

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第5期

Vol.37 No.5

**2016**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

2015年12月北京市空气重污染过程分析及污染源排放变化 ..... 薛亦峰,周震,聂滕,潘涛,齐璐,聂磊,王占山,李云婷,李雪峰,田贺忠(1593)

北京 APEC 期间大气颗粒物中类腐殖酸的污染特征及来源 ..... 周雪明,亓雪娇,项萍,谭吉华,段菁春,何晓明,贺克斌,马永亮(1602)

利用 SPAMS 分析北京市硫酸盐、硝酸盐和铵盐季节变化特征及潜在源区分布 ..... 刘浪,张文杰,杜世勇,侯鲁健,韩斌,杨文,陈敏东,白志鹏(1609)

兰州城区大气 PM<sub>2.5</sub> 污染特征及来源解析 ..... 王新,聂燕,陈红,王博,黄韬,夏敦胜(1619)

成都市西南郊区春季大气 PM<sub>2.5</sub> 的污染水平及来源解析 ..... 林瑜,叶芝祥,杨怀金,张菊,殷蔚雯,李晓芬(1629)

中亚热带背景区重庆四面山大气气态总汞含量变化特征 ..... 刘伟明,马明,王定勇,孙涛,魏世强(1639)

固定源排放污染物健康风险评价方法的建立 ..... 陈强,吴焕波(1646)

北京市典型燃烧源颗粒物排放水平与特征测试 ..... 胡月琪,邬晓东,王琛,梁云平,马召辉(1653)

南京公园降尘中重金属污染水平及风险评价 ..... 王呈,钱新,李慧明,孙一轩,王金花(1662)

CoCuMnO<sub>4</sub> 光催化氧化多组分 VOCs 特性及其动力学 ..... 孟海龙,卜龙利,刘嘉栋,高波,冯奇奇,谭娜,谢帅(1670)

大辽河感潮河段及近岸河口氮、磷的分布及潜在性富营养化 ..... 张雷,曹伟,马迎群,韩超南,秦延文,赵艳民,刘志超,杨晨晨(1677)

典型温冰川区湖泊的稳定同位素空间分布特征 ..... 史晓宜,蒲焘,何元庆,陆浩,牛贺文,夏敦胜(1685)

利用 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  示踪北京城区河流硝酸盐来源 ..... 赵庆良,马慧雅,任玉芬,王效科,彭剑锋,贺成武,武俊良,刘梦贞,闫苗苗(1692)

柳江盆地浅层地下水硝酸盐分布特征及影响因素分析 ..... 王贺,谷洪彪,迟宝明,李海君,姜海宁(1699)

三峡库区小流域不同土地利用类型对氮素流失影响 ..... 陈成龙,高明,倪九派,谢德体,邓华(1707)

亚热带农区生态沟渠对农业径流中氮素迁移拦截效应研究 ..... 王迪,李红芳,刘锋,王毅,钟元春,何洋,肖润林,吴金水(1717)

平原河网典型污染物生物降解系数的研究 ..... 冯帅,李叙勇,邓建才(1724)

沉水植物对沉积物微生物群落结构影响:以洪泽湖湿地为例 ..... 张丁予,章婷曦,董丹萍,李德芳,王国祥(1734)

苏南水库硅藻群落结构特征及其控制因素 ..... 任杰,周涛,朱广伟,金颖薇,崔扬,许海,朱梦圆,夏明芳,陈伟民(1742)

河北衡水湖湿地汞污染现状及生态风险评价 ..... 王乃姗,张曼胤,崔丽娟,马牧源,颜亮,穆泳林,秦鹏(1754)

顺德水道土壤及沉积物中重金属分布及潜在生态风险评价 ..... 蔡怡敏,陈卫平,彭驰,王铁宇,肖荣波(1763)

台州电子垃圾拆解区水和沉积物中多溴联苯醚污染特征与生态风险 ..... 陈香平,彭宝琦,吕素平,陈强,张勇,黄长江,董巧香(1771)

乌江中上游段河水主要离子化学特征及控制因素 ..... 黄奇波,覃小群,刘朋雨,蓝芙宁,张连凯,苏春田(1779)

岩溶流域地下水 TOC 输出及影响因素分析:以重庆丰都雪玉洞地下河流域为例 ..... 王巧莲,蒋勇军,陈宇(1788)

广东英德宝晶宫洞穴滴水元素季节变化与影响因素 ..... 黄嘉仪,陈琳,陈琼,刘淑华,杨亮,童晓宁,贺海波,米小建,邓肖敏,彭小桃,李汉杰,杨琰,周厚云(1798)

基于 PCR-DGGE 和拟杆菌(*Bacteroides*) 16S rRNA 的岩溶地下水粪便污染源示踪研究:以重庆南山老龙洞地下河系统为例 ..... 张弘,蒋勇军,张远瞩,段逸凡,吕现福,贺秋芳(1805)

典型岩溶区地下河中溶解态脂类生物标志物来源解析及其变化特征 ..... 梁作兵,孙玉川,李建鸿,王尊波,谢正兰,张媚,廖昱,江泽利(1814)

钴活化过一硫酸盐氧化过程中卤代副产物的生成 ..... 刘阔,金浩,董为,季跃飞,陆隽鹤(1823)

天冬氨酸在氯化过程中生成消毒副产物二氯乙腈的研究 ..... 丁春生,李乃军,张涛,章梦青(1831)

臭氧氧化饮用水过程中可同化有机碳生成的影响因素 ..... 董秉直,张佳丽,何畅(1837)

污水管网典型混流制区域水量水质波动特征解析 ..... 程珣,张明凯,刘艳臣,施汉昌(1845)

HDTMA 改性沸石的制备及吸附废水中对硝基苯酚的性能和动力学 ..... 郭俊元,王彬(1852)

放射性废水处理中吸附剂的势优势筛选 ..... 李鑫,胡洪营,余骏一,赵文玉(1858)

微米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁粉调理-压力电场污泥脱水工艺过程研究 ..... 钱旭,王毅力,赵丽(1864)

间歇曝气 SBR 处理养猪沼液的短程脱氮性能 ..... 宋小燕,刘锐,税勇,川岸朋树,占新民,陈吕军(1873)

不同灌溉方式对华北平原冬小麦土壤 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O 排放通量的影响 ..... 郭树芳,齐玉春,尹飞虎,彭琴,董云社,贺云龙,闫钟清(1880)

卫河新乡市区段春季溶解 CH<sub>4</sub> 与 N<sub>2</sub>O 浓度特征 ..... 侯翠翠,张芳,李英臣,王奇博,刘赛(1891)

模拟氮沉降对内蒙古克氏针茅草原 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 杨涵越,张婷,黄永梅,段雷(1900)

土壤呼吸与土壤有机碳对不同秸秆还田的响应及其机制 ..... 曹湛波,王磊,李凡,付小花,乐毅全,吴纪华,陆兵,徐殿胜(1908)

黑土丘陵区小流域土壤有机质空间变异及分布格局 ..... 高凤杰,马泉来,韩文文,单培明,周军,张少良,张志民,王宏燕(1915)

