

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第2期

Vol.33 No.2

**2012**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

基于人体健康风险的水污染事件污染物安全阈值研究 ..... 郑丙辉, 罗锦洪, 付青, 秦延文, 胡林林 (337)

基于人体健康风险的水污染事件遗传性致癌物安全浓度研究 ..... 罗锦洪, 郑丙辉, 付青, 黄民生 (342)

湿地水环境健康评价方法及案例分析 ..... 李玉凤, 刘红玉, 郝敬锋, 郑因, 曹晓 (346)

北运河下游典型河网区水体中氮磷分布与富营养化评价 ..... 单保庆, 菅宇翔, 唐文忠, 张洪 (352)

漳卫南运河流域水质时空变化特征及其污染源识别 ..... 徐华山, 徐宗学, 唐芳芳, 于伟东, 程燕平 (359)

黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用 ..... 安乐生, 赵全升, 叶思源, 刘贯群, 丁喜桂 (370)

沉积物扰动持续时间对悬浮物中磷形态数量分布的影响 ..... 李大鹏, 黄勇, 李勇, 潘杨 (379)

沉水植物生长期对沉积物和上覆水之间磷迁移的影响 ..... 王立志, 王国祥, 俞振飞, 周贝贝, 陈秋敏, 李振国 (385)

长寿湖表层沉积物氮磷和有机质污染特征及评价 ..... 卢少勇, 许梦爽, 金相灿, 黄国忠, 胡文 (393)

洪泽湖沉积物中营养盐和重金属的垂向分布特征研究 ..... 张文斌, 余辉 (399)

降雨对农家堆肥氮磷流失的影响及其面源污染风险分析 ..... 彭莉, 王莉玮, 杨志敏, 陈玉成, 乔俊婧, 赵中金 (407)

浅水湖泊水动力过程对藻型湖区水体生物光学特性的影响 ..... 刘笑菡, 冯龙庆, 张运林, 赵林林, 朱梦圆, 时志强, 殷燕, 丁艳青 (412)

基于半分析模型的太湖春季水体漫衰减系数  $K_d$  (490) 估算及其遥感反演 ..... 刘忠华, 李云梅, 李瑞云, 吕恒, 檀静, 郭宇龙 (421)

基于 QAA 算法的巢湖悬浮物浓度反演研究 ..... 张红, 黄家柱, 李云梅, 徐祎凡, 刘忠华, 徐昕 (429)

好氧/厌氧潜流湿地结构工艺优化 ..... 李锋民, 单时, 李媛媛, 李扬, 王震宇 (436)

邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻活性氧自由基的影响 ..... 别聪聪, 李锋民, 李媛媛, 王震宇 (442)

Rac-及 S-异丙甲草胺对 2 种微藻毒性特征影响研究 ..... 蔡卫丹, 刘惠君, 方治国 (448)

羟基自由基致死船舶压载水海洋有害生物研究 ..... 白敏冬, 张拿慧, 张芝涛, 陈操, 孟祥盈 (454)

天然菱铁矿改性及强化除砷研究 ..... 赵凯, 郭华明, 李媛, 任燕 (459)

零价铁降解 4-氯硝基苯动力学研究 ..... 廖娣劫, 杨琦, 李俊琦 (469)

水体中氧氟沙星的光化学降解研究 ..... 邵萌, 杨桂朋, 张洪海 (476)

阿替洛尔在硝酸根溶液中的光降解研究 ..... 季跃飞, 曾超, 孟翠, 杨曦, 高士祥 (481)

吡啶在紫外光辐射下的生物降解 ..... 方苗苗, 阎宁, 张永明 (488)

蜜环菌漆酶对蒽醌类染料的脱色条件优化 ..... 朱显峰, 秦仁炳, 余晨晨, 范书军 (495)

$\epsilon$ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究 ..... 曹玉娟, 张扬, 夏军, 徐虹, 冯小海 (499)

丝状菌污泥致密过程的强化条件研究 ..... 李志华, 孙玮, 姬晓琴, 王晓昌 (505)

亚硝化颗粒污泥对温度变化的响应特性研究 ..... 罗远玲, 杨朝晖, 徐峥勇, 周玲君, 黄毓, 肖勇, 曾光明, 汪理科 (511)

我国典型工程机械燃油消耗量及排放清单研究 ..... 李东玲, 吴焯, 周昱, 杜让, 傅立新 (518)

北京市  $PM_{10}$  自动监测网络优化研究 ..... 齐玲, 赵越, 谢绍东 (525)

道路绿化带对街道峡谷内污染物扩散的影响研究 ..... 徐伟嘉, 幸鸿, 余志 (532)

$Fe^{II}$  (EDTA) 络合协同 RDB 去除  $NO$  废气效能及过程分析 ..... 陈浚, 杨宣, 於建明, 蒋轶锋, 陈建孟 (539)

UV-B 辐射对亚热带森林凋落叶氮、磷元素释放的影响 ..... 宋新章, 张慧玲, 江洪, 余树全 (545)

干热河谷林地燥红土固碳特征及“新固定”碳表观稳定性 ..... 唐国勇, 李昆, 孙永玉, 张春华 (551)

九龙江河口表层水体及沉积物中甲烷的分布和环境控制因素研究 ..... 郭莹莹, 陈坚, 尹希杰, 孙治雷, 邵长伟 (558)

秋季黄河口滨岸滩涂湿地系统  $CH_4$  通量特征及影响因素研究 ..... 姜欢欢, 孙志高, 王玲玲, 牟晓杰, 孙万龙, 宋红丽, 孙文广 (565)

我国典型非木浆造纸二噁英排放研究 ..... 王志芳, 丁琼, 王开祥, 吴昌敏, 曲云欢, 赵晓冬 (574)

典型电器工业区河涌沉积物中的多溴联苯醚空间和垂直分布 ..... 邱孟德, 邓代永, 余乐洹, 孙国萍, 麦碧娴, 许玫英 (580)

电子废物拆解区农业土壤中多氯联苯的污染特征 ..... 王学彤, 李元成, 张媛, 缪绎, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (587)

北京科教园区绿地土壤中多环芳烃的残留特征与潜在风险 ..... 彭驰, 王美娥, 欧阳志云, 焦文涛, 陈卫平 (592)

上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价 ..... 柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 庄腾飞, 施振香, 卢小遮 (599)

海河流域北部地区河流沉积物重金属的生态风险评价 ..... 尚林源, 孙然好, 王赵明, 汲玉河, 陈利顶 (606)

三峡库区消落带不同水位高程土壤重金属含量及污染评价 ..... 王业春, 雷波, 杨三明, 张晟 (612)

超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中细菌群落结构分析 ..... 叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝健, 蔡明山, 许燕滨, 占星星 (618)

大庆聚驱后油藏内源微生物群落结构解析与分布特征研究 ..... 赵玲侠, 高配科, 曹美娜, 高梦黎, 李国强, 朱旭东, 马挺 (625)

不同碳源刺激对老化污染土壤中 PAHs 降解研究 ..... 尹春芹, 蒋新, 王芳, 王聪颖 (633)

应用电致化学发光分子探针技术对微小原甲藻的检测 ..... 朱霞, 甄毓, 米铁柱, 于志刚, 池振明, 路兴岚 (640)

软骨藻酸直接竞争 ELISA 方法的建立及优化 ..... 王茜, 程金平, 高利利, 董宇, 席磊 (647)

固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素 ..... 洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 周雪飞, 朱洪光, 林双双 (652)

五氟酚对 HeLa 细胞毒性及 DNA 损伤的研究 ..... 金帮明, 王辅明, 熊力, 张晓峰, 刘堰 (658)

建筑陶瓷碳计量与优化模型研究 ..... 彭军霞, 赵宇波, 焦丽华, 曾路, 郑为民 (665)

《环境科学》征订启事 (447) 《环境科学》征稿简则 (475) 信息 (524, 586, 605, 624)

# 天然菱铁矿改性及强化除砷研究

赵凯, 郭华明\*, 李媛, 任燕

(中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

**摘要:** 我国高砷地下水分布广泛, 经济、高效地饮用水除砷技术受到广泛关注. 静态批实验采用资源丰富、价格便宜的天然菱铁矿为主要原材料, 考虑灼烧温度、时间及添加黏合剂等因素确定最优改性条件使除砷效果达到最佳. 结果表明, 在加铝量为  $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $350^\circ\text{C}$  下恒温灼烧 90 min 后造粒达到强度要求并除砷效果较优.  $25^\circ\text{C}$ 、固液比为  $0.5 \text{ g} : 50 \text{ mL}$ 、As(III) 和 As(V) 初始浓度为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 吸附后溶液中残留 As 浓度均  $< 10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 静态吸附批实验结果表明,  $25^\circ\text{C}$  时, 接触反应时间为 12 h 可达到吸附平衡, 吸附过程较好地符合 Lagergren 假二级吸附速率方程; 最优改性天然菱铁矿对砷的吸附规律可用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型很好地描述, As(III)、As(V) 饱和吸附容量分别可以达到  $1.039$ 、 $1.026 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . 结合 XRD、SEM 等研究方法和比表面及孔结构分析初步探讨天然菱铁矿改性以及除砷的主要机制. 分析表明, 改性后天然菱铁矿比表面积大幅度增大, 孔径减小, 且在表面活化生成一层圆球状的含 Fe(II) 和 Fe(III) 的化合物. 改性天然菱铁矿是一种值得进一步研究并实际应用的除砷材料.

