

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

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

基于虚拟撞击原理的固定源 PM₁₀/PM_{2.5} 采样器的研制 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)

1992~2012年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素 郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)

青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究 陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)

化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析 李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)

烧结过程 NO_x 和 SO₂ 形成规律及烧结料组成对 NO_x 排放的影响 任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)

废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究 宋磊, 张彬, 邓文 (3674)

黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响 苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)

海河流域河流生态系统健康评价 郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)

台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析 刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)

山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究 包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)

岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例 王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)

岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价 蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)

废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险 陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)

海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价 王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)

大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素 杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)

辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究 邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)

伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响 刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)

地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究 陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)

地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟 白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)

茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能 万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)

紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨 王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)

水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性 彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)

二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯砷酸的研究 王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)

碳氮比对聚氨酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响 谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)

城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究 佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)

快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估 韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)

重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试 杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)

应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量 李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)

植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化 李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)

硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响 唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)

外生菌根真菌对 Al³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应 张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)

长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究 黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳纬莹, 苏建强 (3869)

外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究 左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)

污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究 郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)

热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响 李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔骁勇, 马栋 (3888)

O₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响 杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)

施氮强度对不同土壤有机碳水平按树林温室气体通量的影响 李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)

¹³C₂O 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响 陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)

表面活性剂 *Burkholderia xenovorans* LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解 陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)

耐高氨氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能 信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)

微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定 吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)

电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析 王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)

铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型 王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)

天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价 马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)

水生生物基准推导中物种选择方法研究 张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)

生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究 李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)

金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能 牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)

CuO(-CeO₂)/Al₂O₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究 查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)

生物毒性检测在水质安全评价中的应用 徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)

某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析 周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)

北京市再生水利用生态环境效益评估 范育鹏, 陈卫平 (4003)

我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建 王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)

环境损害评估: 构建中国制度框架 张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)

《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)

茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能

万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海

(黄山学院生命与环境科学学院, 黄山 245041)

摘要: 采用原位沉积技术将水合氧化铁(HFO)负载于废弃茶叶渣表面制备了复合材料茶叶基水合氧化铁(HFO-TW), 研究了 HFO-TW 对水溶液中 Pb(II) 的吸附特性, 探讨了溶液 pH 值、时间、共存碱土离子、温度、Pb(II) 初始浓度等因素对 Pb(II) 的吸附效果的影响。结果表明酸性范围内, Pb(II) 的吸附量随溶液 pH 升高而增大; Pb(II) 的吸附速度较快, 100 min 内便可达吸附平衡, 且动力学曲线较好地符合伪一级和伪二级动力学模型, 拟合系数可达 98.8%; 在竞争离子 Ca(II) / Mg(II) 的浓度高于 Pb(II) 50 倍时, HFO-TW 对 Pb(II) 仍具有较强的吸附能力, Pb(II) 的吸附量仅分别下降 12.1 mg·g⁻¹ 和 8.1 mg·g⁻¹; Pb(II) 的吸附过程较好地符合 Langmuir 等温模型, 理论最大吸附容量为 89.43 mg·g⁻¹, 远高于未经改性的茶叶渣和其他生物吸附剂。所有结果均证实 HFO-TW 在净化实际铅污染水体中有着较为广阔的应用潜力。

关键词: 水合氧化铁; 铅; 茶叶渣; 吸附; 应用

中图分类号: X131.2; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3782-07 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.10.020

Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water

WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, LIU Guo-bin, YU Yan-xia, MA Ming-hai

(College of Life & Environmental Sciences, Huangshan University, Huangshan 245041, China)

Abstract: Hydrated ferric oxide was successfully impregnated onto tea waste by precipitation to obtain a new sorbent named HFO-TW, the adsorption characteristics of which toward Pb(II) in aqueous solution was investigated by evaluating the effects of pH value, contact time, coexisting ion, temperature, and initial concentration of Pb(II). The Pb(II) sorption onto HFO-TW was pH-dependent, and the higher pH value was more helpful for Pb(II) adsorption onto HFO-TW in the pH range of 2.5-7. Lead sorption speed was quick and could reach equilibrium within 100 min, and the kinetics curve could be fitted well by both pseudo-first and pseudo-second models. The related coefficient was 98.8%. HFO-TW exhibited highly selective lead retention and the adsorption capacity of Pb(II) onto HFO-TW was declined by only 12.1 mg·g⁻¹ and 8.1 mg·g⁻¹ in the presence of competing Ca(II), Mg(II) at 50 times of the target ion. In addition, Pb(II) sorption onto HFO-TW could be described satisfactorily by Langmuir model, and the maximal sorption capacity calculated by Langmuir equation was 89.43 mg·g⁻¹, which was much higher than the unmodified tea waste and other bio-sorbents. All the results validated that HFO-TW was a promising sorbent for removal of lead from waters.

