

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

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

1960~2013年我国霾污染的时空变化	符传博,唐家翔,丹利,何媛 (3237)
太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征	王璐,温天雪,苗红妍,高文康,王跃思 (3249)
石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征	刘景云,刘子锐,温天雪,魏俊龙,黄小娟,乔宝文,王莉莉,杨洋,徐仲均,王跃思 (3258)
南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析	吴丹,曹双,汤莉莉,夏俊荣,陆建刚,刘刚,杨孟,李凤英,盖鑫磊 (3268)
南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析	肖思晗,于兴娜,朱彬,何稼祺 (3280)
上海崇明地区大气分形态汞污染特征	李舒,高伟,王书肖,张磊,李智坚,王龙,郝吉明 (3290)
三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量	王永敏,赵铮,孙涛,王娅,薛金平,张成,王定勇 (3300)
长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析	吴方堃,孙杰,余晔,唐贵谦,王跃思 (3308)
铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征	刘大钧,汪家权 (3315)
祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究	贾文雄,李宗省 (3322)
三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价	郭威,殷淑华,徐建新,徐东昱,高丽,郝红,高博 (3333)
太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素	车霏霏,王大鹏,甄卓,颜昌宙,王灶生 (3340)
太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险	张盼伟,周怀东,赵高峰,李昆,刘巧娜,任敏,赵丹丹,李东佼 (3348)
岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析	张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,徐昕 (3356)
西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例	詹兆君,陈峰,杨平恒,任娟,张海月,刘黛薇,蓝家程,张宇 (3365)
不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析	李如忠,秦如彬,黄青飞,耿若楠 (3375)
滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献	李乐,王圣瑞,焦立新,余佑金,丁帅,王跃杰 (3384)
荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源	黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,刘飞,夏超,丛海兵 (3394)
富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析	张思敏,李云梅,王桥,朱利,王旭东,温爽 (3402)
基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例	安新丽,陈廷廷,赵晗,张又弛,侯艳伟,蔡超 (3413)
于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系	王祖伟,王伟玮,侯迎迎,包姗姗,王子璐,王倩倩 (3423)
人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响	刘佳,易乃康,熊永娇,黄翔峰 (3430)
共生细菌对盐生小球藻富集和转化硝酸盐的影响	许平平,刘聪,王亚,郑燕恒,张春华,葛滢 (3438)
模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响	王兵,温奋翔,肖波 (3447)
对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为	周琦,蒋煜峰,孙航,慕仲锋,张振国,展惠英 (3453)
多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究	尹子华,盛晓琳,刘锐,陈吕军,张永明 (3460)
某微污染水源自来水管网的纳滤深度处理效果研究	吴玉超,陈吕军,兰亚琼,刘锐 (3466)
Fe ⁰ -PRB 去除Cr(VI)反应动力学及影响机制	卢欣,李森,唐翠梅,辛佳,林朋飞,刘翔 (3473)
EDTA-nSiO ₂ 纳米颗粒对 Cd ²⁺ 的吸附	蒋顺成,秦睿,李满林,李荣华,张增强,Amjad Ali,梁文 (3480)
硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征	沈伟航,朱能武,尹富华,吴平霄,张彦鸿 (3488)
人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能	崔蒙蒙,王殿升,黄天寅,刘锋 (3498)
生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能	牟锐,沈志强,周岳溪,陈学民,伏小勇,谭蕾蕾,瞿畏 (3508)
甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系	刘东,张小婷,张代钧,曾善文,卢培利 (3518)
光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制	胡倩,阳海,石妮,胡乐天,易兵 (3524)
宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响	王美娥,彭驰,陈卫平 (3532)
北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价	董捷,黄莹,李永霞,张厚勇,高甫威 (3540)
红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应	贾广梅,马玲玲,徐殿斗,成杭新,周国华,杨国胜,罗敏,路雨楠,刘志明 (3547)
外源锌刺激下水稻对土壤镉的累积效应	辜娇峰,杨文骏,周航,张平,彭佩钦,廖柏寒 (3554)
改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应	杨兰,李冰,王昌全,刘倾城,张庆沛,肖瑞,李一丁 (3562)
生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果	周普雄,严颀,余震,王跃强,朱艺,周顺桂 (3575)
长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响	赵慧慧,肖娴,裴孟,赵远,梁玉婷 (3582)
应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响	曾清苹,何丙辉 (3590)
三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化	隋心,张荣涛,许楠,刘赢男,柴春荣,王继丰,付晓玲,钟海秀,倪红伟 (3598)
外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH ₄ 、CO ₂ 排放的短期影响	胡敏杰,任鹏,黄佳芳,仝川 (3606)
模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO ₂ 通量变化及其影响因素	杜兰兰,王志齐,王蕊,李如剑,吴得峰,赵慢,孙棋棋,高鑫,郭胜利 (3616)
太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性	严俊霞,郝忠,荆雪镨,李洪建 (3625)
生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响	王月玲,耿增超,王强,尚杰,曹胜磊,周凤,李鑫,刘福义,张萍 (3634)
氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响	辛月,尚博,陈兴玲,冯兆忠 (3642)
冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响	李洪建,杨艳,严俊霞 (3650)
堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究	李丹,何小松,席北斗,高如泰,张慧,黄彩红,党秋玲 (3660)
酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响	刘寒冰,杨兵,薛南冬 (3670)
《环境科学》征订启事 (3517) 《环境科学》征稿简则 (3561) 信息 (3289,3321,3422)	