耕作方式对紫色水稻土团聚体中有机质及重金属的分布特征影响 ..... 史琼彬,赵秀兰,常同举,卢吉文(1923)

北京东南郊典型地层重金属分布特征与潜在生态风险 ..... 赵倩,马琳,刘翼飞,何江涛,李广贺(1931)

准东煤田露天矿区土壤重金属污染现状评价及来源分析 ..... 刘巍,杨建军,汪君,王果,曹月娥(1938)

纳米 TiO<sub>2</sub> 对土壤重金属释放及形态变化的影响 ..... 张金洋,王定勇,梁丽,李楚娟,张成,周雄,刘娟(1946)

纳米零价铁铜双金属对铬污染土壤中 Cr(VI) 的还原动力学 ..... 马少云,祝方,商执峰(1953)

低分子有机酸对硫杆菌活性的抑制作用及对土壤重金属脱除的影响 ..... 宋永伟,王鹤茹,曹艳晓,李飞,崔春红,周立祥(1960)

粒径和包裹物对纳米银在海洋微藻中的毒性影响 ..... 黄俊,衣俊,强丽媛,程金平(1968)

萱草修复石油烃污染土壤的根际机制和根系代谢组学分析 ..... 王亚男,程立娟,周启星(1978)

高温堆肥过程对猪粪来源抗生素抗性基因的影响 ..... 郑宁国,黄南,王卫卫,喻曼,陈晓旻,姚燕来,王卫平,洪春来(1986)

磺胺抗性消长与堆肥进程的交互特征 ..... 林辉,汪建妹,孙万春,符建荣,陈红金,马军伟(1993)

《环境科学》征订启事(1830) 《环境科学》征稿简则(1977) 信息(1698,1851,1992)

# 纳米零价铁铜双金属对铬污染土壤中 Cr( VI ) 的还原动力学

马少云, 祝方\*, 商执峰

(太原理工大学环境科学与工程学院, 太原 030024)

**摘要:** 采用液相还原法制备纳米零价铁铜双金属(nZVI/Cu), 通过扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)对其进行形貌观测和表征分析, 用制备的 nZVI/Cu 修复 Cr( VI ) 污染的土壤, 研究了不同反应条件对修复效果的影响, 探讨了还原动力学规律. 结果表明, nZVI/Cu 对土壤中的 Cr( VI ) 有很好的降解效果, 反应初始 pH 为 7, 温度为 30℃ 时, 加入 2 g·L<sup>-1</sup> 的 nZVI/Cu 材料, 在 10 min 内 Cr( VI ) 含量为 88 mg·kg<sup>-1</sup> 的污染土壤中的 Cr( VI ) 去除率可以达到 99% 以上. 改变 nZVI/Cu 加入量、pH 值、反应温度以及添加腐殖酸都会对 Cr( VI ) 的去除效果产生影响. 改变 pH 值和反应温度对去除土壤中 Cr( VI ) 的影响都比较明显, pH 值越小, 反应温度越高 Cr( VI ) 的去除效果越好, 添加腐殖酸对去除土壤中的 Cr( VI ) 有一定的影响. nZVI/Cu 降解 Cr( VI ) 的过程符合伪一级还原动力学模型, 还原速率与反应温度的关系符合阿伦尼乌斯(Arrhenius)定律, 反应活化能  $E_a$  为 104.26 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**关键词:** nZVI/Cu; 土壤修复; Cr( VI ); 还原动力学; 降解机制

中图分类号: X131.3; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)05-1953-07 DOI: 10.13227/j. hjkx. 2016. 05. 045

## Reduction Kinetics of Cr( VI ) in Chromium Contaminated Soil by Nanoscale Zerovalent Iron-copper Bimetallic

MA Shao-yun, ZHU Fang\*, SHANG Zhi-feng

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Nanoscale zerovalent iron-copper bimetallic (nZVI/Cu) was produced by liquid-phase reduction and characterized by SEM and XRD. The remediation of Cr( VI ) contaminated soil was conducted with nZVI/Cu, and the affecting factors and reduction kinetics were investigated. The results indicated that nZVI/Cu was effective in the degradation of Cr( VI ) in soil at an initial pH of 7 at 30℃. After 10 min of reaction, Cr( VI ) in the soil was completely degraded when the concentration of nZVI/Cu was 2 g·L<sup>-1</sup> and the concentration of Cr( VI ) in contaminated soil was 88 mg·kg<sup>-1</sup>. nZVI/Cu amount, pH value, reaction temperature, and the concentration of humic acid affected the degradation of Cr( VI ). The removal efficiency of Cr( VI ) increased with increasing reaction temperature and decreased with increasing initial pH value. Humic acid had a certain impact on the degradation of Cr( VI ) in soil. The removal of Cr( VI ) followed the pseudo first order reduction kinetics model, and the relationship between the reduction rate and the reaction temperature accorded with Arrhenius law, and the reaction activation energy ( $E_a$ ) was 104.26 kJ·mol<sup>-1</sup>.

**Key words:** nZVI/Cu; soil remediation; Cr( VI ); reduction kinetics; degradation mechanism

近年来我国土壤污染日益严峻<sup>[1]</sup>, 关于土壤修复的研究也受到越来越多的关注. 铬是土壤重金属污染中的一类重要污染物, 在自然界中铬主要以三价铬 Cr( III ) 和六价铬 Cr( VI ) 的形式存在, 其中六价铬 Cr( VI ) 是一种具有致癌性和致畸性的有毒物质<sup>[2]</sup>. 目前, 修复土壤中重金属的方法主要有物理法如客土法、热处理法<sup>[3]</sup>, 可是对土壤环境扰动太大成本高; 化学法主要包括淋溶法<sup>[4]</sup>、电动修复法<sup>[5]</sup>, 但在修复时容易造成二次污染; 植物修复法<sup>[6]</sup>、微生物修复法<sup>[7]</sup> 成本低对土壤扰动小, 但是修复周期长去除效果一般.

纳米零价铁(nanoscale zerovalent iron, nZVI) 比表面积大, 反应活性高并且应用灵活<sup>[8]</sup>, 近年来在

修复地下水中的重金属<sup>[9]</sup>、无机物<sup>[10]</sup> 以及三氯乙烯<sup>[11]</sup>、多溴联苯醚<sup>[12]</sup>、氯硝基苯<sup>[13]</sup> 等有机化合物方面取得了显著的效果. 但是由于纳米零价铁的强还原性, 使其在制备、保存过程中容易发生腐蚀和氧化反应, 形成铁的氢氧化物<sup>[14]</sup>, 降低纳米零价铁的修复效率. 近些年来许多学者研究发现在纳米零价铁体系中掺杂另外一种金属后, 能促进表面电子转移加快反应速率<sup>[15]</sup>, 进一步提高纳米零价铁的反应活性, 在一定程度上也可以防止钝化层的形

收稿日期: 2015-09-09; 修订日期: 2015-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276174); 山西省基础研究计划项目(2013011040-1)