Key words: hydrated ferric oxide; lead; tea waste; adsorption; application

铅是一种危害性极大的水体污染物, 甚至低浓度的铅都会对水体中的水生生态系统及人体造成巨大的危害^[1]。为了降低铅对人体的危害性, 世界各国政府及组织均对各类水体中铅的允许残留量做了严苛的规定, 如中国卫生部已将饮用水中铅的浓度限值由 1985 年的 0.05 mg·L⁻¹ 提高至 0.01 mg·L⁻¹^[2,3], 世界卫生组织(WHO)及欧盟均将饮用水中铅的最大允许残留量设置为 0.01 mg·L⁻¹^[4,5]。日益严格的控制标准也对水体中铅的污染净化技术提出了更高的要求。

吸附法一直被认为是去除水体中微量重金属的最理想的方法, 而吸附法的优劣关键在于吸附剂的选择。铁、锰等金属氧化物吸附重金属存在着吸附速度快、吸附量大、选择性强等诸多优点^[6,7], 但其通常颗粒较小, 故应用于实际流体中不仅阻力大, 而

且固液分离比较困难, 故而增加其实际应用能力是研究的关键。近年来生物类吸附剂因其价廉易得、吸附效果好、可资源化等显著优势而广受环境科学家们的青睐, 树叶^[8]、坚果壳^[9]、稻谷^[10]、锯末^[11]、玉米棒^[12]、鸡毛^[13]等多种生物吸附剂被广泛应用于水体中重金属的去除。茶叶是一种含网状结构的多孔性材料, 富含茶多酚、单宁酸、纤维素等多种成分, 且红外光谱表明, 茶叶表面含有大量羧基、酚羟基、氨基等功能基团^[14,15]。这些功能基团通常都能与重金属形成离子交换或络合作用。因

收稿日期: 2014-02-19; 修订日期: 2014-05-07

基金项目: 安徽省教育厅高校优秀青年重点基金项目(2013SQRL091ZD); 国家自然科学基金项目(21207112); 大学生创新创业训练计划项目(201310375007)

作者简介: 万顺利(1987~), 男, 硕士, 助教, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: wsl@hsu.edu.cn

此,茶叶作为一种生物吸附剂也被广泛应用于水体中Pb(II)、Cd(II)、Cu(II)、Cr(VI)等重金属的净化^[16~20]. 废弃茶叶渣用于水体中重金属的吸附不仅能实现水体净化,而且还有利于废弃茶叶渣的资源化. 但研究表明,茶叶对重金属虽有一定的吸附作用,但普遍存在着吸附容量小、易于饱和、选择性不高的缺陷^[16,19,20]. 鉴于此,对茶叶进行一定的改性以增加其吸附重金属的容量、抗干扰能力对于废弃茶叶渣的综合利用至关重要.

本研究选取对重金属具有极强吸附能力的水合氧化铁作为改性剂,利用原位沉积技术将水合氧化铁负载到废弃茶叶渣表面制备了茶叶基水合氧化铁,该复合材料不仅解决了颗粒态水合氧化铁难以实际应用的难题,而且弥补了单纯的茶叶渣吸附容量低的缺陷. 本研究选择水体中常见的重金属Pb(II)为吸附质,考察了其在HFO-TW表面的吸附性能受溶液pH值、时间、温度、共存碱土离子Ca(II)/Mg(II)、初始浓度等因素的影响,以期为水体中Pb(II)的净化及废弃茶叶渣的综合利用提供参考.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

所有试剂均为分析纯,均购于上海中东试剂有限公司,试验用水为超纯水.

1 g·L⁻¹的铅储备液由固体Pb(NO₃)₂溶解制得. 茶叶即为黄山本地绿茶,购买于黄山市茶叶市场. 主要试验仪器包括:SHZ-82A型恒温水浴振荡器(江苏太仓荣华仪器厂),DC-1006低温恒温水浴槽(宁波海曙赛福实验仪器厂),D-8401型多功能型搅拌器,pH计,烘箱,TAS-990系列原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),870 FT-IR傅里叶变换红外光谱仪(美国),ASAP2020型N₂吸附仪(美国),D8ADVANCE型X射线衍射仪(德国).

1.2 HFO-TW的制备

HFO-TW以粒径0.38~0.83 mm的茶叶渣为母体合成,所用方法为原位沉积技术. 首先将所得茶叶反复用沸水冲洗直至冲洗后的水完全无色(除去茶叶中可溶成分及部分色素),接着用纯水冲洗3次并于333 K条件下烘干至恒重. 烘干后的茶叶研磨、过筛(20~40目),选出所需粒径的茶叶渣备用.

将10 g干态茶叶渣加入到浓度为40 g·L⁻¹ FeCl₃溶液中,并在摇床中持续振荡24 h后,过滤出固体物质,即为吸附了Fe³⁺后的茶叶渣(TW-

Fe³⁺),并将该固体置于烘箱内在333 K下烘干,然后加入到含有7% NaCl和NaOH的混合溶液中,再持续振荡24 h,接着过滤;用0.001 mol·L⁻¹的稀盐酸冲洗固体以去除表面残余的碱液,随后再用大量的纯水冲洗固体表面直至中性,333 K条件下烘干至恒重便可得成品HFO-TW.