Fe⁰-PRB 去除 Cr(VI) 反应动力学及影响机制

卢欣^{1,2}, 李淼¹, 唐翠梅³, 辛佳⁴, 林朋飞⁵, 刘翔^{1*}

(1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 中国石油安全环保技术研究院, 石油石化污染控制与处理企业国家重点实验室, 北京 102206; 3. 中国城市建设研究院有限公司, 北京 100120; 4. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100; 5. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 青岛 266580)

摘要: 零价铁渗透式反应墙技术(zero-valent iron permeable reactive barrier, Fe⁰-PRB)是近年来兴起的一项高效经济的地下水原位修复技术,被成功应用于地下水Cr(VI)污染的场地修复中. 针对 Fe⁰-PRB 去除Cr(VI)的反应影响机制开展研究,从动力学角度揭示零价铁去除Cr(VI)的环境条件响应规律,获得描述零价铁去除Cr(VI)的反应动力学模型. 考察了地下水常见离子对Cr(VI)去除的影响,发现地下水中氯离子通过影响电子传递影响Cr(VI)去除,硫酸根、镁离子通过参与反应影响Cr(VI)去除,碳酸氢根通过参与反应和影响电子传递共同影响Cr(VI)去除,钙离子对Cr(VI)去除影响不大. 研究结果为 Fe⁰-PRB 去除Cr(VI)的工艺参数优化提供方法和理论依据.

关键词: 零价铁渗透式反应墙(Fe⁰-PRB); Cr(VI); 影响机制; 反应动力学; 地下水化学条件

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3473-07 DOI: 10.13227/j.hjx.2016.09.028

Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe⁰-PRB Systems

LU Xin^{1,2}, LI Miao¹, TANG Cui-mei³, XIN Jia⁴, LIN Peng-fei⁵, LIU Xiang^{1*}

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. State Key Laboratory of Petroleum and Petrochemical Pollution Control and Treatment, China National Petroleum Corporation Research Institute of Safety & Environmental Technology, Beijing 102206, China; 3. China Urban Construction Design & Research Institute Limited Company, Beijing 100120, China; 4. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 5. College of Chemical Engineering, University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier (Fe⁰-PRB) is a competitive and economical in-situ groundwater remediation technology in recent years, and high removal efficiencies of Cr(VI)-polluted groundwater have been realized. The present study focused on the impacting mechanism of Cr(VI) removal by Fe⁰-PRB. Environmental condition response was revealed from kinetic view, and kinetic expression describing the removal process was determined. In addition, the effect of groundwater chemical conditions was studied. It was found that calcium had little effect on Cr(VI) removal. Chloride might influence Cr(VI) removal through impacting electron transfer, and sulfate/magnesium might influence Cr(VI) removal through participating in reactions. Bicarbonate might influence Cr(VI) removal through combined effects of impacting electron transfer and participating in reactions. The results provide method and theory basis for process parameter optimization in Fe⁰-PRB systems.

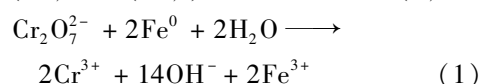
Key words: Fe⁰-PRB; Cr(VI); impacting mechanism; reaction kinetics; groundwater chemical conditions

我国乃至世界许多地区的地下水都不同程度受到重金属铬(Cr)的污染^[1~6]. 地下污染水抽出-处理成本高、周期长、能耗大、容易造成二次污染,不能从宏观上长期保障居民的饮用水安全. 渗透式反应墙(permeable reactive barriers, PRBs)是近年来兴起的一项高效经济的地下水原位修复技术. PRB 处理效果好,可以避免抽出-处理最终排放物的处置问题,不需要地面的储存、处理及转运等设施,不需要输入运行能量. 基于 PRB 在地下水修复中的优势,近几十年开始了设计、应用和研究 PRB 技术的热潮^[7~11]. 零价铁(Fe⁰)具有低廉、反应性高等特点^[11],是目前工程应用最广的 PRB 填料^[12]. Fe⁰-

PRB 已成功应用于地下水 Cr(VI) 污染的修复中^[13~18].

Fe⁰-PRB 去除Cr(VI)的反应过程如下^[19].

Cr(VI)首先被 Fe⁰ 还原为Cr(III),伴随着 Fe⁰ 被氧化为Fe(II)或Fe(III),反应方程式如式(1):



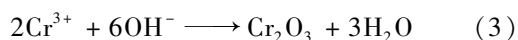
收稿日期: 2016-01-22; 修订日期: 2016-04-28

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07301-001)

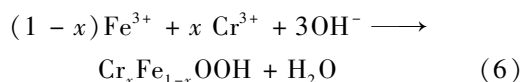
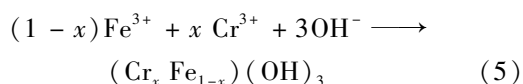
作者简介: 卢欣(1987~),女,博士,主要研究方向为环境保护, E-mail: luxin0726@163.com

* 通讯联系人, E-mail: x.liu@tsinghua.edu.cn

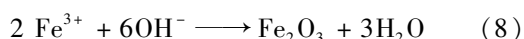
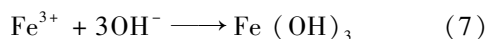
接着Cr(Ⅲ)以Cr(Ⅲ)的(氢)氧化物的形式沉淀下来,使得Cr得到有效去除.