**关键词:** 天然菱铁矿; 改性; 饮用水; 除砷; 吸附

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)02-0459-10

## Modification of Natural Siderite and Enhanced Adsorption of Arsenic

ZHAO Kai, GUO Hua-ming, LI Yuan, REN Yan

(School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** Groundwater with high arsenic concentration has widely been found in China. More attention has been paid to economic and efficient arsenic removal technology. Natural siderite, which was abundant and relatively cheap, was used as the main raw material for arsenic adsorption by batch methods. Modified conditions of natural siderite, including temperature and time of calcination and adhesive addition, were carried out for arsenic removal. Results showed that the maximum removal efficiency was reached with the calcination temperature of  $350^\circ\text{C}$  for 90 minutes and an adhesive dosage of  $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . With the ratio of solid to liquid of  $0.5 \text{ g} : 50 \text{ mL}$  and the initial concentration of  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  for either As(III) or As(V) at  $25^\circ\text{C}$ , arsenic concentrations at equilibrium time were lower than  $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Characteristics of adsorption kinetics and adsorption isotherm on the optimal modified adsorbent were also evaluated. It was found that the arsenic adsorption kinetics fitted pseudo-second order kinetics equation, and the adsorption achieved equilibrium at about 12 h. The adsorption isotherm could be well described by Langmuir and Freundlich models. The maximum adsorption capacity was  $1.039 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  for As(III) and  $1.026 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  for As(V). Furthermore, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and BET method were used to investigate main mechanisms of arsenic removal. Results showed that modified adsorbent had higher specific surface area and contained the spherical coating of Fe(II) and Fe(III) on the surface, in comparison with pristine material, which were believed to contribute to the high adsorption capacity of the modified material. The modified natural siderite appears to be a promising adsorbent that is worthy of further studies and practical application for arsenic removal.

**Key words:** natural siderite; modification; drinking water; arsenic removal; adsorption

砷在地壳中的丰度不高,但由于水文地质原因,在部分地区天然条件下地下水砷的异常富集,使得饮用水中出现砷含量超标现象,达到对人类健康造成严重危害的水平,严重威胁全世界数亿居民的身体健康<sup>[1]</sup>.此外,人类生产活动排放的砷进入水环境后,加剧了砷对人体健康的危害.

砷是一种毒性很高的原生质毒物,也是一种诱导有机体突变的物质,已被美国疾病控制中心(CDC)和国际癌症研究机构(IARC)确定为第一类致癌物<sup>[2]</sup>.长期饮用高砷水(砷含量  $> 50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )会产生急剧或慢性的健康问题,如皮肤色素异常、手脚皮肤角质化,甚至会导致皮肤癌、膀胱癌以及其他

疾病<sup>[3,4]</sup>.在我国,地下水资源在水资源中占有举足轻重的地位,尤其在中国北方干旱、半干旱地区的许多地区和城市,地下水成为重要的甚至唯一的水源.但由于某些天然地质过程导致原生劣质高砷地下水,在内蒙古、新疆、山西、贵州、台湾等地都发现了饮用水砷中毒病例<sup>[5,6]</sup>.

降低饮用水中砷的含量是减少砷中毒发病率的

收稿日期: 2011-06-03; 修订日期: 2011-09-19

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0770); 教育部科技创新工程重大项目培育资金项目(708012); “十一五”国家科技支撑计划重点项目(2006BAJ08B04)

作者简介: 赵凯(1987~),男,博士研究生,主要研究方向为地下水环境, E-mail: zhaokai1987924@gmail.com

\* 通讯联系人, E-mail: hmguo@cugb.edu.cn

根本途径. 水环境中砷的主要形态是无机砷:  $\text{As(III)}$  和  $\text{As(V)}$ <sup>[7]</sup>, 前者的毒性更大, 约为后者的 60 倍<sup>[8]</sup>. 但是砷的形态分析, 尤其对于痕量砷形态的测定, 现有的检测方法还不能做到方便、迅速、在线监测等要求, 所以目前的水质标准都是针对总砷含量进行控制, 而没有价态方面的要求. 我国最新的生活饮用水标准中砷的最大限值为  $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[9]</sup>, 但对于农村小型集中式供水和分散式供水部分仍沿用了以往  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的规定<sup>[10]</sup>.

一般来说, 氧化条件的含水层一般存在于补给较低的干旱或半干旱区域, 此时 pH 和盐度一般较高, 砷的主要存在形态为  $\text{As(V)}$ , 存在形式是砷酸根阴离子 ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  或  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ); 相反, 在还原条件含水层中,  $\text{As(III)}$  也同时存在且其主要形式为未离解的砷酸分子 ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ )<sup>[11]</sup>, 为非离子形态, 不含电荷. 高砷水处理技术中的吸附剂一般带正电荷, 因此相比  $\text{As(V)}$ ,  $\text{As(III)}$  较难与吸附剂反应结合, 所以传统处理技术如吸附、聚沉等对  $\text{As(III)}$  的去除效果较差. 某些水处理技术如反渗透或纳滤<sup>[12]</sup> 的处理效果较好, 可以较容易使出水中砷达到  $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准, 但是这些技术花费较高. 目前, 用于饮用水除砷的技术主要是混凝沉淀技术和吸附技术. 混凝沉淀技术相对较为成熟, 但会产生大量化学污泥, 这些污泥的处理和处置相对困难, 处理不当可产生二次污染<sup>[13]</sup>. 在吸附技术中, 目前工程应用的吸附剂主要为零价铁、活性氧化铝和活性炭等, 这些吸附剂存在着价格昂贵、吸附容量低或者吸附剂溶出等问题; 另外, 国内外文献中报道的新型除砷材料多以粉末状为主体, 如复合铁铝氢氧化物<sup>[14]</sup>、载铁棉纤维素吸附剂<sup>[15]</sup>、无机稀土基吸附剂<sup>[16,17]</sup> 等, 实际工程应用性较差, 且除砷工艺繁琐, 成本较高. 所以, 制备工艺简单、成本低、除砷方法简便可行的新型除砷材料成为解决高砷地区饮用水安全的关键问题.

环境矿物材料是由矿物及其改性产物组成的、与生态环境具有良好协调性或直接具有防治污染和修复环境功能的一类矿物材料, 以其来源广泛、成本低廉和无二次污染等特点越来越被环境工作者关注和重视<sup>[18]</sup>. 其中, 含铁类吸附矿物材料的零点电荷值  $\text{pH}_z$  一般都大于 7 (如针铁矿  $\text{pH}_z$  为 7.8~8.1, 赤铁矿为 6.5~8.6, 纤铁矿为 7.8~8.1), 且具有较大的比表面积, 并含铁阳离子和氢氧基组成的表面官能团 ( $\text{Fe}-\text{OH}$ ), 故对在天然水体中以阴离子形式存在的砷有良好的吸附能力, 其开发研制和应用得

到了国内外学者的广泛关注.

菱铁矿的主要成分为  $\text{FeCO}_3$ , 我国菱铁矿资源丰富, 储量约为数 10 亿 t, 主要分布在陕西、云南、贵州、青海等省区, 仅陕西大西沟储量就达 3 亿 t 之多. 在水处理方面, 合理开发和利用菱铁矿资源有着重要的社会意义和经济价值. 应用天然菱铁矿修复高砷地下水具有广阔的前景, 但在这方面国内外的相关研究和报道较少. Guo 等<sup>[19]</sup> 用质量分数为 96% 的天然菱铁矿进行除砷实验, 吸附平衡时间约为 72 h, 用 Langmuir 等温吸附模式计算出对  $\text{As(III)}$  和  $\text{As(V)}$  的吸附容量分别为 516 和  $1040 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[19]</sup>. 毕竟, 由于天然菱铁矿本身活性较弱, 应用于天然劣质水的饮用水除砷过程中存在吸附时间长、吸附容量小的不足, 实际工程应用受到限制.

本研究主要采取灼烧活化、添加黏合剂造粒等简单易行的改性方法, 达到强化天然菱铁矿除砷效果的目的, 使天然菱铁矿成为一种高效价廉的除砷吸附剂, 以期控制高砷饮用水区的砷中毒提供一种切实可用的吸附材料.

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

泰斯特 SRJX-8-13 箱式电阻炉 (DF-700 智能型数字温度控制器)、HZ-280 恒温振荡培养箱、赛多利斯 BSA124S 分析天平、电热鼓风干燥箱、ICP-MS (Agilent, 7500CE)、Mili-Q 超纯水机、比表面及孔结构分析仪、离心机、pH 测定仪、标准筛、移液枪、50 mL 移液管、容量瓶、100 mL 聚乙烯塑料瓶、注射器、 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$  滤膜.

