H1 and Its Oxidation Mechanism	YAN Ping, JIANG Li-ying, CHEN Jian-meng, <i>et al.</i> (1428)
Nitrate Removal by a Strain of Nitrate-Dependent Fe(II)-Oxidizing Bacteria	WANG Hong-yu, YANG Kai, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (1437)
Study on the Iopromide-Degrading Characteristics of Strain <i>Pseudomonas</i> sp. I-24 via Co-Metabolism	XU Bing-jie, GAO Pin, XUE Gang, <i>et al.</i> (1443)
Using Flow Cytometry to Explore the Changes of <i>Sphingomonas</i> sp. GY2B Bacterial Surface Characteristics in the Process of Degrading Phenanthrene	ZHANG Meng-lu, DANG Zhi, WU Feng-ji, <i>et al.</i> (1449)
Research on Characteristic of Interrelationship Between Toxic Organic Compound BPA and <i>Chlorella vulgaris</i>	CHEN Shan-jia, CHEN Xiu-rong, YAN Long, <i>et al.</i> (1457)
Effect of Magnesium Deficiency on Photosynthetic Physiology and Triacylglyceride (TAG) Accumulation of <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Shan, ZHAO Shu-xin, WEI Chang-long, <i>et al.</i> (1462)
Effects of Microcystins on Growth and Antioxidant System of Rice Roots	WANG Wei-min, DENG Yu, ZOU Hua, <i>et al.</i> (1468)
Responses of Soybean Cultivar Dongsheng-1 to Different O ₃ Concentrations in Northeast China	ZHANG Wei-wei, WANG Guang-hua, WANG Mei-yu, <i>et al.</i> (1473)
Development and Succession of Biological Soil Crusts and the Changes of Microbial Biomasses	WU Li, ZHANG Gao-ke, CHEN Xiao-guo, <i>et al.</i> (1479)
Effects of Lead on the Growth and Reproduction of <i>Eisenia fetida</i> with Aged Soils	CHEN Li-hong, LIU Zheng-tao, FANG Zheng, <i>et al.</i> (1486)
Soil Heavy Metal Cadmium Standard Limit and Range of Background Value Research	ZHAO Xiao-jun, LI Si-jin, XU Ren-ji, <i>et al.</i> (1491)
Study on Soil Element Background Values of the Hoh Xil Area in North Tibet	BAI Jian-kun, WANG Jian-li, LI Chao-liu, <i>et al.</i> (1498)
Transfer Characteristic and Source Identification of Soil Heavy Metals from Water-Level-Fluctuating Zone Along Xiangxi River, Three-Gorges Reservoir Area	XU Tao, WANG Fei, GUO Qiang, <i>et al.</i> (1502)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological Risk Analysis for Soil Around Haining Electroplating Industrial Park	LI Jiong-hui, WENG Shan, FANG Jing, <i>et al.</i> (1509)
Sources and Spatial Distribution of Typical Heavy Metal Pollutants in Soils in Xihu Scenic Area	ZHANG Hai-zhen, TANG Yu-li, LU Jun, <i>et al.</i> (1516)
Distribution and Assessment of Mercury in the Ambient Soil of a Municipal Solid Waste Incinerator	XIE Hui-ting, ZHANG Cheng-zhong, XU Feng, <i>et al.</i> (1523)
Phosphorus Adsorption Characteristics of Soils and Sediments Surrounding Dishui Lake in Shanghai	ZHUO Xiang-zhen, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (1531)
Impact of SDBS/Na ⁺ on Red Soil Colloidal Stability	TANG Ying, LI Hang, ZHU Hua-ling, <i>et al.</i> (1540)
Effects of Stabilization Treatment on Migration and Transformation of Heavy Metals in Mineral Waste Residues	ZHAO Shu-hua, CHEN Zhi-liang, ZHANG Tai-ping, <i>et al.</i> (1548)
Study on a New Method of Fast Monitoring Toxicity of Cd ²⁺ by Algal in Water	DUAN Jing-bo, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, <i>et al.</i> (1555)
Immunosensor for Rapid Detection of 1,3-Dinitrobenzene	LONG Feng, SHI Han-chang, WANG Hong-chen, <i>et al.</i> (1561)
Mg/Al Layered Double Hydroxides Prepared by Microwave-Assisted Co-Precipitation Method for the Removal of Bromate	ZHONG Qiong, LI Huan (1566)
Discussion on Several Key Points of Decision Support System for Remediation of Contaminated Sites	LIAO Xiao-yong, TAO Huan, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (1576)
A Review of Multi-Scale Studies on Spatial Variation of the Lead (Pb) Concentration in Urban Soils	YANG Meng, LI Feng-ying, DIAO Yi-wei, <i>et al.</i> (1586)
Review on Characteristics and Detecting Assay of Bacterial Endotoxin Contamination in Water Environment	ZHANG Can, LIU Wen-jun, ZHANG Ming-lu, <i>et al.</i> (1597)
Advances in Molecular Mechanism of Bacterial Reduction of Hexavalent Chromium	LI Dou, ZHAO You-cai, SONG Li-yan, <i>et al.</i> (1602)
Anaerobic Membrane Bioreactors for Treating Agricultural and Food Processing Wastewater at High Strength	WEI Yuan-song, YU Da-wei, CAO Lei (1613)

《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)

2014年4月15日 35卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 4 Apr. 15, 2014

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