1.3 静态吸附试验

准确称取一定量的HFO-TW于100 mL具塞玻璃锥形瓶中,分别加入50 mL一定浓度的Pb(II)溶液,并采用1.0 mol·L⁻¹的HNO₃或NaOH溶液调整溶液pH值,锥形瓶置于恒温水浴摇床内振荡24 h,转速180 r·min⁻¹. 对于竞争试验,在溶液中加入一定量的Ca(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂作为共存离子考察HFO-TW的选择性吸附Pb(II)的能力;对于动力学试验,每隔一定时间段从500 mL的Pb(II)溶液内取出0.5 mL以测定Pb(II)的去除率随时间的变化规律. 锥形瓶振荡24 h后,滤除HFO-TW,测定溶液中Pb(II)的平衡浓度 c_e (mg·L⁻¹),平衡吸附量通过式(1)计算:

$$q_e = V(c_0 - c_e)/m \quad (1)$$

式中, q_e 表示平衡吸附量(mg·g⁻¹), V 表示Pb(II)溶液的体积(L), m 为吸附材料的质量(g), c_0 为Pb(II)的初始浓度(mg·L⁻¹).

1.4 分析方法

溶液中Pb(II)的浓度使用原子吸附分光光度计测量,光源为铅空心阴极灯,波长为283.3 nm,乙炔流量为1 500 mL·min⁻¹,燃烧温度约2 400℃,每个样品吸光度重复测试3次,最终取平均值. 采用HNO₃-HClO₄混合溶液消解HFO-TW以测定复合材料内铁的负载量.

2 结果与分析

2.1 复合材料的表征

HFO-TW的衍射图谱见图1. 由图谱的峰型可知,负载的氧化铁晶型较差,趋近于无定型. N₂吸附-脱附试验结果显示,复合材料的BET比表面积约为1.212 m²·g⁻¹,相较于母体茶叶渣(0.86 m²·g⁻¹)稍有提高,这可能是负载的细小氧化铁颗粒所致. 将1 g复合材料HFO-TW及母体茶叶渣分别采用HNO₃-HClO₄混合溶液进行消解,然后定容至500 mL容量瓶内备测. 最终测得HFO-TW消解液中铁的含量约105 mg·L⁻¹,而母体茶叶渣的消解液中几乎不含铁. 经分析,复合材料HFO-TW内铁的负载量约为5.25%(以Fe计).

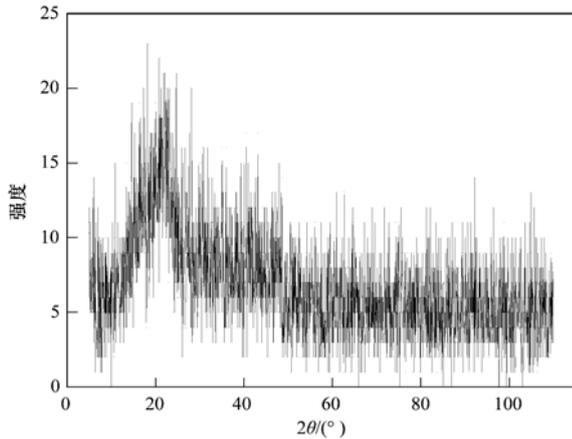
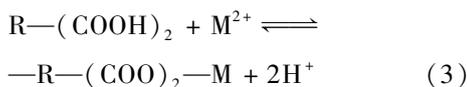
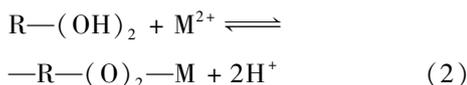


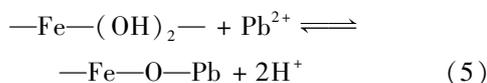
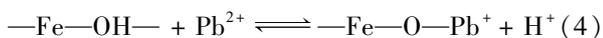
图1 HFO-TW 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of HFO-TW

2.2 pH 值的影响

当温度为 298 K, Pb(II) 的初始浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, HFO-TW 的质量为 0.02 g 时, 溶液 pH 对 HFO-TW 吸附 Pb(II) 的影响趋势如图 2 所示. 可见, 随着溶液 pH 值的升高, Pb(II) 的吸附量不断增大, 其中溶液 pH 处于较酸性范围内 (2.5 ~ 5.5) 时, Pb(II) 的去除率随 pH 值的升高几乎呈现直线增长; 而溶液 pH 处于中性范围内 (5.5 ~ 7) 时, Pb(II) 的去除率随 pH 值的升高增加缓慢. 这主要是由于复合材料内存在的几种不同的 Pb(II) 吸附位点协同作用所致, 一是母体材料茶叶渣表面的功能基团羟基、羧基与 Pb(II) 之间的离子交换作用, 可能的反应式如下^[14]:



