

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第11期

Vol.33 No.11

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

京津冀与长三角区域大气 NO ₂ 污染特征	王英, 李令军, 刘阳 (3685)
2008~2011 年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析	杨俊益, 辛金元, 吉东生, 朱彬 (3693)
沧州市大气污染特征观测研究	王永宏, 胡波, 王跃思, 刘伟, 张武 (3705)
华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源	李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 王英锋, 李杏茹 (3712)
广州市交通主干道空气中苯系物的测量	叶丛雷, 谢品华, 秦敏, 凌六一, 郑尼娜, 刘文彬, 黄祖照 (3718)
基于实时交通信息的道路机动车动态排放清单模拟研究	黄成, 刘娟, 陈长虹, 张健, 刘登国, 朱景瑜, 黄伟明, 巢渊 (3725)
柴油轿车燃用煤基 F-T 合成油的排放特性	胡志远, 程亮, 谭丕强, 楼狄明 (3733)
九龙江口滨海湿地生源要素空间分布特征	余小青, 杨军, 刘乐冕, 田原, 余正, 王昌付 (3739)
南四湖水体氮、磷营养盐时空分布特征及营养状态评价	舒凤月, 刘玉配, 赵颖, 吴艳鹏, 李爱华 (3748)
天目湖流域湿地对氮磷输出影响研究	李兆富, 刘红玉, 李恒鹏 (3753)
北京市新建城区不透水地表径流 N、P 输出形态特征研究	李立青, 吕书丛, 朱仁肖, 刘泽权, 单保庆 (3760)
云阳宗海库的分布与来源	张玉玺, 向小平, 张英, 陈玺, 刘景涛, 王金翠, 张媛静, 孙继朝 (3768)
南方某城市地表水体中粪源性污染指示微生物的分布特征研究	孙傅, 沙婧, 刘彦华 (3778)
三峡库区大宁河藻细胞昼夜垂直迁移研究	张永生, 郑丙辉, 姜霞, 郑浩, 钟娜, 陈春宵 (3787)
江淮农村生态型排水系统构建及截污作用研究	单保庆, 李楠, 唐文忠 (3797)
人工湿地植物床-沟壕系统水质净化效果	汪仲琼, 张荣斌, 陈庆华, 魏宏斌, 王为东 (3804)
潜流人工湿地演变对废水中有机物、氮及磷去除的影响	魏泽军, 谢建平, 黄玉明 (3812)
人工湿地处理含盐生活污水的特性研究	高峰, 杨朝晖, 李晨, 金卫红, 邓一兵 (3820)
催化湿式氧化法降解水中的 β -萘酚	刘杰, 于超英, 赵培庆, 陈革新 (3826)
ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2,4-二氯酚的研究	孙倩, 周海燕, 曹梦华, 吴琳娜, 王琳玲, 陈静, 陆晓华 (3833)
微波改性 MWNTs/TiO ₂ 复合材料对 1,2,3-三氯苯的光催化降解研究	施周, 张茜, 张伟, 徐舜开, 张骅 (3840)
腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究	丁文川, 田秀美, 王定勇, 曾晓岚, 徐茜, 陈健康, 艾小雨 (3847)
臭氧氧化-活性污泥法处理含 PVA 工业废水的试验研究	邢晓琼, 黄程兰, 刘敏, 陈滢 (3854)
复合底物对颗粒化 EBPR 系统除磷特性的影响及优化试验研究	徐少娟, 孙培德, 郑雄柳, 董毅 (3859)
进水比例对水解反应器出水水质的影响研究	梁康强, 熊娅, 戚茂荣, 林秀军, 朱民, 宋英豪 (3868)
厌氧-好氧联合型生物反应器填埋场渗滤液水质水量变化规律的研究	韩智勇, 刘丹, 李启彬, 陈馨 (3873)
我国城市污水处理回用调查研究	郭宇杰, 王学超, 周振民 (3881)
快雌醇和壬基酚在土壤中的吸附-解吸特征	姜鲁, 王继华, 李建忠, 辛佳, 李森, 刘翔 (3885)
黄土丘陵区刺槐林深层土壤有机碳矿化特征初探	马昕昕, 许明祥, 杨凯 (3893)
半干旱黄土丘陵区土壤结皮的地表水文效应	卫伟, 温智, 陈利顶, 陈瑾, 吴东平 (3901)
广西大石围巨型漏斗土壤中多环芳烃与环境因素	孔祥胜, 祁士华, 蒋忠诚, 黄保健 (3905)
酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究	王楠, 易筱筠, 党志, 刘云 (3916)
淋洗条件下砂土和粉土盐运移过程的监测研究	付腾飞, 贾永刚, 郭磊, 刘晓磊 (3922)
空气注射修复苯污染地下水模拟研究	樊艳玲, 姜林, 张丹, 钟茂生, 贾晓洋 (3927)
不同终点检测 5 种双酚 A 类化合物对 MCF-7 的细胞毒性	张帅帅, 刘堰, 刘树深, 朱祥伟 (3935)
上海世博园后滩湿地桤木类群落特征及其对环境因子的响应	陈立婧, 吴艳芳, 景钰湘, 王聪, 张饮江 (3941)
耐盐石油降解菌的筛选鉴定及其特性研究	吴涛, 谢文军, 依艳丽, 李小彬, 王君, 胡相明 (3949)
高效降酚菌株 <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10 生长动力学和苯酚降解特性的研究	陈晓华, 魏刚, 刘思远, 孙江曼, 王芳芳, 李昊源, 刘宇军 (3956)
四溴双酚 A 好氧降解菌的筛选及其降解特性研究	钱艳园, 刘莉莉, 于晓娟, 丁丛, 王志平, 施玉衡, 李晨君 (3962)
长期施用有机和无机肥对黑土 <i>nirS</i> 型反硝化菌种群结构和丰度的影响	尹昌, 范分良, 李兆君, 宋阿琳, 朱平, 彭畅, 梁永超 (3967)
三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究	何龙, 邱兆富, 吕树光, 逯志昌, 王治立, 隋倩, 林匡飞, 刘勇弟 (3976)
多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因素研究	肖文丹, 杨肖娥, 李廷强 (3983)
硫化物对垃圾焚烧污泥焚烧飞灰高温过程中重金属挥发的影响	刘敬勇, 孙永裕 (3990)
关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究	纪莎莎, 李晓东, 徐旭, 陈彤 (3999)
第七届环境模拟与污染控制学术研讨会论文	
稻田气溶胶 NH ₃ 和气体 NO _x 排放在线测定研究	龚巍巍, 栾胜基 (4006)
一种可同时检测挥发性氯代烷烃和氯代烯烃的电子鼻的研制	文晓刚, 刘锐, 蔡强, 万梅, 汤灵容, 陈吕军 (4012)
基于被动采样技术的垃圾焚烧厂及周边大气中 PAHs 分布研究	孙少艾, 李洋, 周轶, 王海蛟, 孙英 (4018)
涪江流域农业非点源污染空间分布及污染源识别	丁晓雯, 沈珍瑶 (4025)
人工湿地不同区域基质磷含量的差异分析	曹雪莹, 种云霄, 余光伟, 仲海涛 (4033)
基于 RT-qPCR 选择性检测水中活性病原菌	林怡雯, 李丹, 吴舒旭, 何苗, 杨天 (4040)
消毒副产物生成的温度影响和动力学模型	张小璐, 杨宏伟, 王小仵, 付静, 解跃峰 (4046)
一种厌氧微观定量研究新方法	张仲良, 吴静, 蒋剑凯, 姜洁, 李怀志 (4052)
梧桐树叶作为反硝化碳源的研究	熊剑锋, 徐华, 阎宁, 张永明 (4057)
降解嗜盐菌 AD-3 的筛选、降解特性及加氧酶基因的研究	崔长征, 冯天才, 于亚琦, 董斐, 杨昕梅, 冯耀宇, 刘勇弟, 林汉平 (4062)
《环境科学》征订启事 (3711) 《环境科学》征稿简则 (3767) 信息 (3998, 4039, 4045, 4056) 专辑征稿通知 (4051)	