称取  $\text{NaAsO}_2$  0.867 0 g,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  2.082 4 g (Fluka Chemical), 用去离子水溶解后转入 500 mL 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀, 贮存在聚乙烯瓶中置于冰箱存放. 此溶液  $\text{As(III)}/\text{As(V)}$  浓度为  $1.000 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . 根据不同的需要将此储备液稀释成不同的浓度 (现用现配).

实验所用试剂均为分析纯. 溶液根据需要用去离子水或高纯水配制. 所有的玻璃器皿和取样瓶均在 10% 硝酸溶液中浸泡 24 h 后, 用自来水冲洗干净, 最后用去离子水润洗 3 次, 放于烘箱中烘干.

实验所用天然菱铁矿取自贵州某矿产公司, 粉末状, 粒度范围为 50~200 目. 铝溶胶为 LA-25, 取自淄博某化工有限公司.

### 1.2 天然菱铁矿改性方法

天然菱铁矿的改性, 主要指对其进行湿法挤压

造粒并灼烧改性。

将天然菱铁矿粉末过筛,取  $<0.1\text{ mm}$  (150 目) 的粉末与适量的黏合剂和去离子水以固液比约为  $5\text{ g}:1\text{ mL}$  混合,搅拌均匀。用注射器(孔径约为  $0.5\text{ cm}$ ) 挤压于坩埚上成条状分布,然后放入调到所需温度的控温马弗炉中灼烧活化适当时间,取出后切割成所需粒径(一般为  $1\sim2\text{ cm}$ ),即得到天然菱铁矿的改性产物。

### 1.3 实验及测试方法

改性产物的除砷实验:称取天然菱铁矿的改性产物  $0.50\text{ g}$  于一系列  $100\text{ mL}$  的聚丙烯瓶中,各加入  $50\text{ mL}$   $1.0$  或  $5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{As}(\text{III})$  或  $\text{As}(\text{V})$  溶液,在  $25^\circ\text{C}$  下以  $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  转速恒温振荡  $72\text{ h}$ 。

吸附动力学实验:取  $0.5\text{ g}$  最优改性产物分别放入含  $50\text{ mL}$   $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{As}(\text{III})$  和  $\text{As}(\text{V})$  溶液的聚乙烯瓶中,在  $25^\circ\text{C}$  下以  $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  转速恒温振荡  $20\text{ min}\sim144\text{ h}$  不等。

等温吸附实验:将初始浓度分别为  $0.5$ 、 $1.0$ 、 $2.0$ 、 $4.0$ 、 $6.0$ 、 $8.0$ 、 $10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{As}(\text{III})$  和  $\text{As}(\text{V})$  溶液,在  $25^\circ\text{C}$  下用  $0.5\text{ g}$  最优改性产物吸附,  $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  转速恒温振荡至吸附平衡。

取样时将反应后的悬浮液离心  $5\text{ min}$ ,离心速度为  $4500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,用  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  滤膜过滤上清液到取样瓶中(开始的  $2\sim3\text{ mL}$  弃去),加入一定量  $1:1\text{ HNO}_3$ ,采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测

定滤液中的总砷及铁、铝浓度。

将吸附剂  $150^\circ\text{C}$  脱气  $60\text{ min}$  后,选取  $\text{N}_2$  作为吸附气体,采用气体吸附 BET 原理测定固态物质比表面积的方法进行比表面积分析,采用 BJH 方法进行孔容孔径等孔结构分析。

改性前和改性后的菱铁矿采用 X 射线衍射(XRD) 仪进行分析,用 URD-6 粉末衍射计( $\text{Co}$  的  $\text{K}\alpha$  衍射,石墨单色透射器,  $2\theta$  范围为  $2.6^\circ\sim70^\circ$ ,步长为  $0.01^\circ$ ,每步  $5\text{ s}$ )。此外,用扫描电镜(SEM) (Zeiss SUPRA 55,  $15\text{ eV}$ ) 分析了反应前后粒状菱铁矿的表面特征以及元素成分的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 灼烧改性实验

#### 2.1.1 灼烧改性初试

将马弗炉的温度分别设定为  $50$ 、 $100$ 、 $200$ 、 $400$ 、 $600^\circ\text{C}$  灼烧造粒,在每个温度下灼烧  $30$ 、 $60$ 、 $90$ 、 $120$ 、 $240\text{ min}$  不等时间,并将不同温度不同时间的改性产物分别进行除砷实验(初始  $\text{As}$  溶液为  $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),取样测定除砷效果。

从图 1 可以看出,对于  $\text{As}(\text{III})$  和  $\text{As}(\text{V})$ ,天然菱铁矿在马弗炉的灼烧时间对于除砷效果没有太大影响,但灼烧温度的影响较大。从  $50\sim400^\circ\text{C}$ ,随着温度的增加,天然菱铁矿的改性产物除砷效果变好,但当温度升到  $600^\circ\text{C}$  时,除砷效果下降。

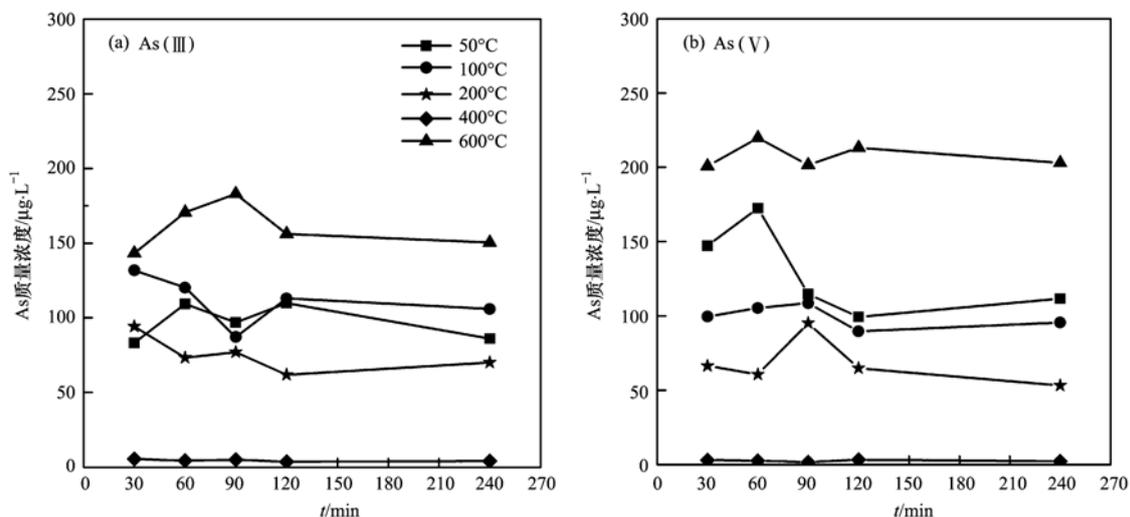


图 1 不同改性条件下改性产物对  $\text{As}(\text{III})$  和  $\text{As}(\text{V})$  的去除效果

Fig. 1 As(III) and As(V) removal using various modified adsorbents

#### 2.1.2 最优灼烧改性条件

在温度影响初试的基础上,有选择性地选取

$300\sim500^\circ\text{C}$  间每隔  $50^\circ\text{C}$  作为实验灼烧温度,并在各自温度下灼烧  $30$ 、 $60$ 、 $90$ 、 $120$ 、 $240\text{ min}$  不等,取改

性产物进行As(Ⅲ)和As(Ⅴ)的除砷实验(为更好地研究除砷效果,初始As浓度改为 $5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

从图2可以看出,不同温度的改性产物对于去除As(Ⅲ)和As(Ⅴ)有类似的规律.当灼烧温度为 $300\sim 350^\circ\text{C}$ ,天然菱铁矿发生向着良好除砷的方向改性.并且,从 $300^\circ\text{C}$ 的灼烧产物来看,不同时间的

改性产物颜色不同,证明随着灼烧时间的不同,改性产物矿物种类或者结构发生变化.在研究的改性条件中,当在 $350^\circ\text{C}$ 灼烧大于 $60\text{ min}$ 后的改性产物对As(Ⅲ)和As(Ⅴ)都有较好的去除效果.此后,随着灼烧温度的升高,除砷效果下降,如图2中的 $400\sim 450\sim 500^\circ\text{C}$ ,水中的剩余As浓度逐渐增大.