作者简介: 马少云(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为重金属污染土壤修复技术, E-mail: tylgmasy@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: zhufang@tyut.edu.cn

成<sup>[16]</sup>. 在纳米零价铁表面负载金属 Pd 后对高氯苯<sup>[17]</sup>、四氯乙烯<sup>[18]</sup>等进行还原脱氯,负载金属 Au 或 Ag 后修复地下水中镉和硝酸盐<sup>[19]</sup>,负载金属 Ni<sup>[20]</sup>或 Cu<sup>[21]</sup>后去除溶液中重金属的效率均明显高于单纯的纳米零价铁,其中由于铜廉价易得应用更加广泛<sup>[22]</sup>. Lai 等<sup>[23]</sup>学者研究发现在微米级零价铁表面负载一定量的铜可以增加其催化反应活性,对溶液中 PNP 的去除率可达到 98%; Liu 等<sup>[24]</sup>学者研究发现铁铜双金属反应活性更高,对 EDTA、TOC 和 TN 的去除率可分别达到 90%、60% 和 39%; Ju 等<sup>[25]</sup>学者研究发现零价铁表面负载铜后双金属系统在 1h 内就可以有效地去除溶液中的合成染料罗丹明 B. 但是目前关于去除土壤中六价铬的研究却鲜见报道.

本文采用实验室自制纳米铁铜双金属 (nZVI/Cu) 去除铬污染土壤中的六价铬,通过 SEM, XRD 等方法对材料进行表征,研究 nZVI/Cu 加入量、初始 pH、温度以及腐殖酸浓度等因素对去除六价铬的影响以及其还原动力学规律,旨在为纳米铁铜双金属颗粒修复污染土壤的实际应用提供理论依据.

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料及仪器

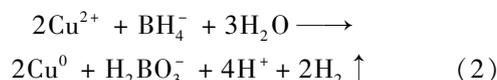
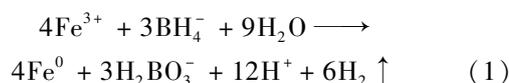
试剂:六水合氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 国药集团化学有限公司)、五水合硫酸铜 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 国药集团化学有限公司)、硼氢化钠 ( $\text{NaBH}_4$ , 分析纯, 天津市福晨化学试剂有限公司)、二苯碳酰二肼 ( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ , 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、无水乙醇 (分析纯, 国药集团化学有限公司)、重铬酸钾 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 分析纯, 国药集团化学有限公司)、腐殖酸 (分析纯, 国药集团化学有限公司)、冰醋酸 (分析纯, 国药集团化学有限公司).

仪器:SP-752 紫外可见分光光度计 (上海光谱有限责任公司), SHA-C 型恒温振荡器 (国华仪器厂), HH-1 型数显恒温水浴锅 (环宇科学仪器厂), JJ-1 型电动增力搅拌器 (金坛市环宇科学仪器厂), pHS-3C 精密 pH 计 (上海雷磁), D2F-6021 型真空干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司), FA2004 型万分之一电子天平 (上海舜宇恒平科学仪器有限公司).

### 1.2 nZVI/Cu 的制备

将  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  按比例加入三口烧瓶,再加入 50 mL 乙醇水溶液,在 25℃ 下搅拌

直至固体溶解,然后加入 50mL  $\text{NaBH}_4$  水溶液,滴加完后继续搅拌 20min,整个过程均通入氮气. 其中反应方程为:



将制备所得的黑色固液混合物迅速抽滤,并分别用去离子水和无水乙醇清洗,真空干燥后备用.

### 1.3 材料表征

通过扫描电子显微镜 (SEM) 分析新鲜制备的 nZVI/Cu 颗粒的表面形貌特征;通过 X 射线衍射 (XRD) 分析 nZVI/Cu 材料反应前后物质形态的变化.

### 1.4 实验过程

将原土过 1 mm 筛,根据 Cr(VI) 与土壤的比例称取一定量的重铬酸钾,溶于去离子水后与原土均匀混合,置于室内通风处自然阴干,使用前研磨过筛. 按固液比 1:12.5 的比例将 Cr(VI) 污染土壤和醋酸稀释溶液置于锥形瓶,根据实验需要加入一定量的腐殖酸,添加 NaOH 或 HCl 控制所需的 pH 值,加入一定量的 nZVI/Cu 后进行水浴振荡,反应开始后间隔不同时间取出样品,经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后采用二苯基碳酰二肼分光光度法<sup>[26]</sup>测定溶液中 Cr(VI) 的浓度.

## 2 结果与分析

### 2.1 nZVI/Cu 的表征

nZVI/Cu 的扫描电镜结果如图 1 所示,可知实验室制得的 nZVI/Cu 形态均匀,粒径在 20 ~ 50nm 范围内,单个粒子呈球状,颗粒间相互链接最后呈链状团聚. nZVI/Cu 反应前后的 X 射线衍射如图 2 所示,通过与 JCPDF 标准数据卡片的数据对照,图 2(a) 中在  $2\theta = 44.96^\circ$  处为纳米零价铁的衍射峰,在  $2\theta$  为  $43.36^\circ$ 、 $50.04^\circ$ 、 $73.9^\circ$  处为单质铜的衍射峰,图 2(b) 中在  $2\theta = 36.46^\circ$  处存在非常明显的铁的氧化物的衍射峰,在  $2\theta$  为  $26.98^\circ$ 、 $61.08^\circ$  处出现铁的氢氧化物的衍射峰,在  $2\theta$  为  $42.28^\circ$ 、 $73.26^\circ$  处出现了铜的氧化物的衍射峰,说明在反应过程中纳米零价铁作为还原剂最终被氧化为铁的氧化物和氢氧化物,同时也有一小部分零价铜发生氧化.

### 2.2 nZVI/Cu 加入量对去除效果的影响

按固液比为 1:12.5 的比例将 Cr(VI) 污染土壤和醋酸稀释溶液置于锥形瓶,调节 pH 为 7,分别投

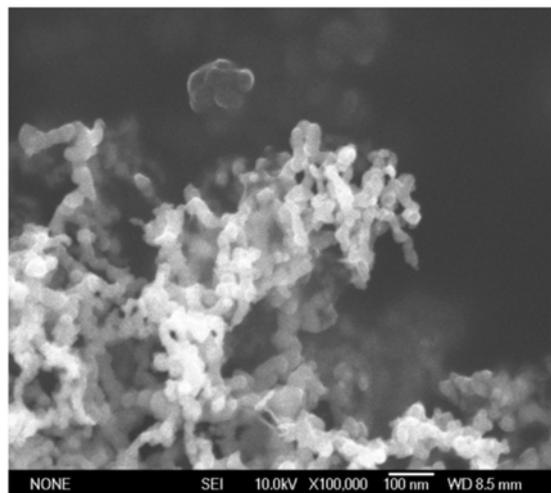


图1 nZVI/Cu 的扫描电镜图

Fig. 1 SEM photograph of nZVI/Cu

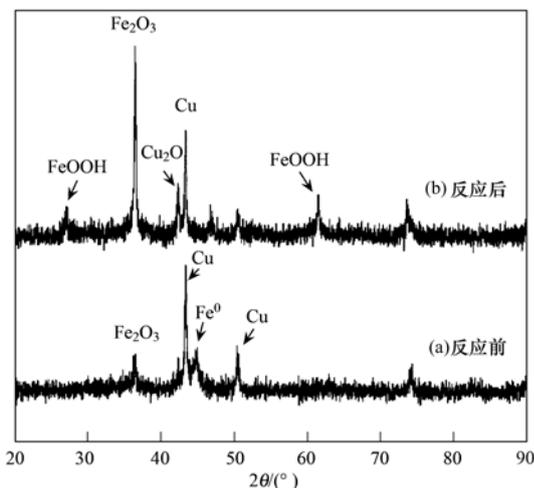


图2 nZVI/Cu 反应前和反应后的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of nZVI/Cu before reaction and after reaction