上式表明, 溶液 pH 值较低时, 高浓度的 H^+ 抑制了茶叶渣表面的羟基和羧基的电离过程, 以致于减弱了羟基和羧基对重金属 Pb(II) 的离子交换能力; 当溶液 pH 值升高时, H^+ 浓度降低, 两种基团的电离程度逐渐增大, 电负性逐渐增强, 因而对 Pb(II) 的交换能力也不断增强. 另外, 负载颗粒 HFO 表面的羟基基团亦能与溶液中 Pb(II) 产生单齿或双齿络合作用, 可能的反应式如下^[21,22]:



显然, 较高的溶液 pH 更利于复合材料内的 HFO 对 Pb(II) 的吸附, 这一点与图 1 中反映的趋势

是一致的. 另外, 由式 (2) ~ (5) 知, 吸附过程中会释放出 H^+ , 因而 pH 介于 4 ~ 7 之间时, 随着反应的进行, 溶液 pH 值会有所下降, 本研究 1 h 校正一次溶液 pH 值, 直至不发生显著变化.

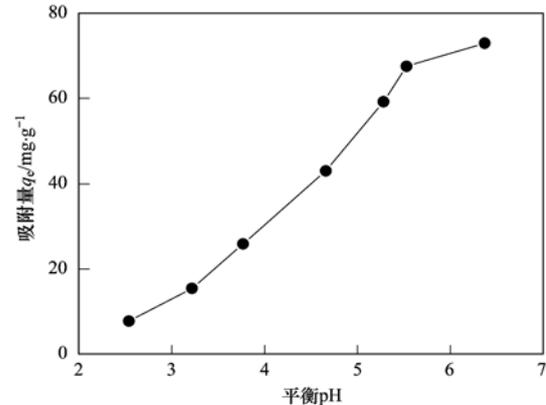


图2 溶液 pH 值对 HFO-TW 吸附 Pb(II) 的影响
Fig. 2 Effect of solution pH on Pb(II) uptake by HFO-TW

2.3 吸附动力学

吸附速率是评价吸附剂实际应用潜能的一个重要指标. 同样的废水流速, 吸附速度快意味着吸附柱的高度可适当降低, 更意味着一次性投资的削减. 为了评价复合材料 HFO-TW 对 Pb(II) 的吸附速率, 图 3 给出了 HFO-TW 吸附 Pb(II) 的容量随时间的变化趋势. 不难发现, 初始阶段 (0 ~ 50 min), 吸附速度非常快, 而随着时间的推移, 吸附速度逐渐降低, 而 100 min 内, 该吸附体系已达到吸附平衡. 文中还使用了伪一级和伪二级动力学模型对该吸附动力学曲线进行了拟合:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (7)$$

式中, q_e 和 q_t 分别表示平衡时和 t 时刻的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 表示伪一级动力学吸附速率常数, k_2 表示伪二级动力学吸附速率常数.

拟合结果见表 1, 伪一级和伪二级动力学模型均能较好地模拟 HFO-TW 吸附 Pb(II) 的动力学曲线, 并且拟合系数 R^2 均高于 98.8%, 而通过伪一级动力学模型计算出的 q_e ($63.40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 更接近于试验值 q_e ($64.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

表1 HFO-TW 吸附 Pb(II) 的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for Pb(II) uptake onto HFO-TW			
动力学模型	$k \times 10^{-4} / \text{min}^{-1}$	q_e	R^2
伪一级	0.44	63.40	0.988
伪二级	8.35	71.29	0.988