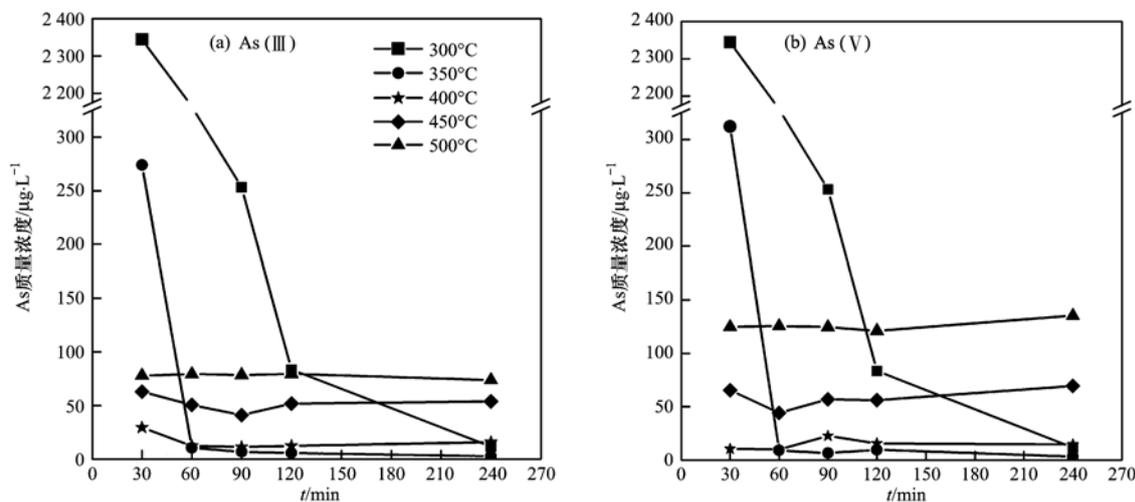


图2 最优灼烧改性条件的确定

Fig. 2 Defining the optimal modified condition through As(Ⅲ) and As(Ⅴ) removal using different modified adsorbents made in the small range of temperature

## 2.2 黏合剂添加量的确定

将天然菱铁矿进行灼烧造粒改性后,吸附性能大大提高,但考虑实际工程应用,其造粒强度有待于提高.添加适量的黏合剂与天然菱铁矿混合后造粒可提高改性吸附剂的强度.

实验添加黏合剂为铝溶胶 LA-25,即 $\text{AlOOH}$  固体质量分数为 $25\%$ .铝溶胶是带正电荷的羽毛状氧化铝胶粒分散在水中的胶体溶液,有相当大的比表面积.当铝溶胶中水分蒸发时,胶体粒子牢固地附着在物体表面,粒子间形成铝氧结合,是很好的黏合剂.添加铝溶胶的量(以Al计)选取为 $5$ 、 $10$ 、 $15\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,实验中为使铝溶胶和天然菱铁矿混合均匀,将铝溶胶与去离子水混合均匀后再加入到天然菱铁矿中.由于铝溶胶的添加量很小,故灼烧温度选为除砷效果最优的 $350^\circ\text{C}$ ,灼烧时间为 $60$ 、 $90$ 、 $120$ 、 $240\text{ min}$ 不等,并将改性产物进行除砷实验(初始As溶液为 $5.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),取样测定除砷效果.

从图3来看,由于铝含量的增加,使得改性吸附剂表面活性降低,除砷效果下降.另一方面,随着添加铝含量的增加,改性吸附剂的黏结力增强,在水溶液中的耐磨强度增大.综合考虑两方面因素,确定黏

合剂的添加量为 $10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,灼烧温度为 $350^\circ\text{C}$ 、 $90\text{ min}$ (图3中较大的圆点).取样测溶液As含量的同时,对Fe、Al元素的含量也进行了测量:Fe不高于 $0.1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,Al不高于 $20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,结果均不超出生活饮用水标准(Fe限值为 $0.3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,Al为 $0.2\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>.

## 2.3 最优改性产物的吸附动力学

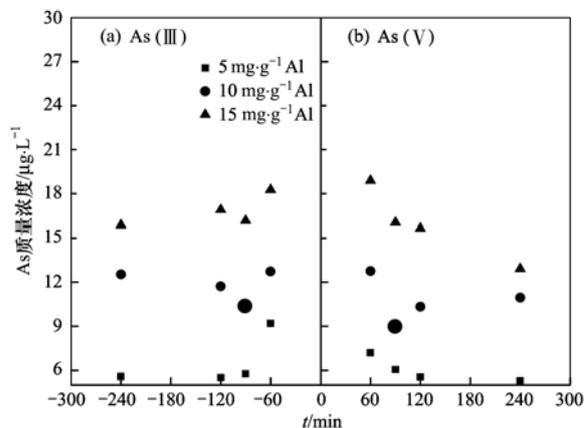


图3 铝溶胶的添加量和灼烧时间对除砷效果的影响

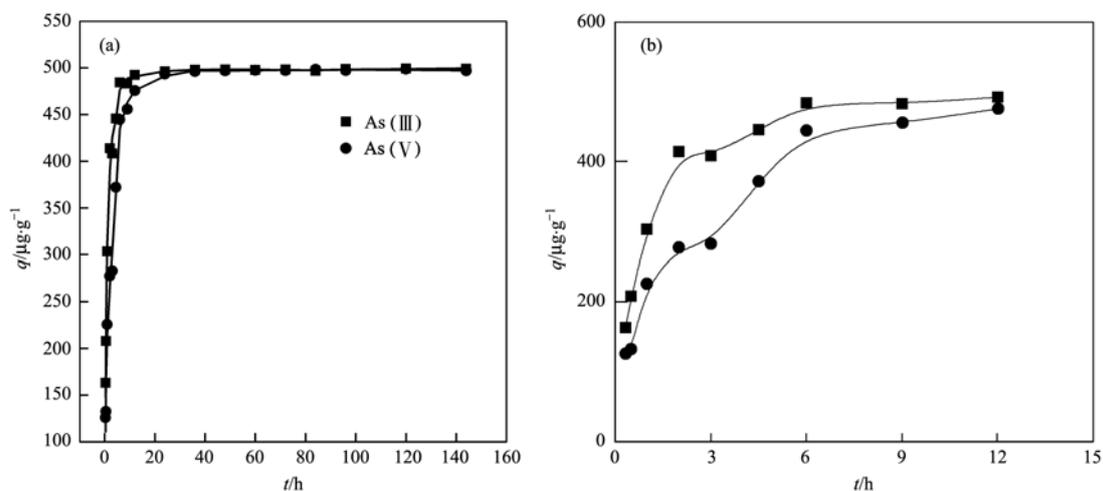
Fig. 3 Influence of adhesive addition and calcination time on As removal

### 2.3.1 吸附动力学模型

在添加铝含量  $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  并灼烧  $350^\circ\text{C}$ 、 $90 \text{ min}$  的改性条件下制备改性产物并进行吸附动力学实验。

从图 4 中可以看出,改性天然菱铁矿除砷的吸附机制基本符合溶质在多孔性吸附剂上吸附存在的 3 个阶段<sup>[20]</sup>:初始阶段吸附速率较大,随着时间的延长吸附速率逐渐减小(10 h 之前),12 h 后吸附过程基本趋于平衡,如图 4(b)所示。这是因为在吸附初始阶段,As 主要吸附在天然菱铁矿改性产物的外表面,吸附速率较快;随着吸附过程的进行,溶液中 As 的浓度逐渐减小,表层吸附也逐渐接近饱和,As

逐渐向内部扩散,扩散阻力不断增加,导致吸附变慢;吸附后期,主要在吸附剂内表面吸附,且浓度推动力越来越小,吸附基本达到平衡。另外,从图 4 中还可以看出,吸附开始时,As(III) 的去除优于 As(V)。这可能是因为吸附反应初始阶段,吸附剂表面和溶液的浓度差较大且吸附剂表面的吸附位足够,As(III) 可以与吸附剂发生氧化还原-吸附反应,而 As(V) 主要为吸附反应。所以,推测有可能两方面导致 As(III) 的去除速率更快:①两者到达吸附剂表面的作用力不同;②两者与吸附剂的反应速率也不同。



反应条件:吸附剂量为  $0.5 \text{ g}:50 \text{ mL}$ ,初始 As 浓度为  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图 4 最优改性产物对砷的吸附量随时间的变化曲线

Fig. 4 Effect of contact time on arsenic adsorption from As(III) solution and As(V) solution by the optimal modified adsorbent

将吸附平衡前的动力学数据分别采用 Lagergren 准一级反应动力学模型[公式(1)]<sup>[21]</sup>和假二级反应动力学模型[公式(2)]<sup>[22]</sup>进行拟合。拟合结果见表 1。

$$\lg(q_e - q) = \lg q_e - \frac{t \cdot K_1}{2.303} \quad (1)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} \quad (2)$$

式中, $t$  为吸附时间, min;  $q$  为  $t$  时刻的吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $q_e$  为平衡时吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $K_1$  为准一级吸附速率常数,  $\text{h}^{-1}$ ;  $K_2$  为假二级吸附速率常数,  $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$ 。

从图 5 及表 1 明显可以看出,曲线拟合所得的假二级吸附速率方程相关系数  $R^2$  较高,且从假二级速率方程计算得到的  $q_{e(\text{cal})}$  与实验得到的  $q_{e(\text{exp})}$  非常接近,所以,最优改性产物对 As 的吸附更符合假

二级吸附速率方程。这是因为 Lagergren 准一级速率方程有其局限性,通常只适合对吸附初始阶段的动力学描述,而不能准确地描述吸附的全过程<sup>[23]</sup>。而假二级动力学模型包含了吸附的所有过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等<sup>[24]</sup>,更真实全面地反映了 As 在改性天然菱铁矿吸附剂上的吸附过程。