加 1.2、1.6 和 2 g·L<sup>-1</sup> 的 nZVI/Cu, 30℃ 时在不同反应时间下对 Cr(VI) 进行测定, 研究不同 nZVI/Cu 加入量对 Cr(VI) 去除效果的影响, 结果如图 3 所示。

从图 3 可看出, 土壤溶液中 Cr(VI) 的去除率随反应时间的延长逐渐增加, 当 nZVI/Cu 投加量为 2 g·L<sup>-1</sup> 时反应前 5 min 的还原速度很快, Cr(VI) 浓度快速下降, 反应 10 min Cr(VI) 去除率就可以达到 99% 以上, 投加量为 1.2 g·L<sup>-1</sup> 时, 前 10 min Cr(VI) 的去除率从 52.76% 升至 78.10%, 增加了 26%, 而之后的 20 min 里去除率只增加了 16% 最终达到 94.38%, 变化趋势相同。nZVI/Cu 去除 Cr(VI) 主要是通过还原和吸附共沉淀作用。Cr(VI) 的修复过程一般在材料的表面发生, 由于 nZVI/Cu 具有较大的比表面积所以吸附能力尤为突出, 反应的初始阶段实际以

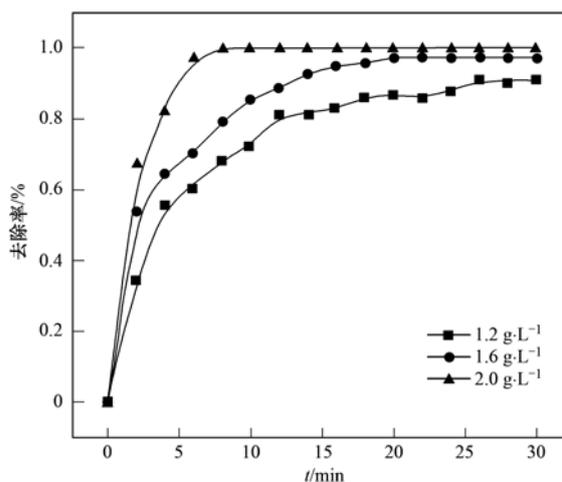
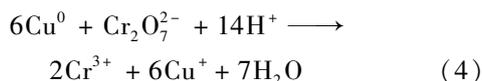
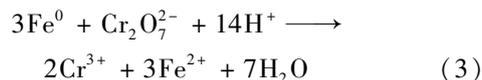


图3 nZVI/Cu 加入量对去除效果的影响

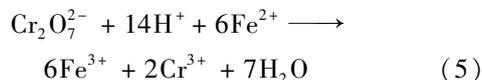
Fig. 3 Effect of nZVI/Cu dose on the removal of Cr(VI)

吸附作用为主, 然后暴露在外面的纳米零价铁以及少部分单质铜将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 单质铜作为催化剂使纳米零价铁的还原作用进一步加强, 因此 nZVI/Cu 被氧化后主要会形成二价铁和三价铁离子, 两者都可发生水解反应形成 Fe(OH)<sub>2</sub> 和 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀及络合离子, 两种沉淀在析出的过程中对水中的铬离子有良好的吸附能力, 可以促进铬的沉降作用, 从而更好地去除重金属<sup>[19]</sup>. 而当 OH<sup>-</sup> 存在时游离出的 Cr(III) 可以进一步以沉淀形式析出。

nZVI/Cu 还原 Cr(VI) 过程中会发生的反应方程式:



反应生成的 Fe<sup>2+</sup> 进一步还原 Cr(VI), 反应方程式如下:



Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 首先被还原为 Cr<sup>3+</sup>, 生成的 Cr<sup>3+</sup> 吸附到 nZVI/Cu 的表面, 然后 Cr<sup>3+</sup> 与 nZVI/Cu 表面的羟基氧化铁膜生成一种以 Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>(OH)<sub>3</sub> 或者 Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>OOH 为主要成分的保护膜. 此时, 生成的 Cr-Fe 膜将阻断电子在 nZVI/Cu 与 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 之间的传输<sup>[27]</sup>, 从而反应速率减小, 去除率降低. 所以反应 10 min 之后 Cr(VI) 主要以吸附的方式被缓慢去除, 去除效率明显低于 10 min 之前。

### 2.3 pH 值对去除效果的影响

按固液比为 1:12.5 的比例将 Cr(VI) 污染土壤

和醋酸稀释溶液置于锥形瓶,调节溶液 pH 分别为 5、7、9,加入  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  nZVI/Cu,  $30^\circ\text{C}$  时不同反应时间下对 Cr(VI) 进行测定,研究不同 pH 值对 nZVI/Cu 去除 Cr(VI) 的影响,结果如图 4 所示。

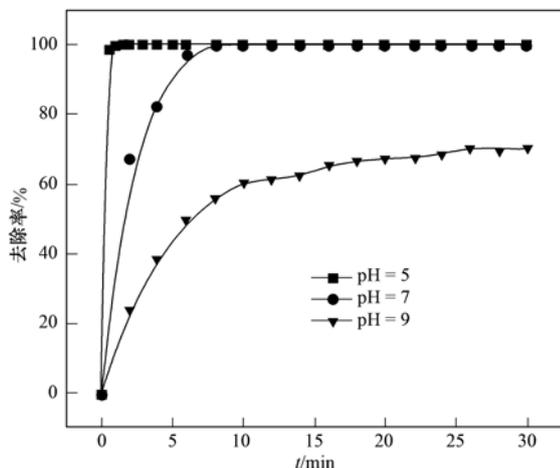


图 4 pH 值对去除效果的影响

Fig. 4 Effect of pH on the removal of Cr(VI)