腐殖酸对生物炭去除水中Cr(VI)的影响机制研究

丁文川^{1,2}, 田秀美^{1,2}, 王定勇¹, 曾晓岚^{1,2}, 徐茜^{1,2}, 陈健康^{1,2}, 艾小雨^{1,2}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要: 以污泥生物炭作吸附剂处理水中Cr(VI), 研究了共存腐殖酸对生物炭吸附性能影响。结果表明, 腐殖酸能显著促进生物炭对Cr(VI)的吸附, 大幅提高吸附量以及缩短吸附平衡时间, 生物炭吸附过程符合准二级动力学模型。在溶液初始pH 4.0, 生物炭浓度 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cr(VI)初始浓度在 $50\sim 800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围下, Langmuir模型比Freundlich模型更好地描述等温吸附行为。加入腐殖酸($20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)后拟合得到的理论饱和吸附量达 $10.10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 较未加入腐殖酸的吸附量 $5.56\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高近1倍。在pH 2.0~8.0范围内, 吸附量随溶液初始pH值升高而减小。腐殖酸浓度上升, 生物炭吸附能力进一步提高。红外光谱显示, 生物炭表面的羟基、羧基、酯基、芳香环上C—H和环状结构上的C=C等化学活性官能团与Cr(VI)的吸附有关。结合XPS分析结果, 推断腐殖酸共存促进生物炭吸附的机制是: 腐殖酸提高了Cr(VI)在生物炭表面聚集浓度, 有利于生物炭对Cr(VI)的直接吸附和还原, 而腐殖酸本身具有的吸附能力增加了对溶液中Cr(VI)和Cr(III)的去除。