另外,从假二级动力学的拟合参数来看,As(III) 的  $K_2$  明显较 As(V) 大,这也验证了吸附随时间变化曲线中初始阶段 As(III) 的去除优于 As(V) 的结果。

### 2.3.2 吸附速率

吸附过程一般包括以下 3 个步骤:一是吸附质从水相主体通过吸附剂表面的一层假想的流体介膜扩散至颗粒外表面,即膜扩散阶段;二是吸附质从颗粒外表面进入颗粒内孔中向颗粒内表面扩散,即

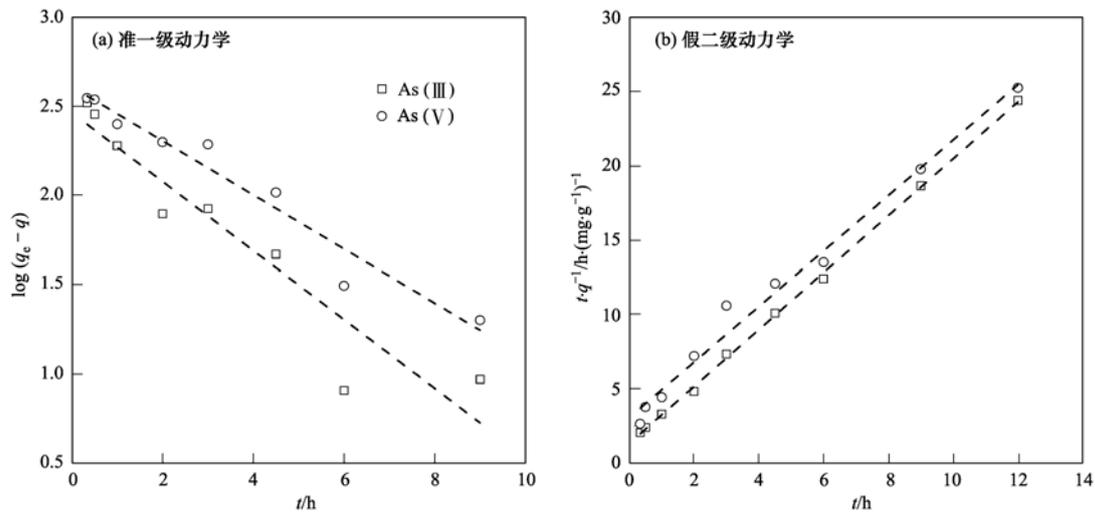


图 5 最优改性产物除砷的 Lagergren 准一级和假二级吸附速率曲线

Fig. 5 Plots of Lagergren's pseudo-first order rate and pseudo-second order rate for As adsorption on the optimal modified adsorbent

表 1 Lagergren 准一级和假二级动力学模型拟合参数表

Table 1 Kinetic parameters of As adsorption on the optimal modified nature siderite

| As      | 准一级动力学模型 |                     |   | 假二级动力学模型 |  |   | $q_e(\text{exp})/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
|---------|----------|---------------------|---|----------|--|---|---|
|         | $R^2$    | $K_1/\text{h}^{-1}$ | $q_{e(\text{cal})}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $R^2$    | $K_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$ | $q_{e(\text{cal})}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |   |
| As(III) | 0.879 0  | 0.443 8             | 0.289 2   | 0.999 0  | 2.711 2  | 0.523 1   | 0.492 4                                       |
| As(V)   | 0.944 4  | 0.348 4             | 0.404 4   | 0.984 4  | 1.124 6  | 0.536 6   | 0.475 7                                       |

内扩散阶段；三是吸附质在吸附位点被吸附剂吸附,即吸附反应阶段<sup>[25,26]</sup>. 吸附过程的总速率取决于上述过程最慢的阶段. 在整个吸附过程中,吸附反应阶段的速率很快,可迅速在微孔表面各点上建立吸附平衡,因此总的吸附速率一般由膜扩散、内扩散或由两者共同控制. 为确定改性天然菱铁矿对砷吸附的速率控制步骤,采用 Weber-Morris 颗粒内扩散模型[公式(3)]<sup>[27]</sup>对所得平衡前的动力学数据进行分析.

$$q_t = K_w t^{0.5} + b \quad (3)$$

式中, $K_w$ 为内扩散速率常数, $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h}^{0.5})^{-1}$ ;  $t$ 为吸附时间;截距  $b$  则反映了边界层效应. Weber 等<sup>[27]</sup>认为,如果吸附量  $q_t$  与  $t^{0.5}$  呈线性关系并通过原点,则表明吸附由内扩散控制,若不通过原点,截距  $b$  越大,膜扩散在速率控制步骤中的影响也越大. 故以  $q_t$  对  $t^{0.5}$  作图(图6),直线部分的斜率即为内扩散速率常数  $K_w$ ,且可通过  $b$  的数值大体判断吸附过程的速率控制步骤.

从图6中可以看出,总体上  $q_t$  对  $t^{0.5}$  呈多线段关系,说明不同阶段控制吸附速率的步骤不同;在吸附的前2h内, $q_t$  对  $t^{0.5}$  呈过原点直线的关系,表明

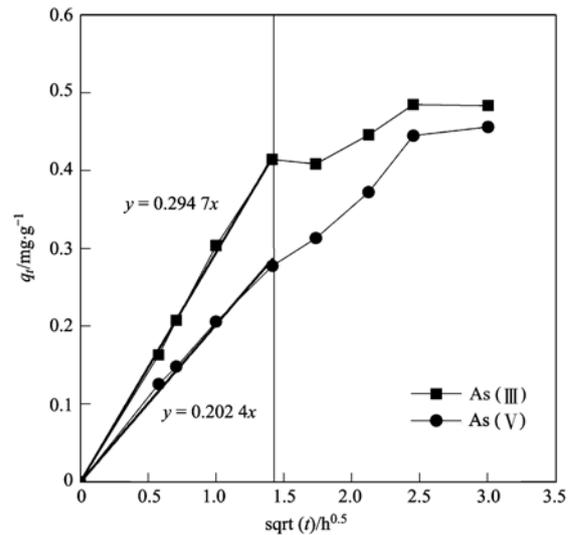


图 6 最优改性产物除砷的 Weber-Morris 曲线

Fig. 6 Intraparticle rate of As adsorption based on Weber-Morris model

在这段时间,改性天然菱铁矿产物对砷的吸附控制步骤为粒子内扩散控制,且As(III)拟合直线斜率较As(V)大,表明As(III)的内扩散速率较大. 而2h后,明显As(III)拟合直线较As(V)趋于水平(即截

距  $b$  偏大),且不经原点,表明此时吸附反应是膜扩散和内扩散共同作用的过程,且同时段As(Ⅲ)的吸附反应受到膜扩散的影响程度比As(V)大。

#### 2.4 吸附等温线

将初始浓度分别为 0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的As(Ⅲ)和As(V)溶液,在 25℃ 下用 0.5 g 最优改性产物吸附 12 h 达到平衡.将所得到的数据用 Langmuir [公式(4)] 和 Freundlich [公式(5)] 等温吸附模型拟合.结果见图 7,各参数见表 2.其中,Langmuir 等温吸附模型假设吸附是单分子层的,且当吸附剂表面被吸附质饱和时其吸附

量达到最大值.而 Freundlich 等温式则是基于 Langmuir 模型的多分子吸附的经验公式。

$$c_e/Q_e = 1/(b \times Q_m) + c_e/Q_m \quad (4)$$

$$\lg Q_e = \lg K_F + (1/n) \lg c_e \quad (5)$$

其中,  $c_e$  为平衡时溶液中残留的 As 浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $Q_e$  为平衡时吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $Q_m$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和  $b$  ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) 为 Langmuir 等温吸附模型常数,分别可表明单分子层饱和吸附容量和吸附系统的结合能;  $K_F$  及  $1/n$  是 Freundlich 等温吸附模型常数,分别表明吸附剂的吸附能力和吸附密度,一般  $1/n$  在 0.10~0.50 吸附极易进行,  $1/n > 2.00$  则吸附难以进行<sup>[28]</sup>。