沉淀物还可能以Cr(Ⅲ)-Fe(Ⅲ)的铁氧化体的形式沉积,其中 x 为0~1之间,



这个过程中Fe(Ⅲ)可能会以Fe(Ⅲ)(氢)氧化物的形式同时沉淀下来.



PRB运行过程中,提高Cr(VI)的去除效率是其主要目标,也是系统条件优化的重要指标.零价铁去除Cr(VI)的反应过程,一方面受系统条件的影响,如Fe/Cr、pH;另一方面地下水中不同浓度阴离子、阳离子也会对Cr(VI)去除效果产生影响.本文从动力学角度揭示零价铁去除Cr(VI)的环境条件响应规律,获得描述零价铁去除Cr(VI)的反应动力学模型.并考察Cr(VI)去除过程受地下水常见离子的影响规律,以期为零价铁去除Cr(VI)的工艺参数优化提供方法和理论依据.

1 材料与方法

1.1 试验材料与溶液配制

试验用铁材料包括铁网(慧远伟业公司,孔径2.0 mm × 2.0 mm,比表面积0.535 m²·g⁻¹)、铁丝(慧远伟业公司,直径0.2 cm)和还原铁粉(国药).铁网、铁丝使用前采用0.1 mol·L⁻¹的盐酸(HCl)进行酸洗预处理2.0 h,之后用去离子水洗去表面残留酸,直至洗涤液为中性.还原铁粉无预处理.

反应Cr(VI)溶液采用优级纯重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)和去离子水配置.为模拟地下水化学条件,在上述Cr(VI)溶液中分别添加分析纯氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO₃)、无水硫酸钠(Na₂SO₄)、无水氯化钙(CaCl₂)及六水氯化镁(MgCl₂·6H₂O),参考地下水污染现状设置合理的浓度梯度开展试验.溶液pH的调整采用1 mol·L⁻¹的氢氧化钠(NaOH)或1:100的硫酸(H₂SO₄)进行.

1.2 测试方法

Cr(VI)浓度测定采用分光光度计(HACH, DR5000),总Cr、Fe、Ca和Mg浓度测定采用等离子体发射光谱仪(Thermo, IRIS),硫酸根的浓度测定采用阴离子色谱仪(DIONEX, ICS1000).铁表面形态、元素组成及含量和化学成分分别采用扫描电镜(SEM, JSM-6460LV)、能量色散X荧光光谱仪(EDX, JEM-2010)和X射线电子能谱仪(XPS, 250XI)进行分析.

1.3 试验体系及设计

1.3.1 反应动力学试验

取一定质量的铁材料放入装有300 mL选定浓度Cr(VI)溶液的烧杯中,上端用封口膜封口.在选定温度,转速为150 r·min⁻¹的恒温振荡器内反应.pH的影响试验,将溶液pH调节为设定值,其他试验不需调节pH.当达到一定反应时间后取上清液2.5 mL,经0.45 μm滤膜过滤后测试Cr(VI)浓度.每个试验条件均设置有平行样.

1.3.2 离子组分对Cr(VI)去除的影响

称取2.0 g铁粉放入装有50 mL 10 mg·L⁻¹ Cr(VI)的地下水化学条件模拟溶液的封口离心管中,所有溶液初始pH均调节为7.0 ± 0.1.将反应容器置于恒温振荡器中,在温度为(25.0 ± 0.2)℃,转速为150 r·min⁻¹条件下反应24 h.取2.5 mL上清液经0.45 μm滤膜过滤后测试Cr(VI)浓度,并测定反应后溶液pH.每个试验条件均设置有平行样.

2 结果与讨论

2.1 零价铁去除Cr(VI)反应动力学研究

零价铁去除Cr(VI)为还原-沉淀过程,反应过程中Cr(Ⅲ)和Fe未有检出,Rai等^[20]研究中也发现了类似的现象.这表明沉积反应的速率大于还原反应的速率,还原步骤生成的Cr(Ⅲ)和Fe(Ⅲ)很快参与后续反应,说明式(1)中Cr(VI)的还原反应是零价铁去除Cr(VI)的限速步骤.采用公式(10)描述零价铁去除Cr(VI)过程如下:

$$\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = -k[\text{Cr(VI)}]^m[\text{H}^+]^n \quad (10)$$

2.1.1 溶液的影响

$$\text{令 } k' = k[\text{H}^+]^n \quad (11)$$

则式(11)可以简化为:

$$\frac{d[\text{Cr(VI)}]}{dt} = -k'[\text{Cr(VI)}]^m \quad (12)$$

将式(12)积分变化如下:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^m} = -k' \int_0^t dt \quad (13)$$

当 $m = 1$ 时, $c = c_0 \exp(-k't)$

当 $m \neq 1$ 时:

$$c_0^{-m+1} - c^{-m+1} = (1-m) k' t \quad (14)$$

把去除率 $\eta = (c_0 - c)/c_0$ 代入式(14)得到:

$$1 - (1 - \eta)^{-m+1} = (1-m) k' t / c_0^{-m+1} \quad (15)$$

若令 $k'' = (1-m) k' / c_0^{-m+1}$, 式(15)可进一步简化为:

$$1 - (1 - \eta)^{-m+1} = k'' t \quad (16)$$

在铁网质量为 1.0、3.0 和 5.0 g 条件下,选取 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液浓度为 2.5、5.0 和 10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 研究反应过程前 60 min 的去除行为. 当 $m = 2/3$ 时模型与试验数据拟合最好, 图 1(a) 为式(16)的拟合结果. 因此, 溶液浓度与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除的关系可以用 $d[\text{Cr}(\text{VI})]/dt = -k'[\text{Cr}(\text{VI})]^{2/3}$ 来描述.