从图 4 可以看出, pH 值对 nZVI/Cu 去除 Cr(VI) 的效果影响很大, Cr(VI) 的去除效果随 pH 值的增加逐渐变差, pH = 7 时, 10 min 内 Cr(VI) 的去除率就可以达到 99% 以上, 而 pH 增加至 9 时, 30 min 时 Cr(VI) 的去除率也只有 70.25%。说明碱性条件不利于 nZVI/Cu 对 Cr(VI) 的去除, 这主要因为增大  $\text{H}^+$  浓度将使得反应向有利于 Cr(VI) 还原的方向移动, 如公式(3)和公式(4)所示, 在酸性条件下 nZVI/Cu 氧化生成的  $\text{Fe}^{2+}$  可进一步还原 Cr(VI), 如公式(5)所示, 而且酸性条件也能有效抑制材料表面沉淀物的沉积, 使 nZVI/Cu 表面的活性反应位充分暴露接触, 促进了 Cr(VI) 还原反应的进行。在碱性条件下,  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  结合形成的一系列氢氧化亚铁络合离子如  $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})]^-$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2-}$  等对 Cr(VI) 可能有一定的吸附作用<sup>[28]</sup>, 但是增多的氢氧化物不仅会抑制反应的进行, 另一方面也会对 nZVI/Cu 产生钝化现象, 阻碍 nZVI/Cu 与 Cr(VI) 的接触, 影响六价铬被还原以及铬铁共沉淀的形成, 导致去除率降低。

#### 2.4 温度对去除效果的影响

按固液比为 1:12.5 的比例将 Cr(VI) 污染土壤和醋酸稀释溶液置于锥形瓶, 调节溶液 pH 为 7, 加入  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  nZVI/Cu, 在不同温度条件下对 Cr(VI) 进行测定, 研究不同反应温度对 nZVI/Cu 去除 Cr(VI) 的影响, 结果如图 5 所示。

温度是影响化学反应速率的关键因素。从图 5

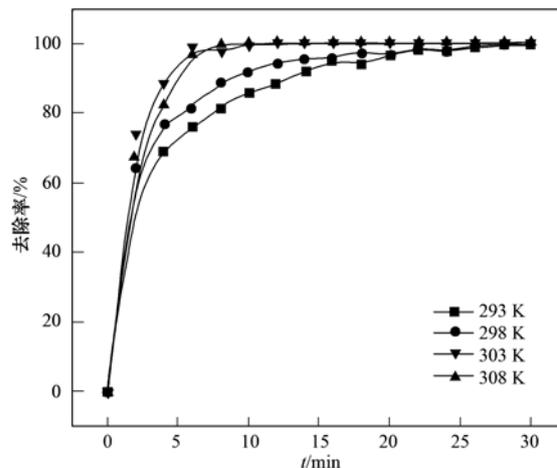


图 5 温度对去除效果的影响

Fig. 5 Effect of temperature on the removal of Cr(VI)

可知, Cr(VI) 的去除率随着温度的升高而增加, 温度为  $25^\circ\text{C}$  时, 需要 30 min Cr(VI) 的去除率才可达到 99% 以上, 而当温度升至  $30^\circ\text{C}$  时在 10 min 之内就会取得相同的去除效果, 变化比较明显, 温度超过  $30^\circ\text{C}$  后, Cr(VI) 的去除率随温度的升高缓慢增大, 说明提高反应温度能加速 nZVI/Cu 对 Cr(VI) 的还原。

用阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 公式计算 nZVI/Cu 去除 Cr(VI) 的反应活化能:

$$\ln k_{\text{obs}} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A_0 \quad (6)$$

式中,  $E_a$  为活化能 ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $A_0$  为指前因子 ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_{\text{obs}}$  为一级动力学速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ),  $R$  为气体常数 [ $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ],  $T$  为反应温度 (K), 做  $\ln k_{\text{obs}} - 1/T$  图, 如图 6 所示, 算出  $E_a$  为  $104.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 一般化学反应的活化能为  $60 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 说明该还原反应是比较容易进行的。

温度升高不仅加快了反应体系中离子的运动速度, 加速了  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子与 nZVI/Cu 的接触, 而且还提供了 Cr(VI) 降解所需的活化能, 使更多的 Cr(VI) 转化为活化分子。

#### 2.5 添加腐殖酸对去除效果的影响

按固液比为 1:12.5 的比例将 Cr(VI) 污染土壤和醋酸稀释溶液置于锥形瓶, 调节溶液 pH 为 7, 加入  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  nZVI/Cu, 研究腐殖酸对 nZVI/Cu 去除 Cr(VI) 的影响, 结果如图 7 所示。

腐殖酸 (HA) 是自然界中广泛存在的大分子有机物, 研究 HA 对 nZVI/Cu 去除 Cr(VI) 的影响对土壤修复的实际应用有很大的意义。从图 7 可看出, 土壤中腐殖酸浓度越大, nZVI/Cu 去除 Cr(VI) 的

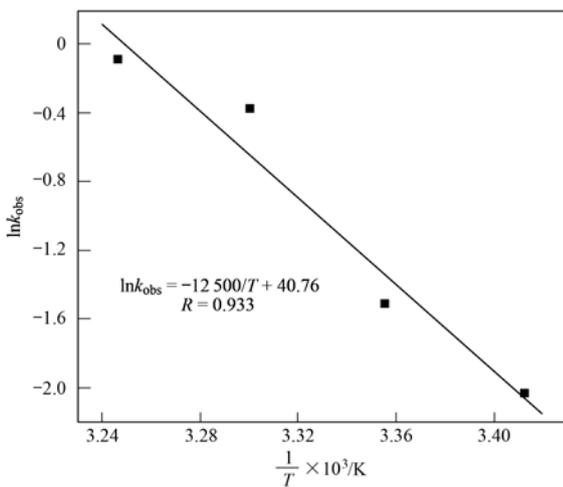


图 6 与  $1/T$  的关系

Fig. 6 Relation between  $\ln k_{obs}$  and  $1/T$

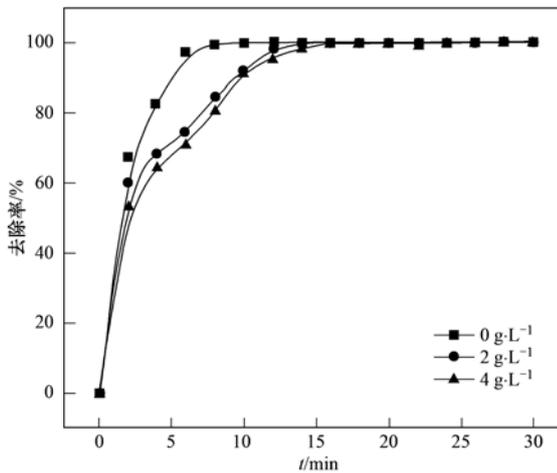


图 7 腐殖酸对去除效果的影响

Fig. 7 Effect of HA on the removal of Cr(VI)

效果越差,土壤中腐殖酸浓度为 $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时经过 16 min 后 nZVI/Cu 对 Cr(VI) 的去除率达到 99% 以上,与腐殖酸浓度为  $0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  相比推迟了 8 min,说明腐殖酸对 Cr(VI) 的去除有一定的影响但并不显著,即腐殖酸的存在不利于 nZVI/Cu 对 Cr(VI) 的还原. 这主要是因为腐殖酸是一种水溶性大分子胶体,其本身会在 nZVI/Cu 颗粒表面进行吸附修饰,从而会对污染物在 nZVI/Cu 上的吸附还原性能产生抑制作用,但是由于腐殖酸的粒径相对于 nZVI/Cu 要大很多,所以对 nZVI/Cu 的影响并不是很明显,增加反应接触时间后也可以达到相同的去除效果.