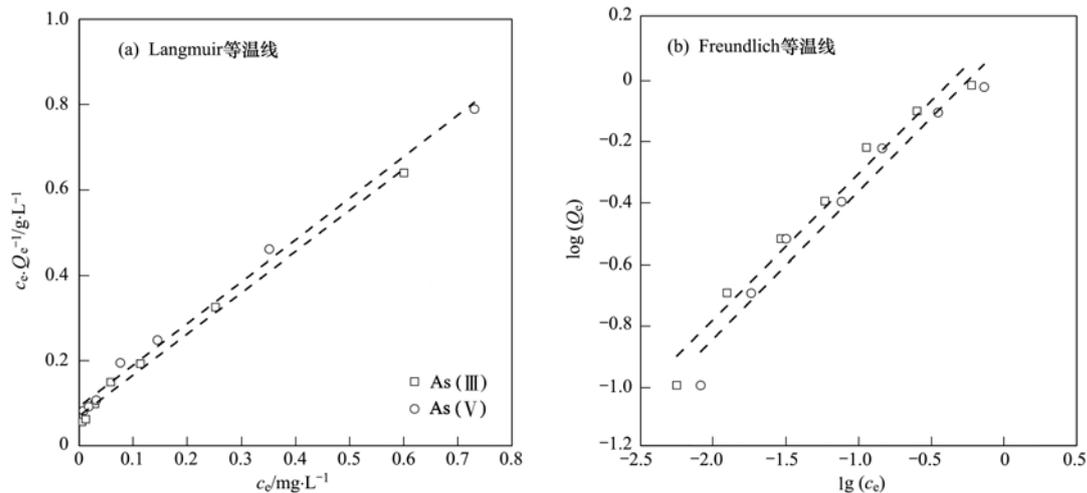


图 7 最优改性产物除砷的 Langmuir 及 Freundlich 吸附等温线

Fig. 7 Isotherms for As adsorption on the optimal modified natural siderite; Langmuir isotherm and Freundlich isotherm

表 2 最优改性产物除砷的等温吸附模型拟合参数

Table 2 Isotherm parameters for As adsorption on the optimal modified adsorbent

| As    | Langmuir 等温吸附参数 |                                   |         | Freundlich 等温吸附参数 |         |         |
|-------|-----------------|-----------------------------------|---------|-------------------|---------|---------|
|       | $R^2$           | $Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | $1/b$   | $R^2$             | $K_F$   | $1/n$   |
| As(Ⅲ) | 0.993 5         | 1.039 4                           | 0.073 2 | 0.967 8           | 1.442 1 | 0.474 3 |
| As(V) | 0.993 2         | 1.025 6                           | 0.094 6 | 0.958 2           | 1.281 2 | 0.480 1 |

从表 2 不同等温吸附模型所得到的拟合参数可以看出,Langmuir 和 Freundlich 模型拟合最优改性产物除砷的相关性都较好;通过 Langmuir 等温线拟合的As(Ⅲ)的饱和吸附容量略大于As(V),这与动力学分析结论相符;通过 Freundlich 等温线拟合As(Ⅲ)和As(V)的  $1/n$  值都小于 0.5,表明最优改性产物对砷的吸附过程较容易发生,可以达到有效去除砷的目的。

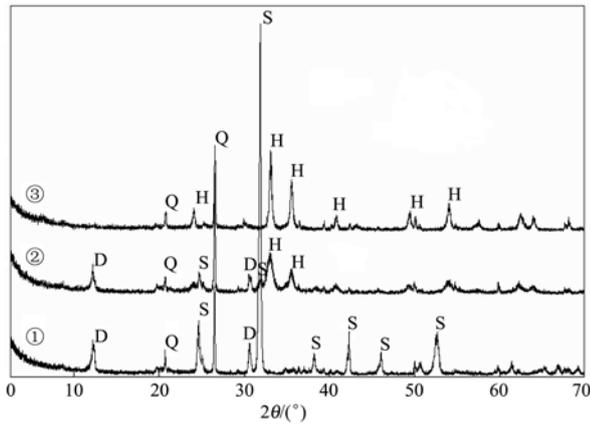
#### 2.5 改性机制分析

将天然菱铁矿及改性产物采用 X 射线衍射分析(XRD)方法进行矿物种类和含量(半定量)的分

析.从图 8 和表 3 中可以看出,天然菱铁矿的主要成分为菱铁矿和石英,还有少量的白云石和黏土矿物,这与学者研究的天然菱铁矿的共生矿物基本一致<sup>[29]</sup>.灼烧过程中,白云石随着温度的增加逐渐分解,而石英则由于性质稳定而没有发生任何改变.当灼烧到 400℃ 时,菱铁矿的主要成分  $\text{FeCO}_3$  发生氧化,部分转变为赤铁矿 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),化学反应方程如式(6).当温度为 600℃ 时,基本所有的菱铁矿都已完全转化为赤铁矿。



结合 XRD 半定量的分析结果和改性产物的除



①天然菱铁矿原样; ②400℃灼烧后的改性产物; ③600℃灼烧后的改性产物; S为菱铁矿(siderite); H为赤铁矿(hematite); Q为石英(quartz); D为白云石(dolomite)

图8 不同条件改性产物的XRD谱图分析

Fig. 8 XRD patterns of natural siderite and some modified adsorbents

砷实验结果可以得到,400℃下除砷效果远远优于低温50℃和高温600℃,并且在300℃不同灼烧时间时,改性产物从颜色来看有明显差异,其对应的除砷性能也有较大差异.根据以上两方面推测,在50℃的低温条件下,天然菱铁矿由于其本身活性较弱,仍主要以菱铁矿存在,在600℃时菱铁矿基本已转变成稳定的赤铁矿晶体,而400℃时,正处于菱铁矿向赤铁矿的转化过程中,形成一个既有Fe(II)离子又有Fe(III)离子的活性中心,其不稳定性决定了易于和溶液中的砷发生氧化还原、吸附等一系列反应.结合最优改性条件确定的除砷实验结果来看,菱铁矿含量较多的低温灼烧(<200℃)和赤铁矿含量占优的较高温灼烧(>600℃)产物除砷效果比天然菱铁矿400℃灼烧后改性产物差,表明400℃时形成的含Fe(II)和Fe(III)的化合物是除砷过程发生作用的主要物质<sup>[30,31]</sup>.但由于XRD分析方法的限制而不能精确确定Fe(II)和Fe(III)的成分比例,只能在现

表3 矿物X-射线衍射(XRD)分析结果

Table 3 Mineral contents in natural siderite and some modified adsorbents by means of XRD patterns

| 改性条件          | 矿物种类和含量/% |     |     |      |     |      | 黏土矿物总量/% |
|---------------|-----------|-----|-----|------|-----|------|----------|
|               | 石英        | 方解石 | 白云石 | 赤铁矿  | 磁铁矿 | 菱铁矿  |          |
| 天然菱铁矿         | 7.2       | 0.4 | 4.8 |      |     | 64.7 | 22.9     |
| 300℃, 30 min  | 7.0       | 0.3 | 3.2 |      |     | 65.7 | 23.8     |
| 300℃, 240 min | 8.5       | 0.3 | 4.9 | 7.2  |     | 57.6 | 21.5     |
| 400℃, 30 min  | 12.6      | 0.6 | 4.9 | 28.9 |     | 33.5 | 19.5     |
| 600℃, 30 min  | 15.4      | 0.8 |     | 68.1 | 3.5 |      | 12.2     |

有实验条件下确定较优的灼烧改性条件.

图9为改性前后天然菱铁矿的场发射扫描电子显微镜(SEM)表面扫描的图像对比,放大倍数为20 000,表4为静态容量法测定改性前后天然菱铁矿的比表面及孔结构结果.从表4中可以看出,改性后的天然菱铁矿比改性之前比表面积大

幅度增大,孔径减小,孔体积增加,与图9 SEM表征结果相符.另外,从图9(b)可以看出,在改性后天然菱铁矿表面形成一层呈圆球状的物质,推测这种物质为前文提到的含Fe(II)和Fe(III)的化合物,这也验证了天然菱铁矿活化改性除砷的主要机制.

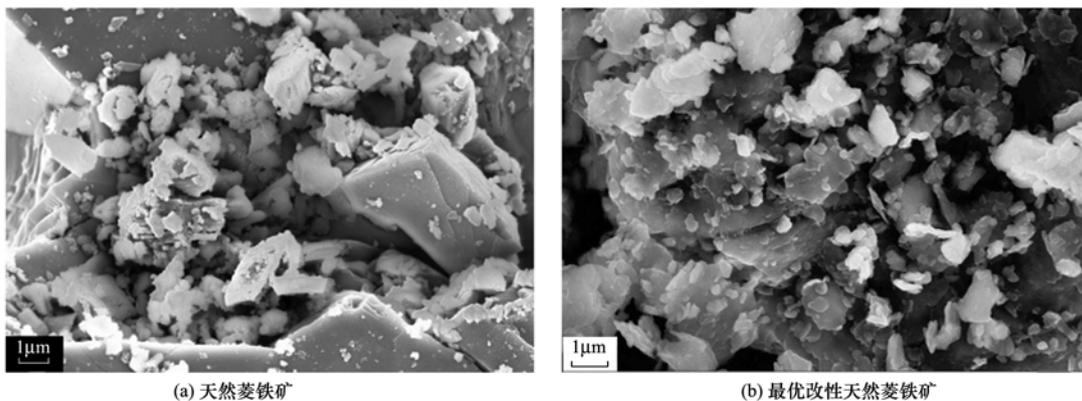


图9 改性前后天然菱铁矿SEM扫描电镜图像

Fig. 9 SEM micrographs of pristine and modified natural siderite

表 4 比表面及孔结构分析结果

Table 4 Specific surface and pore volume and size analysis

| 样品名称      | BET 多点法比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | BJH 法孔体积/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ | BJH 法平均孔径/nm |
|-----------|---|---|--------------|
| 天然菱铁矿     | 7.782 0                                       | 0.032 5                                   | 20.33        |
| 最优改性天然菱铁矿 | 50.235 5                                      | 0.069 6                                   | 3.66         |

## 2.6 改性产物前景展望

从实验数据可以得出,最优改性天然菱铁矿产物有较高的除砷性能,且对于 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 都有很高的去除效率.另外,改性造粒使得天然菱铁矿由粉末状变为颗粒状,且经测试其平均抗压破碎强度可达到 50 N/颗,达到作为滤料的要求,大大提高了其实际工程应用性.综合上述两方面的考虑,其作为反应介质材料应用于渗透反应格栅技术(PRB)修复高砷地下水成为可能,并且值得进一步研究并实际应用.