2.1.2 铁表面积的影响

分别在 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液浓度为 2.5、5.0 和 10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 选取铁网质量为 1.0、3.0 和 5.0 g 开展研究, 反应动力学常数 k'' 与铁量的关系见图 1(b). 得到反应动力学常数 k'' 和铁量 m 之间有较好的线性关系. 初始 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液浓度为 2.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $k'' = 0.0012m + 0.0023$; 初始 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液浓度为 5.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $k'' = 0.0009m + 0.0020$; 初始 $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液浓度为 10.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $k'' = 0.0006m + 0.0020$. 铁填料表面积相同溶液浓度不同时, 反应体系的初始电化学势有差别, 反应体系 pH-Eh 平衡不同^[12]. 由于反应前后铁材料的比表面积变化不大, 故研究采用平均比表面积 [平均比表面积 = (反应前比表面积 + 反应后比表面积) $\times 1/2$] 来代表反应前和反应后铁材料的比表面积, 则铁材料的表面积 A 与铁量 m 成正比.

故, 零价铁去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 过程可描述为:

$$d[\text{Cr}(\text{VI})]/dt = -k'(A)[\text{Cr}(\text{VI})]^{2/3} \quad (17)$$

2.1.3 pH 的影响

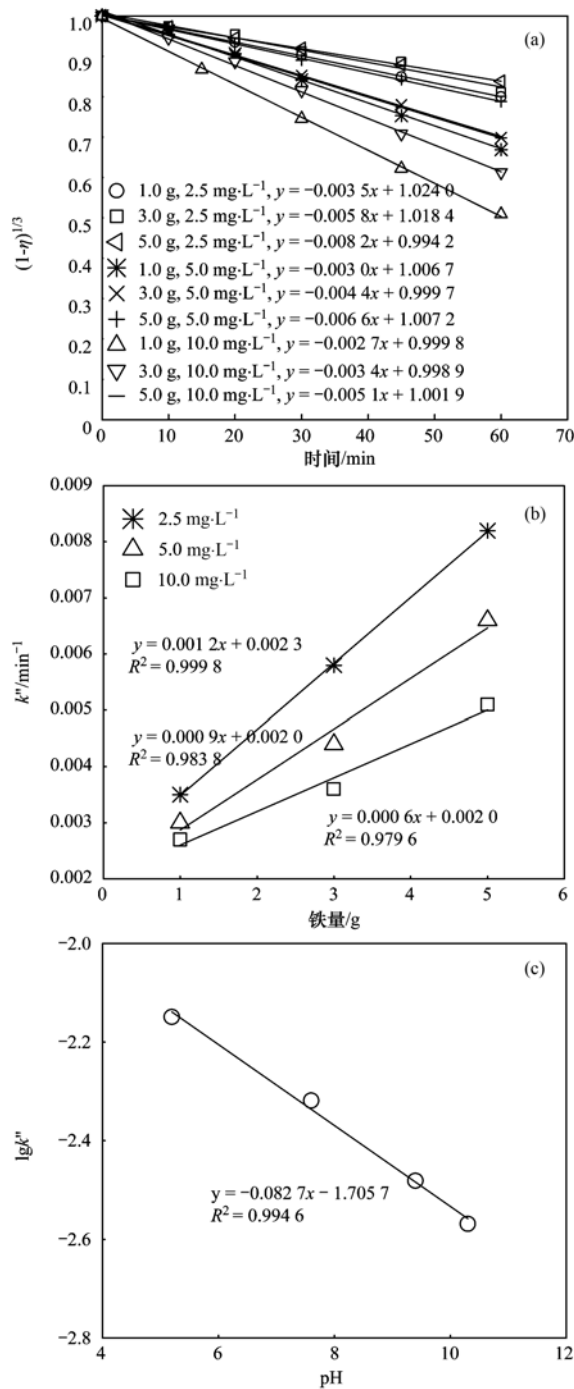
考察 pH 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除的影响, 将 5.0 g 铁丝放入 300 mL 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cr}(\text{VI})$ 溶液中, 设置溶液初始 pH 分别为 3.0、5.0、7.0、10.0. 溶液初始 pH = 3 时, 反应动力学常数 k'' 最大, 为 0.0071 min^{-1} . 随初始 pH 升高, $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除效率不断降低, pH = 11 时反应动力学常数 k'' 最小, 仅为 0.027 min^{-1} . 如式(1)所示, H^+ 通过直接参与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除反应影响去除效率. 当 pH 较低 (即 H^+ 浓度较高) 时, 式(1)反应容易进行. 另外, 低 pH 会促进铁的阳极溶解过程, 而铁的氢氧化物沉积则较易发生在 pH 较高的条件下. Alowitz 等^[22] 研究表明, 在初始 pH 达到

9.5 时, 铁填料表面会有负电荷. 负电荷与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 产生静电排斥, 可能也是影响去除效率的原因之一.