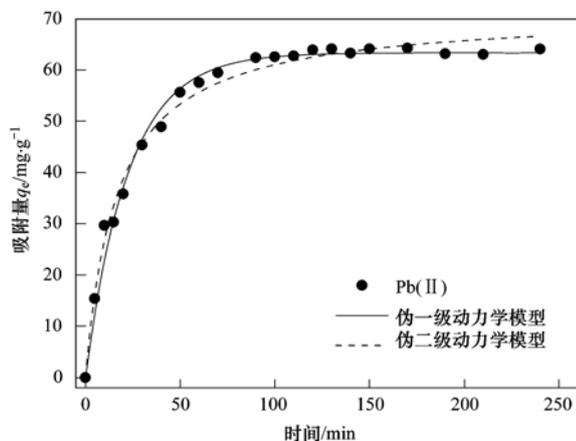


图3 HFO-TW 吸附Pb(II) 受时间的影响

Fig. 3 Lead uptake versus contact time of HFO-TW

2.4 竞争吸附试验

天然水体或工业废水中普遍存在着大量碱土金属离子[如Ca(II)、Mg(II)、Na(I)、K(I)等], 这些共存离子的浓度通常高出目标金属离子千百倍, 故而它们的存在会降低吸附剂对目标金属离子的选择性吸附能力. 鉴于二价碱土离子的高竞争能力及普遍存在性, 本研究选择Ca(II)和Mg(II)作为共存离子代表用于考察 HFO-TW 对Pb(II)的吸附选择能力, 相关结果见图4. 结果显示, HFO-TW 吸附Pb(II)的能力受共存的Ca(II)或Mg(II)的影响较小, 当溶液中共存离子浓度Ca(II)或Mg(II)高出目标离子50倍时, Pb(II)的吸附容量仅分别下降 $12.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [Ca(II)] 和 $8.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [Mg(II)], 体现出了极强的选择性. HFO-TW 对Pb(II)的强选择性主要归因于两方面, 一是负载的HFO颗粒可与Pb(II)形成专属的络合作用^[21,22], 二是母体茶叶渣表面的负电性基团(—OH、—COOH等)所产生的Donnan膜-预富集效应^[23].

为了进一步说明 HFO-TW 的吸附选择性, 研究还引入了衡量吸附剂选择性的常用指标 K_d ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)^[24]:

$$K_d = \frac{(c_0 - c_e)}{c_e} \times \frac{V}{m} \quad (8)$$

式中, c_0 、 c_e 分别代表溶液中Pb(II)的初始浓度及吸附平衡后的浓度, 单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V 代表溶液的体积, 单位为 mL; m 代表吸附剂的质量, 单位为 g. 在不同Ca(II)、Mg(II)浓度下, HFO-TW 吸附Pb(II)的 K_d 值变化见图5. 显然, K_d 值随着共存离子的浓度增加而不断减小, 而在相同的Ca(II)、Mg(II)浓度比例下, Ca(II)的竞争能力强于

Mg(II), 这是Mg(II)的吉布斯水合能 ($-1830 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 高于Ca(II) ($-1505 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 所致^[25], 而通常认为同价态的离子中, 水合能越低的离子交换能力越强.

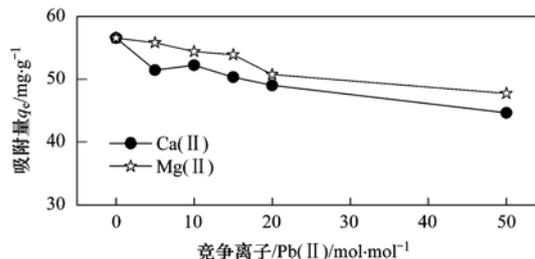
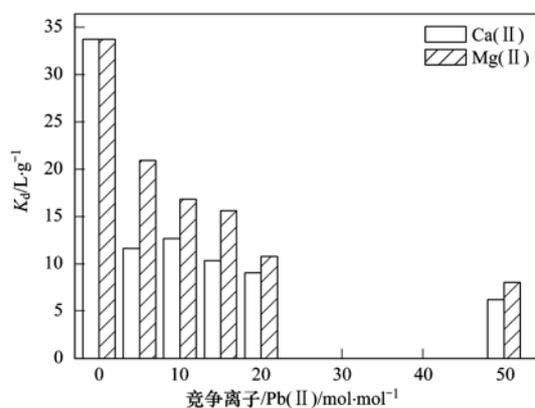


图4 不同竞争离子浓度对 HFO-TW 吸附Pb(II) 的影响

Fig. 4 Effect of different initial competing ions on the Pb(II) retention onto HFO-TW

图5 HFO-TW 在不同竞争离子浓度时吸附Pb(II) 的 K_d 值对比Fig. 5 Distribution ratio K_d of Pb(II) onto HFO-TW at different initial concentrations of competing ions

2.5 等温吸附试验

温度的变化通常都会影响到吸附过程. 本研究考察了3种温度(298、308、318 K)下 HFO-TW 吸附溶液中Pb(II)的变化趋势, 具体结果见图6. 同时, 将3种温度下的等温线与Langmuir和Freundlich等温模型^[26]进行了拟合, 拟合结果见表2.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (9)$$

$$q_e = K_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

式中, c_e 表示Pb(II)的平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_e 表示Pb(II)的平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_m 表示最大吸附容量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), K_f ($\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$) 以及 n 均为常数. 研究发现, Langmuir模型比Freundlich模型更适合于描述 HFO-TW 吸附Pb(II)的过程, 且3种温度下拟合系数均高于95%, 由

Langmuir 模型计算出的最大吸附容量 q_m ($89.43 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 亦高于试验值 ($75.75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。研究还将 HFO-TW 对 Pb(II) 的最大吸附容量与未改性的茶叶渣及其他生物类吸附剂进行了对比, 具体结果如表 3。可见, HFO-TW 的最大吸附量较未改性的母体茶叶渣 ($33.49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 有较大幅度的提升。另外, Pb(II) 的吸附容量随着温度的升高有一定的提升, 但不明显, 这表明, HFO-TW 用于实际含铅废水的净化时, 吸附效果不会随着季节的变化而出现显著差异, 冬季无需保温措施, 大大地削减了冬季的运营成本。