## 3 结论

(1)考虑灼烧时间、温度以及黏合剂等因素,天然菱铁矿改性的最优条件为:添加铝溶胶黏合剂  $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,控温  $350^\circ\text{C}$ 灼烧温度 90 min.

(2) $25^\circ\text{C}$ 、固液比为 0.50 g:50 mL 时,对初始浓度为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 溶液,最优改性天然菱铁矿的吸附量由迅速增大到缓慢增加,直至吸附 12 h 后可达到平衡,其中, $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 的去除效率分别为 98.5%、95.1%.

(3)最优改性天然菱铁矿对 As 的吸附更符合 Lagergren 假二级吸附速率方程.另外,从吸附速率的控制步骤来说,在吸附的前 2 h 内主要为粒子内扩散控制,之后为膜扩散和内扩散共同作用.

(4)Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型都能较好地拟合最优改性天然菱铁矿对 As 的吸附过程.通过 Langmuir 等温线拟合的 $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{As}(\text{V})$ 的饱和吸附容量分别可以达到  $1039.4$ 、 $1025.6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ; Freundlich 等温吸附模型表明最优改性产物对砷的吸附过程较容易发生.

(5)推测天然菱铁矿的改性主要体现为增大比表面积和在表面形成一层圆球状的含 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的化合物,这也是改性产物较之天然菱铁矿有较高除砷性能的关键因素.

### 参考文献:

- [1] Krishna M V B, Chandrasekaran K K, Karunasagar D, *et al.* A combined treatment approach using Fenton's reagent and zero valent iron for the removal of arsenic from drinking water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, **84**(2-3): 229-240.
- [2] 赵素莲,王玲芬,梁京辉. 饮用水中砷的危害及除砷措施 [J]. *现代预防医学*, 2002, **29**(5): 651-652.
- [3] Pontius F W, Brown K G, Chen C J. Health implications of arsenic in drinking water [J]. *Journal of the American Water Works Association*, 1994, **86**(9): 52-63.
- [4] Hughes M F. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action [J]. *Toxicology Letters*, 2002, **133**(1): 1-16.
- [5] 金银龙,梁超轲,何公理,等. 中国地方性砷中毒分布调查(总报告) [J]. *卫生研究*, 2003, **32**(6): 519-539.
- [6] 郭华明,杨素珍,沈照理. 富砷地下水研究进展 [J]. *地球科学进展*, 2007, **22**(11): 1109-1117.
- [7] Cullen W R, Reimer K J. Arsenic speciation in the environment [J]. *Chemical Reviews*, 1989, **89**(4): 713-764.
- [8] Vega L, Styblo M, Patterson R, *et al.* Differential effects of trivalent and pentavalent arsenicals on cell proliferation and cytokine secretion in normal human epidermal keratinocytes [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2001, **172**(3): 225-232.
- [9] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [10] GB 5749-1985, 生活饮用水卫生标准[S].
- [11] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, **17**(5): 517-568.
- [12] Sato Y, Kang M, Kamei T, *et al.* Performance of nanofiltration for arsenic removal [J]. *Water Research*, 2002, **36**(13): 3371-3377.
- [13] 黄鑫,高乃云,刘成,等. 饮用水除砷工艺研究进展 [J]. *净水技术*, 2007, **26**(5): 37-41.
- [14] 梁美娜,刘海玲,朱义年,等. 复合铁铝氢氧化物的制备及其对水中砷(V)的去除 [J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(3): 438-446.
- [15] 郭学军,陈甫华. 载铁棉纤维素吸附剂固定床去除地下水砷 [J]. *化工学报*, 2005, **56**(9): 1757-1764.
- [16] 张昱,杨敏,王桂燕,等. 利用稀土基无机合成材料去除饮用水中砷的研究 [J]. *环境化学*, 2001, **20**(1): 70-75.
- [17] Li Z J, Deng S B, Yu G, *et al.*  $\text{As}(\text{V})$  and  $\text{As}(\text{III})$  removal from water by a Ce-Ti oxide adsorbent: Behavior and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **161**(1-2): 106-113.
- [18] 商平,孙恩呈,李海明,等. 环境矿物材料处理砷(As)污染物的研究进展 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2008, **27**(3): 232-240.
- [19] Guo H M, Stüben D, Berner Z. Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **315**(1): 47-53.

- [20] 朱慧杰, 贾永锋, 姚淑华, 等. 负载型纳米铁吸附剂去除饮用水中As(V)的研究 [J]. 环境科学, 2009, **30**(12): 3562-3567.
- [21] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances [J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar Band, 1989, **24**(4): 1-39.
- [22] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes [J]. Process Biochemistry, 1999, **34**(5): 451-465.
- [23] 丁世敏, 封享华, 汪玉庭, 等. 交联壳聚糖多孔微球对染料的吸附平衡及吸附动力学分析 [J]. 分析科学学报, 2005, **21**(2): 127-130.
- [24] Chang M Y, Juang R S. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **278**(1): 18-25.
- [25] 李坤权, 郑正, 罗兴章, 等. KOH 活化微孔活性炭对对硝基苯胺的吸附动力学 [J]. 中国环境科学, 2010, **30**(2): 174-179.
- [26] Fan X, Parker D J, Smith M D. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials [J]. Water Research, 2003, **37**(20): 4929-4937.
- [27] Weber W J Jr, Morris J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution [J]. Journal of Sanitary Engineering Division- Proceedings of American Society of Civil Engineers, 1963, **89**(2): 31-60.
- [28] Namasivayam C, Senthilkumar S. Removal of arsenic (V) from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1998, **37**(12): 4816-4822.
- [29] 赵锋, 蒋丽, 胡思琴. 贵州省赫章县菜园子菱铁矿床地质特征及成因探讨 [J]. 广东科技, 2009, **219**(16): 298-300.
- [30] Héry M, Van Dongen B E, Gill F, *et al.* Arsenic release and attenuation in low organic carbon aquifer sediments from West Bengal [J]. Geobiology, 2010, **8**(2): 155-168.
- [31] Amstatter K, Borch T, Larese-Casanova P, *et al.* Redox transformation of arsenic by Fe(II)-activated goethite ( $\alpha$ -FeOOH) [J]. Environmental Science and Technology, 2010, **44**(1): 102-108.