式(11)两边取对数可得 $\lg k' = \lg k + n \lg [\text{H}^+]$, 即:

$$\lg k'' = -n \cdot \text{pH} + \lg(1-m)k/c_0^{-m+1} \quad (18)$$

取反应时间 45 ~ 60 min 的平均反应速率常数 k'' 和溶液反应后的 pH 作图, 如图 1(c) 所示, 得到 n



(a) $m = 2/3$ 时式(16)拟合结果; (b) 铁量对反应动力学常数 k'' 的影响; (c) pH 对反应动力学常数 k'' 的影响

图 1 零价铁去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 反应动力学拟合结果

Fig. 1 Reaction kinetics fitting results of $\text{Cr}(\text{VI})$ removal by Fe^0

的数值为 2/25.

故,零价铁去除Cr(VI)的过程最终可描述为:

$$d[\text{Cr(VI)}]/dt = -k(A)[\text{Cr(VI)}]^{2/3}[\text{H}^+]^{2/25} \quad (19)$$

2.2 地下水化学条件对零价铁去除Cr(VI)的影响

2.2.1 氯离子的影响

为考察氯离子对零价铁去除Cr(VI)的影响,向Cr(VI)溶液中添加氯化钠,使得氯离子浓度分别为0.00、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、12.00和14.00 mmol·L⁻¹. 如图2(a)所示,氯离子对零价铁去除Cr(VI)表现出显著的促进作用,反应

后Cr(VI)的去除率随氯离子浓度增加而增大. 氯离子投加量为1.00 mmol·L⁻¹时去除率为47.5%. 氯离子投加量增大为14.00 mmol·L⁻¹时,去除率最大达到84.3%. 对反应完成后溶液pH测定可知,和对照样相比,pH略有升高,但随着氯离子浓度增加pH变化不大. 采用SEM对反应后铁粉表面形态进行观测,反应溶液无离子添加时,反应后铁粉表面光滑[图3(a)]. 当向反应溶液中添加2.00 mmol·L⁻¹氯化钠时,反应后铁粉表面粗糙[图3(b)],有明显被腐蚀的痕迹. 氯离子能够促进铁的腐蚀同时抑制钝化层积累. 一方面,氯离子与氧气、