### 2.6 nZVI/Cu 对 Cr(VI) 的还原动力学规律

nZVI/Cu 与 Cr(VI) 的反应和 nZVI 与 Cr(VI) 的反应一样都属于表面进行的多相表面反应,都可用

Langmuir-Hinshelwood 一级动力学模型来描述<sup>[29]</sup>:

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{Kbc}{1 + bc} \quad (7)$$

式中,  $K$  为固体表面的反应速率常数;  $b$  为吸附常数.

当反应底物浓度很低时,  $bc \ll 1$ , 式(7)可简化为:

$$v = -\frac{dc}{dt} = Kbc = k_{obs}c \quad (8)$$

式中,  $k_{obs} = Kb$ . 此时,反应可简化为伪一级反应,对式(8)积分得:

$$\ln(c_t/c_0) = k_{obs}t \quad (9)$$

由式(9)可知,  $\ln(c_t/c_0)$  与反应时间  $t$  (min) 呈线性关系,斜率  $k_{obs}$  即为表观速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ). 将图 8 中的实验数据选定时间段以  $\ln(c_t/c_0)$  对  $t$  做线性拟合得到图 9.

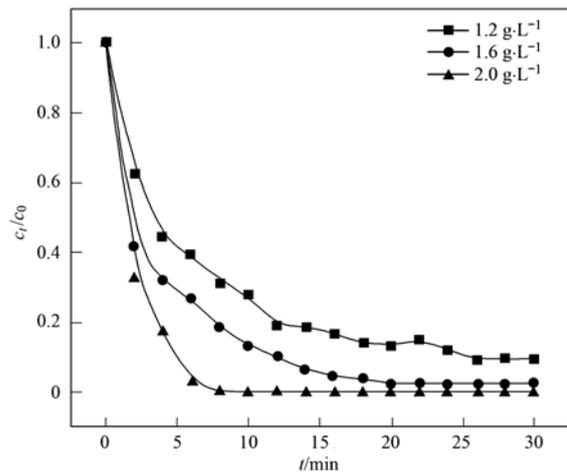


图 8 nZVI/Cu 对 Cr(VI) 的还原速率曲线

Fig. 8 Reduction rate curves of Cr(VI) by nZVI/Cu

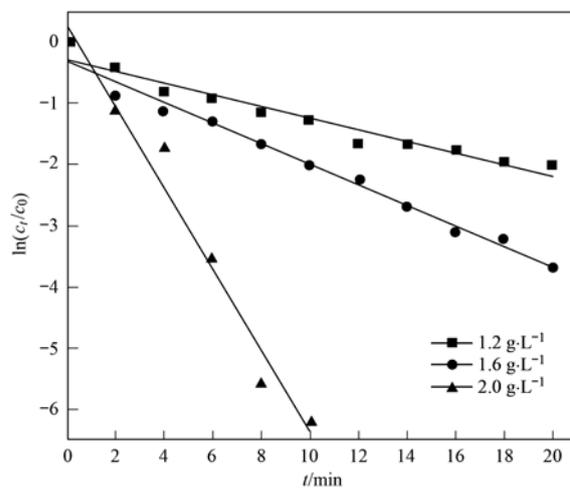


图 9  $\ln(c_t/c_0)$  与  $t$  的关系

Fig. 9 Relation between  $\ln(c_t/c_0)$  and  $t$

如图 9 显示,投加量为  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时 10 min 内  $\ln(c_t/c_0)$  与  $t$  呈一定的线性关系(相关系数  $R^2 = 0.967$ ),20 min 内投加量为  $1.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时  $\ln(c_t/c_0)$  都与  $t$  呈一定的线性关系(相关系数  $R^2 = 0.982$ ),投加量为  $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时  $\ln(c_t/c_0)$  都与  $t$  也呈一定的线性关系(相关系数  $R^2 = 0.942$ ),可见 nZVI/Cu 对 Cr(VI) 的还原过程是符合伪一级反应动力学的,并且随着 nZVI/Cu 添加量的增多还原速率增加,表观速率常数也随之大幅度增加,分别为  $0.0955$ 、 $0.1685$ 、 $0.6609 \text{ min}^{-1}$ ,说明 nZVI/Cu 的加入量对 Cr(VI) 去除效果影响很大。

### 3 结论

(1)通过 SEM 观察得 nZVI/Cu 单个粒子呈球状,形态均匀,粒径在  $20 \sim 50 \text{ nm}$  范围内;通过对 nZVI/Cu 反应前后进行 XRD 表征发现,反应过程中纳米零价铁发生氧化生成铁的氧化物和氢氧化物,零价铜主要起催化作用,但也有氧化现象。

(2)nZVI/Cu 对土壤中的 Cr(VI) 有较好的去除效果,当 pH 为 7,反应温度为  $30^\circ\text{C}$  时,加入  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  nZVI/Cu 土壤中 Cr(VI) 的去除率可以达到 99% 以上。

(3)nZVI/Cu 加入量、pH 值和反应温度都是影响 Cr(VI) 去除的主要因素,增加材料用量,降低 pH 值,提高反应温度都有利于 nZVI/Cu 去除土壤中的 Cr(VI),腐殖酸会吸附在材料表面对 nZVI/Cu 去除 Cr(VI) 有一定的影响。

(4)nZVI/Cu 降解 Cr(VI) 的过程符合伪一级反应动力学,还原速率随 nZVI/Cu 投加量的增加而增加;还原速率与反应温度的关系符合阿仑尼乌斯(Arrhenius)定律,反应活化能  $E_a$  为  $104.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,与一般化学反应的活化能相比偏低,反应比较容易进行。