## CONTENTS

|  |   |
|--|---|
| Safety Value of Contaminant in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk .....   | ZHENG Bing-hui, LUO Jin-hong, FU Qing, <i>et al.</i> ( 337 )        |
| Safety Concentration of Genotoxic Carcinogens in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk .....   | LUO Jin-hong, ZHENG Bing-hui, FU Qing, <i>et al.</i> ( 342 )        |
| A Quantitative Method and Case Analysis for Assessing Water Health .....   | LI Yu-feng, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> ( 346 )       |
| Temporal and Spatial Variation of Nitrogen and Phosphorus and Eutrophication Assessment in Downstream River Network Areas of North Canal River Watershed ..... | SHAN Bao-qing, JIAN Yu-xiang, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> ( 352 ) |
| Spatiotemporal Variation Analysis and Identification of Water Pollution Sources in the Zhangweinan River Basin .....   | XU Hua-shan, XU Zong-xue, TANG Fang-fang, <i>et al.</i> ( 359 )     |
| Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in the Yellow River Delta .....   | AN Le-sheng, ZHAO Quan-sheng, YE Si-yuan, <i>et al.</i> ( 370 )     |
| Impacts of Sediment Disturbance Time on the Distribution of Phosphorus Forms in Suspended Solids .....   | LI Da-peng, HUANG Yong, LI Yong, <i>et al.</i> ( 379 )              |
| Influence of Submerged Macrophytes on Phosphorus Transference Between Sediment and Overlying Water in the Growth Period .....                                  | WANG Li-zhi, WANG Guo-xiang, YU Zhen-fei, <i>et al.</i> ( 385 )     |
| Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments of Lake Changshouhu in Chongqing, China .....         | LU Shao-yong, XU Meng-shuang, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> ( 393 )  |
| Vertical Distribution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Lake Hongze .....  | ZHANG Wen-bin, YU Hui ( 399 )                                       |
| Effects of Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Loss from Courtyard Compost and Its Risk of Nonpoint Source Pollution .....                                     | PENG Li, WANG Li-wei, YANG Zhi-min, <i>et al.</i> ( 407 )           |
| Effects of Hydrodynamic Process on Bio-optical Properties in Algal-Dominated Lake Region of Shallow Lake .....   | LIU Xiao-han, FENG Long-qing, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> ( 412 )  |
| Estimation and Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient $K_d(490)$ in Lake Taihu in Spring Based on Semi-analytical Model .....             | LIU Zhong-hua, LI Yun-mei, LI Rui-yun, <i>et al.</i> ( 421 )        |
| Monitoring the Total Suspended Matter of Lake Chaohu Based on Quasi-Analytical Algorithm .....   | ZHANG Hong, HUANG Jia-zhu, LI Yun-mei, <i>et al.</i> ( 429 )        |
| Optimization of Aerobic/Anaerobic Subsurface Flow Constructed Wetlands .....   | LI Feng-min, SHAN Shi, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> ( 436 )          |
| Effects of Allelochemical Dibutyl Phthalate on <i>Gymnodinium breve</i> Reactive Oxygen Species .....  | BIE Cong-cong, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> ( 442 )     |
| Toxicity Effects of <i>Rac</i> - and <i>S</i> -Metolachlor on Two Algae .....  | CAI Wei-dan, LIU Hui-jun, FANG Zhi-guo ( 448 )                      |
| Studies for Killing the Oceanic Harmful Organisms in Ship's Ballast Water Using Hydroxyl Radicals .....  | BAI Min-dong, ZHANG Na-hui, ZHANG Zhi-tao, <i>et al.</i> ( 454 )    |
| Modification of Natural Siderite and Enhanced Adsorption of Arsenic .....  | ZHAO Kai, GUO Hua-ming, LI Yuan, <i>et al.</i> ( 459 )              |
| Kinetic Study of 4-Chloronitrobenzene Degradation by Zero-Valent Iron .....  | LIAO Di-jie, YANG Qi, LEE Chun-chi ( 469 )                          |
| Photochemical Degradation of Ofloxacin in Aqueous Solution .....   | SHAO Meng, YANG Gui-peng, ZHANG Hong-hai ( 476 )                    |
| Photodegradation of Atenolol in Aqueous Nitrate Solution .....   | JI Yue-fei, ZENG Chao, MENG Cui, <i>et al.</i> ( 481 )              |
| Biodegradation of Pyridine Under UV Irradiation .....  | FANG Miao-miao, YAN Ning, ZHANG Yong-ming ( 488 )                   |
| Optimization on Decoloration Conditions of Anthraquinone Dyes by Laccase from <i>Amillariella mellea</i> .....   | ZHU Xian-feng, QIN Ren-bing, YU Chen-chen, <i>et al.</i> ( 495 )    |
| Biosorption of Chromium (VI) by Waste Biomass of $\epsilon$ -Poly-L-lysine Fermentation .....  | CAO Yu-juan, ZHANG Yang, XIA Jun, <i>et al.</i> ( 499 )             |
| Investigation on Enhanced Conditions for the Densification of Filamentous Sludge .....   | LI Zhi-hua, SUN Wei, JI Xiao-qin, <i>et al.</i> ( 505 )             |
| Effect of Temperature on the Response Characteristics of Shortcut Nitrification Granular Sludge .....  | LUO Yuan-ling, YANG Zhao-hui, XU Zheng-yong, <i>et al.</i> ( 511 )  |
| Fuel Consumption and Emission Inventory of Typical Construction Equipments in China .....  | LI Dong-ling, WU Ye, ZHOU Yu, <i>et al.</i> ( 518 )                 |
| Optimization of PM <sub>10</sub> Monitoring Network in Beijing .....   | QI Ling, ZHAO Yue, XIE Shao-dong ( 525 )                            |
| Effect of Greenbelt on Pollutant Dispersion in Street Canyon .....   | XU Wei-jia, XING Hong, YU Zhi ( 532 )                               |
| Investigation of Effect and Process of Nitric Oxide Removal in Rotating Drum Biofilter Coupled with Absorption by Fe <sup>II</sup> (EDTA) .....                | CHEN Jun, YANG Xuan, YU Jian-ming, <i>et al.</i> ( 539 )            |
| Effect of UV-B Radiation on Release of Nitrogen and Phosphorus from Leaf Litter in Subtropical Region in China .....   | SONG Xin-zhang, ZHANG Hui-ling, JIANG Hong, <i>et al.</i> ( 545 )   |
| Characteristics of Carbon Sequestration and Apparent Stability of New Sequestered Carbon in Forested Torrid Red Soil at Dry-Hot Valley .....                   | TANG Guo-yong, LI Kun, SUN Yong-yu, <i>et al.</i> ( 551 )           |
| Spatial Distribution of Methane in Surface Water and Sediment of Jiulongjiang Estuary and the Effect Environment factors of It .....                           | GUO Ying-ying, CHEN Jian, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> ( 558 )         |
| Methane Fluxes and Controlling Factors in the Intertidal Zone of the Yellow River Estuary in Autumn .....  | JIANG Huan-huan, SUN Zhi-gao, WANG Ling-ling, <i>et al.</i> ( 565 ) |
| Study on Dioxin Emission for Typical Non-Wood Pulp Making in China .....   | WANG Zhi-fang, DING Qiong, WANG Kai-xiang, <i>et al.</i> ( 574 )    |
| Horizontal and Vertical Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediment from a Typical Electrical Equipment Industrial Area .....     | QIU Meng-de, DENG Dai-yong, YU Le-huan, <i>et al.</i> ( 580 )       |
| Characteristics of Polychlorinated Biphenyls in Soils from an Electronic Waste Recycling Area .....  | WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> ( 587 )     |
| Characterization and Potential Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Green Space Soils of Educational Areas in Beijing .....                            | PENG Chi, WANG Mei-e, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> ( 592 )         |
| Spatial Variability and Evaluation of Soil Heavy Metal Contamination in the Urban-transect of Shanghai .....   | LIU Yun-long, ZHANG Li-jia, HAN Xiao-fei, <i>et al.</i> ( 599 )     |
| Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments of Rivers in Northern Area of Haihe River Basin, China .....  | SHANG Lin-yuan, SUN Ran-hao, WANG Zhao-ming, <i>et al.</i> ( 606 )  |
| Concentrations and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals at Different Water-level Altitudes in the Draw-down Areas of the Three Gorges Reservoir .....     | WANG Ye-chun, LEI Bo, YANG San-ming, <i>et al.</i> ( 612 )          |
| Analysis of Community Structure on Sludge Aerobic/anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment .....   | YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> ( 618 )             |
| Research on Population Structure and Distribution Characteristic of Indigenous Microorganism in Post-polymer-Flooding Oil Reservoir .....                      | ZHAO Ling-xia, GAO Pei-ke, CAO Mei-na, <i>et al.</i> ( 625 )        |
| Study on Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with Different Additional Carbon Sources in Aged Contaminated Soil .....                       | YIN Chun-qin, JIANG Xin, WANG Fang, <i>et al.</i> ( 633 )           |
| Detection of <i>Proocentrum minimum</i> (Pavillard) Schiller with the Electrochemiluminescence-Molecular Probe .....   | ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> ( 640 )                 |
| Development of Direct Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Domoic Acid .....   | WANG Qian, CHENG Jin-ping, GAO Li-li, <i>et al.</i> ( 647 )         |
| Simultaneous Determination of 10 Sulfonamide Antibiotics in Water by Solid-phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography .....                   | HONG Lei-jie, SHI Lu, ZHANG YA-lei, <i>et al.</i> ( 652 )           |
| Effects of Pentachlorophenol on DNA Damage and Cytotoxicity of HeLa Cells .....  | JIN Bang-ming, WANG Fu-ming, XIONG Li, <i>et al.</i> ( 658 )        |
| Modeling of Carbon Dioxide Measurement and Optimization on Building Ceramic Industry .....   | PENG Jun-xia, ZHAO Yu-bo, JIAO Li-hua, <i>et al.</i> ( 665 )        |

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军  
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明  
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

## 环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年2月15日 33卷 第2期

## ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 2 Feb. 15, 2012

|         |   |                  |    |   |
|---------|---|------------------|----|---|
| 主 管     | 中国科学院   | Superintended    | by | Chinese Academy of Sciences   |
| 主 办     | 中国科学院生态环境研究中心   | Sponsored        | by | Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences   |
| 协 办     | (以参加先后为序)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清华大学环境学院   | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>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<br>北京市 2871 信箱(海淀区双清路<br>18号, 邮政编码:100085)<br>电话:010-62941102, 010-62849343<br>传真:010-62849343<br>E-mail: hjkx@reeces. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE)<br>P. O. Box 2871, Beijing 100085, China<br>Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343<br>E-mail: hjkx@reeces. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版     | 科 学 出 版 社<br>北京东黄城根北街16号<br>邮政编码:100717   | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street,<br>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<br>电话:010-64017032<br>E-mail: journal@mail. sciencep. com   | Distributed      | by | Science Press<br>Tel:010-64017032<br>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<br>(北京399信箱)  | Foreign          |    | China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China  |

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行