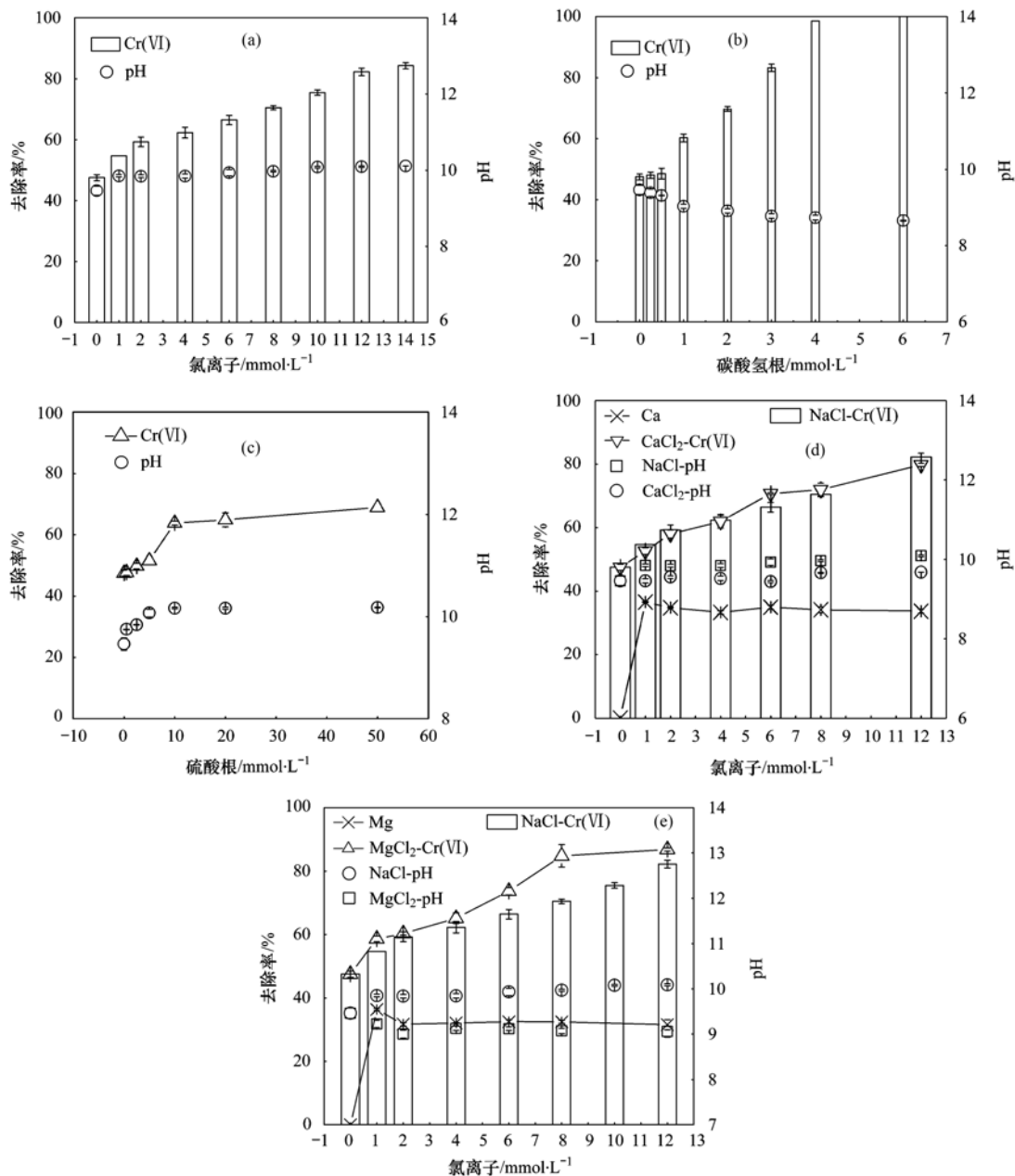


图2 地下水化学条件对零价铁去除Cr(VI)的影响

Fig. 2 Effects of groundwater chemical conditions on Cr(VI) removal

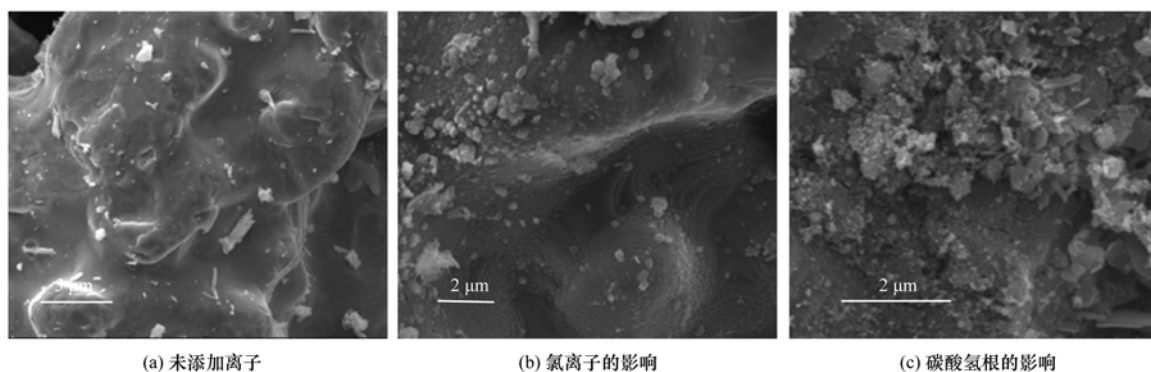


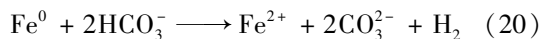
图3 铁表面局部 SEM 表征

Fig. 3 Local SEM analysis of Fe^0 material surface

氢氧根等在铁表面竞争位点,该过程使铁离子易于发生水合作用,促进了铁离子进入溶液.从电化学的角度来讲,氯离子增大了铁阳极溶解的交换电流,使阳极溶解以较高的速率进行^[23],并随着氯离子浓度的增加作用增强.另一方面,氯离子半径小,具有较强的穿透能力,能够透过沉淀的气孔或者缺陷分散沉淀层,使得铁材料表面不易被沉淀覆盖.

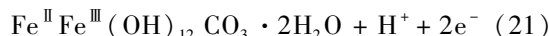
2.2.2 碳酸氢根的影响

探讨碳酸氢根对零价铁去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的影响试验,向 $\text{Cr}(\text{VI})$ 反应溶液中添加碳酸氢钠,使得碳酸氢根浓度分别为 0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.如图 2(b)所示,碳酸氢根浓度较低时(0.00 ~ 0.50 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除率影响不大.当碳酸氢根浓度进一步增加, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除率显著提高,且随碳酸氢根浓度增加而增大.当浓度为 6.00 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Cr}(\text{VI})$ 完全去除.随着碳酸氢根浓度的增加,反应后溶液 pH 不断下降,这是碳酸氢根中和一部分溶液中氢氧根的缘故,低水平的 pH 有助于零价铁去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 反应的进行.在零价铁表面碳酸氢根会与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 争夺反应活性位点生成铁离子,铁离子虽然能去除 $\text{Cr}(\text{VI})$,但去除能力不及零价铁^[24],反应式见式(20).



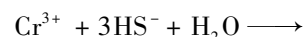
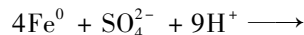
在反应后的铁粉表面观测到扁平的准六边形形态沉淀[图 3(c)],与碳酸盐绿铁锈沉淀的形态符合,EDX 分析结果表明其主要组成元素为 Fe、O、C.碳酸盐绿铁锈为氢氧化亚铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ 中一部分二价铁(Fe^{2+})的位置被三价铁离子(Fe^{3+})替代,并通过碳酸根中和电荷,其生成式如式(21).碳酸盐铁锈能够提高系统对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除能力^[25].在反应后铁粉表面局部还发现了被腐蚀

的痕迹,这可能是因为碳酸氢根存在下会形成溶解性配合物促进了铁离子的溶出,抑制了铁表面沉淀层的形成.



2.2.3 硫酸根的影响

选取硫酸根浓度分别为 0.00、0.50、2.50、5.00、10.00、20.00、50.00 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 这 7 个浓度梯度开展硫酸根对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除的影响试验研究.由图 2(c)可知,硫酸根对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除起促进作用,反应后体系 pH 随着硫酸根浓度的增加而增大.采用离子色谱对反应后硫酸根浓度进行测试,发现未有检出.采用 SEM 对 2.00 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸根存在条件下反应后铁粉表面进行表征,同样观测到有扁平的准六边形形态沉淀生成,EDX 分析结果表明主要成分为 Fe、O、C、S.这是硫酸根离子进入铁的氢氧化物相中生成绿铁锈 $[\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}]$ 的缘故,绿铁锈协同与零价铁共同去除地下水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$.硫酸根在零价铁表面和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 竞争位点,生成的铁离子会继续还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 为 $\text{Cr}(\text{III})$,如式(22)所示.同时反应生成的硫氢根还会和 $\text{Cr}(\text{III})$ 进一步反应,如式(23)所示.EDX 对反应后铁粉表面元素组成的分析发现,未有 Cr 元素检出,说明式(23)至少不是研究体系的主要反应过程.