#### 参考文献:

- [ 1 ] Zhang J, Zhang G L, Cai D Q, *et al.* Immediate remediation of heavy metal (Cr(VI)) contaminated soil by high energy electron beam irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **285**: 208-211.
- [ 2 ] Vinuth M, Naik H S B, Manjanna J. Remediation of hexavalent chromium from aqueous solution using clay mineral Fe(II)-montmorillonite: encompassing anion exclusion impact [J]. *Applied Surface Science*, 2015, **357**: 1244-1250.
- [ 3 ] Yao Z T, Li J H, Xie H H, *et al.* Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, **16**: 722-729.
- [ 4 ] Jean-Soro L, Bordas F, Bollinger J C. Column leaching of chromium and nickel from a contaminated soil using EDTA and citric acid[J]. *Environmental Pollution*, 2012, **164**: 175-181.
- [ 5 ] Giannis A, Pentari D, Wang J Y, *et al.* Application of sequential extraction analysis to electrokinetic remediation of cadmium, nickel and zinc from contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **184**(1-3): 547-554.
- [ 6 ] Ali H, Khan E, Sajad M A. Phytoremediation of heavy metals—concepts and applications [J]. *Chemosphere*, 2013, **91**(7): 869-881.
- [ 7 ] Smith E, Thavamani P, Ramadass K, *et al.* Remediation trials for hydrocarbon-contaminated soils in arid environments: evaluation of bioslurry and biopiling techniques[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2015, **101**: 56-65.
- [ 8 ] O'Carroll D, Sleep B, Krol M, *et al.* Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation [J]. *Advances in Water Resources*, 2013, **51**: 104-122.
- [ 9 ] Kanel S R, Grenèche J M, Choi H. Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale Zero-Valent iron as a colloidal reactive barrier material [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(6): 2045-2050.
- [ 10 ] Chen S S, Hsu H D, Li C W. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2004, **6**(6): 639-647.
- [ 11 ] Liu Y Q, Majetich S A, Tilton R D, *et al.* TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(5): 1338-1345.
- [ 12 ] 杨雨寒,徐伟伟,彭思侃,等. 纳米零价铁降解水中多溴联苯醚(PBDEs)及降解途径研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(3): 964-971.
- [ 13 ] 付融冰. 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[J]. *环境科学*, 2014, **35**(4): 1351-1357.
- [ 14 ] 邱心泓,方战强. 修饰型纳米零价铁降解有机卤化物的研究[J]. *化学进展*, 2011, **22**(2-3): 291-297.
- [ 15 ] Chun C L, Baer D R, Matson D W, *et al.* Characterization and reactivity of iron nanoparticles prepared with added Cu, Pd, and Ni[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(13): 5079-5085.
- [ 16 ] 李瑛,肖阳,李筱琴,等. 纳米零价铁及其双金属体系对非降解研究[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(2): 499-507.
- [ 17 ] 李杰,王芳,杨兴伦,等. 纳米铁和钯铁对水体中高氯苯的降解特性[J]. *环境科学*, 2011, **32**(3): 692-697.
- [ 18 ] Cho Y, Choi S I. Degradation of PCE, TCE and 1,1,1-TCA by nanosized FePd bimetallic particles under various experimental conditions[J]. *Chemosphere*, 2010, **81**(7): 940-945.
- [ 19 ] Su Y M, Adeleye A S, Huang Y X, *et al.* Simultaneous removal of cadmium and nitrate in aqueous media by nanoscale zerovalent iron (nZVI) and Au doped nZVI particles[J]. *Water Research*, 2014, **63**: 102-111.
- [ 20 ] Kadu B S, Sathe Y D, Ingle A B, *et al.* Efficiency and recycling capability of montmorillonite supported Fe-Ni bimetallic nanocomposites towards hexavalent chromium remediation [J].

- Applied Catalysis B: Environmental, 2011, **104** (3-4): 407-414.
- [21] Hu C Y, Lo S L, Liou Y H, *et al.* Hexavalent chromium removal from near natural water by copper-iron bimetallic particles[J]. Water Research, 2010, **44**(10): 3101-3108.
- [22] Rivero-Huguet M, Marshall W D. Reduction of hexavalent chromium mediated by micro-and nano-sized mixed metallic particles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **169**(1-3): 1081-1087.
- [23] Lai B, Zhang Y H, Chen Z Y, *et al.* Removal of *p*-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by the micron-scale iron-copper (Fe/Cu) bimetallic particles [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, **144**: 816-830.
- [24] Liu X, Fan J H, Hao Y, *et al.* The degradation of EDTA by the bimetallic Fe-Cu/O<sub>2</sub> system[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **250**: 354-365.
- [25] Ju Y M, Liu X W, Liu R L, *et al.* Environmental application of millimeter-scale sponge iron (*s*-Fe<sup>0</sup>) particles (II): the effect of surface copper [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **287**: 325-334.
- [26] GB 7467-1987, 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法[S].
- [27] 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.
- [28] Luo S, Yang S G, Wang X D, *et al.* Reductive degradation of tetrabromobisphenol A over iron-silver bimetallic nanoparticles under ultrasound radiation [J]. Chemosphere, 2010, **79**(6): 672-678.
- [29] Singh R, Misra V, Singh R P. Removal of hexavalent chromium from contaminated ground water using zero-valent iron nanoparticles [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, **184**(6): 3643-3651.