2.6 Pb(II) 初始浓度的影响

图 7 显示的是在 Pb(II) 初始浓度 $8 \sim 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, HFO-TW 吸附 Pb(II) 的容量和去除率随 Pb(II) 初始浓度的变化趋势。Pb(II) 吸附容量随着溶液中吸附质的初始浓度增加而增加。当溶

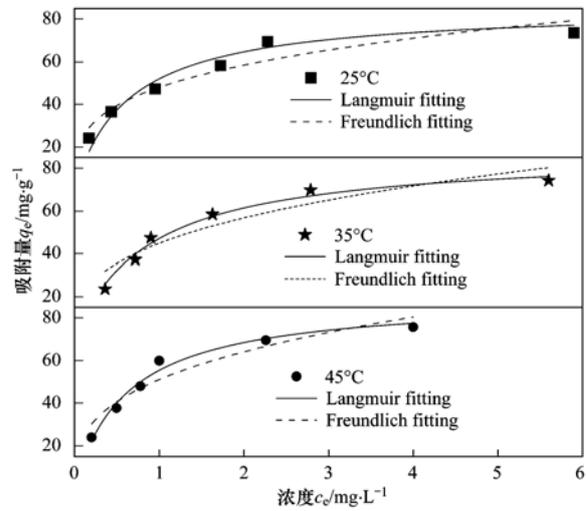


图 6 不同温度下 HFO-TW 吸附 Pb(II) 的等温线
Fig. 6 Adsorption isotherm of Pb(II) onto HFO-TW at different temperature

表 2 HFO-TW 吸附 Pb(II) 的等温线参数

Table 2 Isotherm constants for lead uptake onto HFO-TW

重金属	温度 / °C	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_f/\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$	n	R^2
Pb(II)	25	1.55	85.54	0.950	47.96	3.57	0.902
	35	1.16	87.84	0.984	44.87	2.94	0.870
	45	1.63	89.43	0.981	51.10	3.03	0.900

表 3 HFO-TW 与其他几种生物吸附剂对 Pb(II) 的最大吸附容量对比

Table 3 Comparison of the maximal adsorption capacity of HFO-TW and several bio-sorbents toward lead ion

吸附材料	Langmuir $q_{max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
HFO-TW	89.43	本研究
母体茶叶渣	33.49	[27]
树叶	58.82	[8]
红茶渣	65	[16]
茶叶	35.89	[28]
草屑	29.05	[28]
柚木锯末	40.70	[28]
芒果叶	31.54	[28]
椰壳纤维	52.03	[28]
稻壳	31.13	[28]
绿茶叶	46.66	[29]
黑壳壳	49.97	[30]
葡萄梗	49.93	[31]
咖啡渣	20	[32]
稻壳	11	[33]

液中 Pb(II) 的浓度增加时, 单位体积溶液中 Pb(II) 的数量变多, 吸附剂 HFO-TW 表面的吸附位点捕集到 Pb(II) 的几率变大, 而内部原本难以接触到 Pb(II) 的吸附位点在 Pb(II) 浓度梯度作用的推动下也可吸附一定数量的 Pb(II), 故而 Pb(II) 吸附量

会随着初始浓度的增加而逐渐变大。而 Pb(II) 的去除率却随着初始浓度的增加而不断降低, 由于随着溶液中 Pb(II) 的增加, Pb(II) 的吸附容量虽会有所增加, 但增加的幅度会越来越低, 以致于 HFO-TW 吸附 Pb(II) 的效率会逐渐下降, 故而去除率逐渐降低。此结果显示该复合材料更适合用于低浓度含铅废水的处理, 而通常情况下, 受重金属污染的水体中重金属的浓度水平都是较低的。

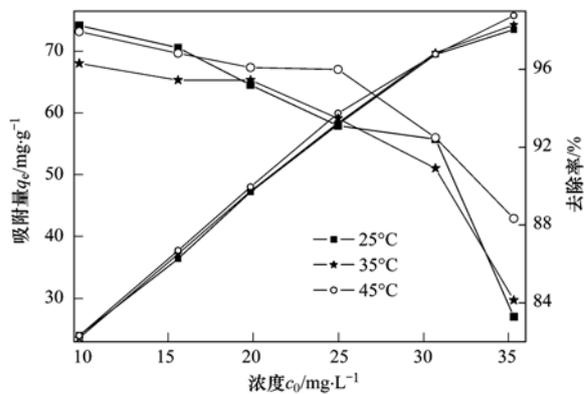


图 7 不同温度下 HFO-TW 吸附 Pb(II) 的容量和去除率受 Pb(II) 初始浓度的影响

Fig. 7 Effect of Pb(II) initial concentration on the sorption capacity and removal rate of HFO-TW at different temperature