2.2.4 钙离子的影响

为考察钙离子存在对零价铁去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的影响,在反应溶液中添加氯化钙,使得钙离子浓度分别为 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以等摩尔氯离子浓度的氯化钠存在时反应溶液的Cr(VI)去除结果作为对照. 图2(d)显示, 氯化钙对零价铁去除Cr(VI)起到促进作用. 但等摩尔氯离子浓度的氯化钠和氯化钙条件下Cr(VI)的去除效率相当, 可以推测, 氯化钙对Cr(VI)去除的促进作用主要为氯离子的贡献, 钙离子的影响不大. 对反应后溶液的检测发现钙有一定去除, 采用XPS对 $2.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钙存在条件下反应后铁粉表面进行分析[图4(a)], 表明铁粉表面可能有碳酸钙生成. 虽然钙离子对去除贡献不大, 但可能会对系统长期处理效率产生影响. 相比氯化钠, pH略有降低, 这可能与钙的去除反应有关.

2.2.5 镁离子的影响

研究镁离子对零价铁去除Cr(VI)的影响, 在Cr(VI)溶液中添加氯化镁, 使得反应溶液镁离子浓

度分别为 0.00 、 0.50 、 1.00 、 2.00 、 3.00 、 4.00 、 $6.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 以等摩尔氯离子浓度的氯化钠存在时反应溶液的Cr(VI)去除结果作为对照. 如图2(e)所示, 等摩尔氯离子浓度的氯化钠存在时系统对Cr(VI)的去除效率小于氯化镁存在时Cr(VI)的去除效率, 表明镁离子的存在对Cr(VI)去除有显著的促进作用. 氯化镁存在条件下, 反应后溶液pH比氯化钠存在条件下有明显降低, 较低的pH会促进去除反应的进行. 从图2(e)中可以发现, 反应后溶液中的镁离子也有一定的去除. 采用XPS对 $2.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化镁存在条件下反应后铁粉表面进行分析可知[图4(b)、4(c)], 反应体系中由于镁离子和溶液中的氢氧根结合系统pH降低, 且反应后铁粉表面有氧化镁沉淀生成. 这可能会对铁粉的长期处理效果造成影响.

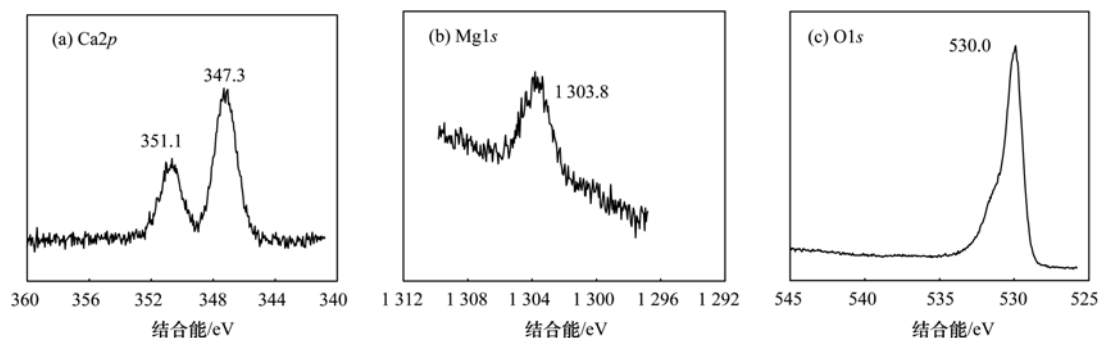


图4 铁材料表面XPS表征

Fig. 4 XPS analysis of Fe^0 material surface

综上, 地下水化学条件影响零价铁对Cr(VI)的去除效率. 钙离子对Cr(VI)去除的影响不大, 镁离子对Cr(VI)去除的促进作用随镁离子浓度的增加而增大. 氯离子/硫酸根促进Cr(VI)去除过程, 且随着氯/硫酸根离子浓度的增加而增大. 碳酸氢根在低浓度时对Cr(VI)去除影响不大, 当离子浓度 $> 1.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对Cr(VI)去除的促进作用随碳酸氢根离子浓度增加而增大. 硫酸根、镁离子是通过参与反应影响Cr(VI)去除, 碳酸氢根是通过参与反应和影响电子传递影响Cr(VI)去除.

3 结论

(1) 还原反应为零价铁去除Cr(VI)的控制性步骤, 其反应过程可用动力学模型 $d[\text{Cr(VI)}]/dt = -k(A)[\text{Cr(VI)}]^{2/3}[\text{H}^+]^{2/25}$ 描述, 其中反应动力学常数 k 与比表面积 A 线性正相关.

(2) 地下水阴离子对零价铁去除Cr(VI)的影响研究表明, 氯离子/硫酸根促进Cr(VI)去除过程, 且

随着氯/硫酸根离子浓度的增加而增大. 碳酸氢根在低浓度时对Cr(VI)去除影响不大, 当离子浓度 $> 1.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对Cr(VI)去除的促进作用随碳酸氢根离子浓度增加而增大.