## CONTENTS

Exploring the Severe Haze in Beijing During December, 2015; Pollution Process and Emissions Variation .....	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, NIE Teng, <i>et al.</i> (1593)
Pollution Characteristics and Source of HULIS in the Fine Particle During the Beijing APEC .....	ZHOU Xue-ming, QI Xue-jiao, XIANG Ping, <i>et al.</i> (1602)
Seasonal Variation Characteristics and Potential Source Contribution of Sulfate, Nitrate and Ammonium in Beijing by Using Single Particle Aerosol Mass Spectrometry .....	LIU Lang, ZHANG Wen-jie, DU Shi-yong, <i>et al.</i> (1609)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of PM <sub>2.5</sub> in Lanzhou City .....	WANG Xin, NIE Yan, CHEN Hong, <i>et al.</i> (1619)
Pollution Level and Source Apportionment of Atmospheric Particles PM <sub>2.5</sub> in Southwest Suburb of Chengdu in Spring .....	LIN Yu, YE Zhi-xiang, YANG Huai-jin, <i>et al.</i> (1629)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Simian Mountain Background Station in Mid-subtropical Region .....	LIU Wei-ming, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (1639)
Establishment of Method for Health Risk Assessment of Pollutants from Fixed Sources .....	CHEN Qiang, WU Huan-bo (1646)
Testing of Concentration and Characteristics of Particulate Matters Emitted from Stationary Combustion Sources in Beijing .....	HU Yue-qi, WU Xiao-dong, WANG Chen, <i>et al.</i> (1653)
Pollution Evaluation and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in the Parks of Nanjing .....	WANG Cheng, QIAN Xin, LI Hui-ming, <i>et al.</i> (1662)
CoCuMnO <sub>2</sub> Photocatalyzed Oxidation of Multi-component VOCs and Kinetic Analysis .....	MENG Hai-long, BO Long-li, LIU Jia-dong, <i>et al.</i> (1670)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Tidal Reach and Estuary of the Daliao River and Analysis of Potential Eutrophication .....	ZHANG Lei, CAO Wei, MA Ying-qun, <i>et al.</i> (1677)
Spatial Distribution of Stable Isotope from the Lakes in Typical Temperate Glacier Region .....	SHI Xiao-yi, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (1685)
$\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ Tracing of Nitrate Sources in Beijing Urban Rivers .....	ZHAO Qing-liang, MA Hui-ya, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (1692)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Nitrate Pollution in Shallow Groundwater of Liujiang Basin .....	WANG He, GU Hong-biao, CHI Bao-ming, <i>et al.</i> (1699)
Nitrogen Losses Under the Action of Different Land Use Types of Small Catchment in Three Gorges Region .....	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1707)
Interception Effect of Ecological Ditch on Nitrogen Transport in Agricultural Runoff in Subtropical China .....	WANG Di, LI Hong-fang, LIU Feng, <i>et al.</i> (1717)
Biodegradation Coefficients of Typical Pollutants in the Plain Rivers Network .....	FENG Shuai, LI Xu-yong, DENG Jian-cai (1724)
Influence of Submerged Plants on Microbial Community Structure in Sediment of Hongze Lake .....	ZHANG Ding-yu, ZHANG Ting-xi, DONG Dan-ping, <i>et al.</i> (1734)
Community Structure Characteristics of Diatom in Reservoirs Located in the South of Jiangsu Province, China and Its Control Factors .....	REN Jie, ZHOU Tao, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> (1742)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Mercury in Hengshuihu Wetland, Hebei Province .....	WANG Nai-shan, ZHANG Man-yin, CUI Li-juan, <i>et al.</i> (1754)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments in Shunde Waterway, Southern China .....	CAI Yi-min, CHEN Wei-ping, PENG Chi, <i>et al.</i> (1763)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of PBDEs in Water and Sediment from an Electronic Waste Dismantling Area in Taizhou .....	CHEN Xiang-ping, PENG Bao-qi, LÜ Su-ping, <i>et al.</i> (1771)
Major Ionic Features and Their Controlling Factors in the Upper-Middle Reaches of Wujiang River .....	HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (1779)
Export of Total Organic Carbon (TOC) from Karst Watershed and Its Influencing Factors; An Example from Xueyudong Underground River System, Chongqing .....	WANG Qiao-lian, JIANG Yong-jun, CHEN Yu (1788)
Seasonal Variations and Controlling Factors of the Element Contents in Drip Waters Collected from the Baojingong Cave in Guangdong Province .....	HUANG Jia-yi, CHEN Lin, CHEN Qiong, <i>et al.</i> (1798)
Tracing the Fecal Contamination Sources Based on <i>Bacteroides</i> 16S rRNA PCR-DGGE in Karst Groundwater; Taking Laolongdong Underground River System, Nanshan, Chongqing as an Example .....	ZHANG Hong, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1805)
Sources and Variation Characteristics of Dissolved Lipid Biomarkers in a Typical Karst Underground River .....	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (1814)
Formation of Halogenated By-products in Co <sup>2+</sup> Activated Peroxymonosulfate Oxidation Process .....	LIU Kuo, JIN Hao, DONG Wei, <i>et al.</i> (1823)
Aspartic Acid Generated in the Process of Chlorination Disinfection By-product Dichloroacetonitrile .....	DING Chun-sheng, LI Nai-jun, ZHANG Tao, <i>et al.</i> (1831)
Influencing Factors of Assimilable Organic Carbon (AOC) Formation in Drinking Water During Ozonation Process .....	DONG Bing-zhi, ZHANG Jia-li, HE Chang (1837)
Wastewater Quantity and Quality Fluctuation Characteristics of Typical Area of Hybrid Sewage System .....	CHENG Xun, ZHANG Ming-kai, LIU Yan-chen, <i>et al.</i> (1845)
Preparation of HDTMA-modified Zeolite and Its Performance in Nitro-phenol Adsorption from Wastewaters .....	GUO Jun-yuan, WANG Bin (1852)
Selection of Suitable Microalgal Species for Sorption of Uranium in Radioactive Wastewater Treatment .....	LI Xin, HU Hong-ying, YU Jun-yi, <i>et al.</i> (1858)
Magnetic Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Microparticles Conditioning-Pressure Electro-osmotic Dewatering (MPEOD) of Sewage Sludge .....	QIAN Xu, WANG Yi-li, ZHAO Li (1864)
Stability of Short-cut Nitrification Nitrogen Removal in Digested Piggery Wastewater with an Intermittently Aerated Sequencing Batch Reactor .....	SONG Xiao-yan, LIU Rui, SHUI Yong, <i>et al.</i> (1873)
Effect of Irrigation Patterns on Soil CO <sub>2</sub> and N <sub>2</sub> O Emissions from Winter Wheat Field in North China Plain .....	GUO Shu-fang, QI Yu-chun, YIN Fei-hu, <i>et al.</i> (1880)
Characteristics of Dissolved CH <sub>4</sub> and N <sub>2</sub> O Concentrations of Weihe River in Xinxiang Section in Spring .....	HOU Cui-cui, ZHANG Fang, LI Ying-chen, <i>et al.</i> (1891)
Effect of Stimulated N Deposition on N <sub>2</sub> O Emission from a <i>Stipa krylovii</i> Steppe in Inner Mongolia, China .....	YANG Han-yue, ZHANG Ting, HUANG Yong-mei, <i>et al.</i> (1900)
Response of Soil Respiration and Organic Carbon to Returning of Different Agricultural Straws and Its Mechanism .....	CAO Zhan-bo, WANG Lei, LI Fan, <i>et al.</i> (1908)
Spatial Variability and Distribution Pattern of Soil Organic Matter in a Mollisol Watershed of China .....	GAO Feng-jie, MA Quan-lai, HAN Wen-wen, <i>et al.</i> (1915)
Effects of Tillage on Distribution of Heavy Metals and Organic Matter Within Purple Paddy Soil Aggregates .....	SHI Qiong-bin, ZHAO Xiu-lan, CHANG Tong-ju, <i>et al.</i> (1923)
Distribution Characteristics and Potential Ecological Hazards Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Soil Profiles in Southeast Suburb of Beijing .....	ZHAO Qian, MA Lin, LIU Yi-fei, <i>et al.</i> (1931)
Contamination Assessment and Sources Analysis of Soil Heavy Metals in Opencast Mine of East Junggar Basin in Xinjiang .....	LIU Wei, YANG Jian-jun, WANG Jun, <i>et al.</i> (1938)
Effect of Nano-TiO <sub>2</sub> on Release and Speciation Changes of Heavy Metals in Soil .....	ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, LIANG Li, <i>et al.</i> (1946)
Reduction Kinetics of Cr(VI) in Chromium Contaminated Soil by Nanoscale Zerovalent Iron-copper Bimetallic .....	MA Shao-yun, ZHU Fang, SHANG Zhi-feng (1953)
Inhibition of Low Molecular Organic Acids on the Activity of <i>Acidithiobacillus</i> Species and Its Effect on the Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil .....	SONG Yong-wei, WANG He-ru, CAO Yan-xiao, <i>et al.</i> (1960)
Contribution of Particle Size and Surface Coating of Silver Nanoparticles to Its Toxicity in Marine Diatom <i>Skeletonema costatum</i> .....	HUANG Jun, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (1968)
Rhizospheric Mechanisms of <i>Hemerocallis middendorfii</i> Trautv. et Mey. Remediating Petroleum-contaminated Soil and Metabonomic Analyses of the Root Systems .....	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1978)
Effects of Thermophilic Composting on Antibiotic Resistance Genes (ARGs) of Swine Manure Source .....	ZHENG Ning-guo, HUANG Nan, WANG Wei-wei, <i>et al.</i> (1986)
Interaction Between Sulfonamide Antibiotics Fates and Chicken Manure Composting .....	LIN Hui, WANG Jian-mei, SUN Wan-chun, <i>et al.</i> (1993)

# 《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年5月15日 第37卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 5 May 15, 2016

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@cees. 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@cees. 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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行