2.7 红外光谱图分析

为了进一步揭示 HFO-TW 吸附 Pb(II) 的机制, 本研究将母体茶叶渣、HFO-TW 及吸附 Pb 后的 HFO-TW 进行了红外分析, 红外图谱见图 8. 母体茶叶渣和 HFO-TW 红外图谱的比较显示, 负载氧化铁后的茶叶渣在 890 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 而该处吸收峰一般代表 Fe—O 键^[34], 这说明铁被成功负载于茶叶渣上. 比较 HFO-TW 吸附 Pb(II) 前后的图谱不难发现, 吸附 Pb 后的 890 、 $1\ 039$ 、 $1\ 646$ 、 $3\ 359\text{ cm}^{-1}$ 等处的吸收峰发生了 2~6 单位不同程度的偏移, 这说明铅的吸附过程中 Fe—O 键 (890 cm^{-1})、羧基 ($-\text{COOH}$) ($1\ 039\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 646\text{ cm}^{-1}$)^[27]、羟基 ($3\ 359\text{ cm}^{-1}$)^[27] 等基团参与了反应. pH 值影响的解释中推测 Pb 主要是通过负载的氧化铁的络合作用和茶叶母体中的羧基及羟基的离子交换作用除去. 这一点与红外图谱的分析结果是吻合的.

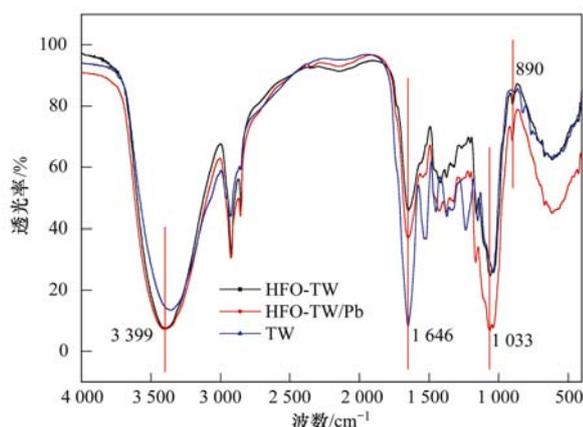


图 8 茶叶渣、HFO-TW 及吸附 Pb 后 HFO-TW 的红外光谱分析

Fig. 8 FT-IR spectra analysis of original tea waste, HFO-TW and HFO-TW loaded with lead

3 饱和后的 HFO-TW 处置

饱和吸附剂的处置是研究其是否具有应用前景的一个重要方面. 前期关于废弃茶叶渣吸附重金属的相关研究中, 研究人员提出采用燃烧饱和茶叶渣的方法进行处理^[14,35], 但笔者认为燃烧方式容易产生重金属的二次污染, 如燃烧飞灰污染大气、污染土壤、污染水源等. 重金属的净化只能从一种环境介质向另一种介质转移, 而很难实现彻底消除, 故而本研究认为可利用 HFO-TW 与 Pb(II) 之间的强作用力, 采用固化的方式对吸附 Pb(II) 饱和后的 HFO-TW 进行处理, 以防止 Pb(II) 的释放及其他处理方式引起的二次污染问题, 当然固化的条件及相关参数仍需进一步研究.

4 结论

(1) 采用原位沉积技术合成的 HFO-TW 对 Pb(II) 具有较好的吸附效果, 吸附容量随着溶液 pH 的升高而不断增加.

(2) HFO-TW 吸附 Pb(II) 的速度较快, 100 min 内便可达吸附平衡, 且伪一级和伪二级动力学方程均能较好地拟合 HFO-TW 吸附 Pb(II) 的动力学过程, 相关系数可达 0.988.

(3) HFO-TW 吸附 Pb(II) 的能力受溶液中共存离子的影响较小, 当溶液中 Ca(II)、Mg(II) 浓度高出 50 倍时, Pb(II) 的吸附容量仅分别下降 $12.1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $8.1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

(4) HFO-TW 吸附 Pb(II) 的过程较好地符合 Langmuir 等温模型, 最大理论吸附容量为 $89.43\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于未经改性的茶叶渣及其他生物类吸附剂, 且 Pb(II) 的吸附容量随着温度的上升而略有增长.

(5) HFO-TW 对 Pb(II) 的吸附量随着 Pb(II) 的初始浓度的增加而不断变大, 而吸附去除率呈现出相反趋势.

(6) HFO-TW 吸附 Pb(II) 的机制主要为负载的氧化铁的络合作用和茶叶母体中的羧基及羟基的离子交换作用.