(3) 地下水阳离子对零价铁去除Cr(VI)的影响研究表明, 钙离子对Cr(VI)去除的影响不大, 镁离子对去除的促进作用随镁离子浓度的增加而增大.

(4) 地下水组分氯离子通过影响电子传递影响Cr(VI)去除, 硫酸根、镁离子通过参与反应影响Cr(VI)去除, 碳酸氢根通过参与反应和影响电子传递影响Cr(VI)去除.

参考文献:

- [1] 张妍, 李发东, 欧阳竹, 等. 黄河下游引黄灌区地下水重金属分布及健康风险评估[J]. 环境科学, 2013, 34(1): 121-128.
- [2] Dehghani M H, Heibati B, Asadi A, *et al.* Reduction of noxious Cr(VI) ion to Cr(III) ion in aqueous solutions using H_2O_2 and UV/ H_2O_2 systems[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 33: 197-200.
- [3] Pinakidou F, Katsikini M, Simeonidis K, *et al.* On the

- passivation mechanism of Fe_3O_4 nanoparticles during $\text{Cr}(\text{VI})$ removal from water: a XAFS study [J]. *Applied Surface Science*, 2016, **360**: 1080-1086.
- [4] 王曜, 林曼利, 齐晴晴, 等. 安徽北部农村地区地下水重金属健康风险评价[J]. *地球环境学报*, 2015, **6**(1): 54-59.
- [5] 云利萍, 李政红. 包头市地下水重金属污染分布特征及来源[J]. *南水北调与水利科技*, 2014, **12**(5): 81-85.
- [6] 顾小凡, 党学亚, 杨炳超, 等. 延安吴起县地下水中 Cr^{6+} 分布规律及来源探讨[J]. *西北地质*, 2015, **48**(4): 190-203.
- [7] 朱文会, 董良飞, 王兴润, 等. $\text{Cr}(\text{VI})$ 污染地下水修复的 PRB 填料实验研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(7): 2711-2717.
- [8] 张瑞华, 孙红文. 电动力和铁 PRB 技术联合修复铬(VI)污染土壤[J]. *环境科学*, 2007, **28**(5): 1131-1136.
- [9] 张虎元, 王宝, 董兴玲, 等. 污泥用作渗透性反应壁填料的可行性研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(5): 1280-1286.
- [10] 刘玉龙, 夏凡, 刘菲, 等. 苯或甲苯对粒状铁还原三氯乙烯及其中间产物顺式二氯乙烯的影响[J]. *环境科学*, 2010, **31**(7): 1526-1532.
- [11] 狄军贞, 朱志涛, 戴男男, 等. 铁屑耦合生物麦饭石的 PRB 系统修复含铬酸根与硝酸根地下水[J]. *环境工程学报*, 2016, **10**(1): 145-149.
- [12] 李秀丽, 杨君君, 卢晓霞, 等. 去除地下水中硝酸盐的渗透性反应墙研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(3): 914-918.
- [13] 汤洁, 王卓行, 徐新华. 铁屑-微生物协同还原去除水体中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(7): 2650-2657.
- [14] Henderson A D, Demond A H. Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: a critical review [J]. *Environmental Engineering Science*, 2007, **24**(4): 401-423.
- [15] Carniato L, Schoups G, Seuntjens P, *et al.* Predicting longevity of iron permeable reactive barriers using multiple iron deactivation models[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2012, **142-143**: 93-108.
- [16] Hashim M A, Mukhopadhyay S, Sahu J N, *et al.* Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater [J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, **92**(10): 2355-2388.
- [17] Obiri-Nyarko F, Grajales-Mesa S J, Malina G. An overview of permeable reactive barriers for *in situ* sustainable groundwater remediation[J]. *Chemosphere*, 2014, **111**: 243-259.
- [18] 刘翔, 唐翠梅, 陆兆华, 等. 零价铁 PRB 技术在地下水原位修复中的研究进展[J]. *环境科学研究*, 2013, **26**(12): 1309-1315.
- [19] Lu X, Li M, Tang C M, *et al.* Electrochemical depassivation for recovering Fe^0 reactivity by $\text{Cr}(\text{VI})$ removal with a permeable reactive barrier system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **213-214**: 355-360.
- [20] Rai D, Eary L E, Zachara J M. Environmental chemistry of chromium[J]. *Science of the Total Environment*, 1989, **86**(1-2): 15-23.
- [21] Fiúza A, Silva A, Carvalho G, *et al.* Heterogeneous kinetics of the reduction of chromium(VI) by elemental iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **175**(1-3): 1042-1047.
- [22] Alowitz M J, Scherer M M. Kinetics of nitrate, nitrite, and $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction by iron metal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(3): 299-306.
- [23] Kim J S, Shea P J, Yang J E, *et al.* Halide salts accelerate degradation of high explosives by zerovalent iron [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **147**(3): 634-641.
- [24] Cantrell K J, Kaplan D I, Wietsma T W. Zero-valent iron for the *in situ* remediation of selected metals in groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1995, **42**(2): 201-212.
- [25] Hernandez R, Zappi M, Kuo C H. Chloride effect on TNT degradation by zerovalent iron or zinc during water treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(19): 5157-5163.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section)	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI)	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i>	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe ⁰ -PRB Systems	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd ²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPY/AQDS in Microbial Fuel Cells	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrite	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yan, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR)	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH ₄ and CO ₂ Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO ₂ Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jinci Region of Taiyuan City	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i>	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin	LI Hong-jian, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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