参考文献:

- [1] Bosch X. Cadmium cuts two ways: The heavy metal mutates DNA, and then prevents cells from repairing the damage [J]. *Science*, 2003, **609**: 1.
- [2] GB 5749-85, 生活饮用水卫生标准[S].
- [3] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [4] WHO. WHO's drinking water standards[S]. 2006
- [5] 张金松, 范晓军. 国际饮用水水质标准汇编[M]. 北京: 中国工业出版社, 2001.
- [6] Trivedi P, Axe L. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34** (11): 2215-2223.
- [7] Lalmunsiam, Lee S M, Tiwari D. Manganese oxide immobilized activated carbons in the remediation of aqueous wastes contaminated with copper(II) and lead(II) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **225** (1): 128-137.
- [8] Boudrahem F, Aissani-Benissad F, Soualah A. Sorption of lead(II) from aqueous solution by using leaves of date trees as an adsorbent [J]. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2011, **56** (5): 1804-1812.
- [9] Altun T, Pehlivan E. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells [J]. *Food Chemistry*, 2012, **132**(2): 693-700.
- [10] Jeon C. Removal of copper ion using rice hulls [J]. *Journal of*

- Industrial and Engineering Chemistry, 2011, **17**(3): 517-520.
- [11] Mansour M S, Ossman M E, Farag H A. Removal of Cd (II) ion from waste water by sorption onto polyaniline coated on sawdust [J]. Desalination, 2011, **272**(1-3): 301-305.
- [12] Šćiban M, Klačnja M, Škrbić B. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products [J]. Desalination, 2008, **229**(1-3): 170-180.
- [13] Sun P, Liu Z T, Liu Z W. Chemically modified chicken feather as sorbent for removing toxic chromium(VI) ions [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, **48** (14): 6882-6889.
- [14] Çay S, Uyanik A, Özastk A. Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste [J]. Separation and Purification Technology, 2004, **38**(3): 273-280.
- [15] Eroglu H, Yapici S, Nuhoglu C, *et al.* An environmentally friendly process: adsorption of radionuclide Tl-201 on fibrous waste tea [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **163**(2-3): 607-617.
- [16] Amarasinghe B M W P K, Williams R A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2007, **132**(1-3): 299-309.
- [17] Dizadji N, Anaraki N A. Adsorption of chromium and copper in aqueous solutions using tea residue [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2011, **8** (3): 631-638.
- [18] Malkoc E, Nuhoglu Y. Potential of tea factory waste for chromium(VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies [J]. Separation and Purification Technology, 2007, **54**(3): 291-298.
- [19] Malkoc E, Nuhoglu Y. Fixed bed studies for the sorption of chromium(VI) onto tea factory waste [J]. Chemical Engineering Science, 2006, **61**(13): 4363-4372.
- [20] Mondal M K. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using activated tea waste: Adsorption on a fixed-bed column [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90** (11): 3266-3271.
- [21] Dzombak D A, Morel F M M. Surface complexation modeling [M]. Hydrous Ferric Oxide, Wiley-Interscience: New York, 1990. 330-332.
- [22] Trivedi P, Dyer J A, Sparks D L. Lead sorption onto ferrihydrite. 1. A macroscopic and spectroscopic assessment [J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37** (5): 908-914.
- [23] Cumbal L, SenGupta A K. Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron (III) oxide nanoparticles: Role of Donnan membrane effect [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(17): 6508-6515.
- [24] Pan B C, Zhang Q X, Meng F W, *et al.* Sorption enhancement of aromatic sulfonates onto an aminated hyper-cross-linked polymer [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39** (9): 3308-3813.
- [25] Marcus Y. Thermodynamics of salvation of ions: part 5—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991, **87**(18): 2995-2999.
- [26] Parida K M, Sahu B B, Das D P. A comparative study on textural characterization; cation exchange and sorption properties of crystalline α -zirconium (IV), tin (IV), and titanium (IV) phosphates [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **270**(2): 436-445.
- [27] Wan S L, Ma Z Z, Xue Y, *et al.* Sorption of lead (II), cadmium (II), and copper (II) ions from aqueous solutions using tea waste [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014, **53**(9): 3629-3635.
- [28] Gupta S, Kumar D, Gaur J P. Kinetic and isotherm modeling of lead(II) sorption onto some waste plant materials [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **148**(2-3): 226-233.
- [29] 钱国勇, 侯明, 汪菊玲. 绿茶对水溶液中Pb(II)和Cd(II)吸附性能初步研究 [J]. 分析实验室, 2008, **27**(1): 63-66.
- [30] Saeed A, Iqbal M, Akhtar M W. Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, **117**(1): 65-73.
- [31] Martínez M, Miralles N, Hidalgo S, *et al.* Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **133**(1-3): 203-211.
- [32] Boonamnuayvitaya V, Chaiya C, Tanthapanichakoon W, *et al.* Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay [J]. Separation and Purification Technology, 2004, **35**(1): 11-22.
- [33] Chuah T G, Jumasiah A, Azni I, *et al.* Rice husk as a potentially low-cost bio-sorbent for heavy metal and dye removal: an overview [J]. Desalination, 2005, **175**(3): 305-316.
- [34] 田宝珍, 汤鸿霄. 聚合铁的红外光谱和电导特征 [J]. 环境化学, 1990, **9**(6): 70-76.
- [35] Ahluwalia S S, Goyal D. Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution [J]. Engineering in Life Sciences, 2005, **5**(2): 158-162.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propranolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytic Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrozoobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《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10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 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