关键词: 生物炭; 六价铬; 腐殖酸; 吸附; 还原作用; 重金属; 污泥

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2012)11-3847-07

Mechanism of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Promoted by Humic Acid

DING Wen-chuan^{1,2}, TIAN Xiu-mei^{1,2}, WANG Ding-yong¹, ZENG Xiao-lan^{1,2}, XU Qian^{1,2}, CHEN Jian-kang^{1,2}, AI Xiao-yu^{1,2}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Biochar derived from excess sludge was used for hexavalent chromium [Cr(VI)] removal from water as a sorbent, and impacts of co-existing humic acid on performance of Cr(VI) sorption onto biochar were studied. The experimental results indicated that humic acid facilitated biochar adsorption of Cr(VI), which enhanced capacity of Cr sorption and shortened reaction time reaching equilibrium remarkably. The sorption kinetic process could be described with the pseudo second order model. On the condition of initial pH 4.0, biochar concentration $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, initial concentration of Cr(VI) in the range of $50\sim 800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the Langmuir model fitted adsorption isotherm better than the Freundlich model. The Langmuir Q^0 values of biochar with and without existing humic acid were $10.10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $5.56\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. In the pH range of 2.0~8.0, sorption capacity of all sorbents decreased with increasing initial pH value. Ascending concentration of humic acid in solution promoted sorption capacity of biochar. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis showed that hydroxyl, carboxyl, ester, aromatic C—H stretch and ring C=C on the biochar were responsible for Cr(VI) sorption. Combined with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, mechanism of promoting Cr(VI) sorption onto biochar was speculated that humic acid enhanced concentration of Cr(VI) ions aggregating on the surface of biochar and benefited Cr(VI) adsorption coupled with subsequent reduction by biochar functional groups. Meanwhile, humic acid also increased amount of Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution.

Key words: biochar; hexavalent chromium; humic acid; adsorption; reduction; heavy metal; sludge

水体和土壤的重金属铬污染主要来自采矿、电镀、冶金、染料、制革、木材防护等生产过程^[1]含铬废水和废渣的随意排放。铬化合物在环境中通常以Cr(VI)和Cr(III)2种形态存在, 其中Cr(VI)的生物毒性比Cr(III)毒性高100倍, 是国际公认的3种致癌金属物之一^[2], 因此, 对Cr(VI)污染的治理一直为世界各国所重视。生物炭(biochar)是热解生物质后得到的一种高含碳固体, 它的环境稳定性强、孔隙结构发达, 表面含有大量的化学活性基团, 对一些重金属的吸附能力甚至超过了活性炭, 近年来在

重金属污染修复方面引起不少学者的兴趣^[3]。

在土壤和天然水体中广泛存在腐殖酸类物质(HA)^[4]。腐殖酸是一种复杂大分子有机物, 能够与许多重金属作用, 影响重金属离子在环境中的形态和迁移, 进而也影响不同吸附剂对金属离子的吸附行为^[5,6]。虽然Cr(VI)单独与生物炭^[7~10]或腐殖

收稿日期: 2012-01-15; 修订日期: 2012-04-08

基金项目: 重庆市自然科学基金项目(CSTC, 2011BB7098); 中央高校基本科研业务费专项(CDJXS11210013)

作者简介: 丁文川(1969~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为环境生物技术, 废水与固体废弃物处理与资源化, 重金属污染修复, E-mail: dingwenchuan@cqu.edu.cn

酸^[11,12]作用的特征和机制已有一些研究,但对于Cr(VI)、腐殖酸与生物炭三者相互作用还鲜见报道. 因此本研究的目的是:①以生物炭为吸附剂处理含Cr(VI)废水,考察腐殖酸共存对生物炭吸附性能的影响;②分析腐殖酸与生物炭对Cr(VI)吸附的协同作用机制,以期为生物炭用于受Cr(VI)污染环境的修复提供依据.

1 材料与方法

1.1 污泥生物炭的制备

取重庆市唐家沱污水厂脱水干污泥在 105℃ 烘

箱中干燥,其组成性质见表 1. 研磨筛取 10~20 目之间干污泥 200 g,置于管式气氛炉(宜兴前锦公司)中热解. 按 300 mL·min⁻¹ 通入氮气保持无氧环境,升温速率 10℃·min⁻¹,达到设定终温 700℃ 后再恒温热解 1.0 h,最后继续通氮气直至降到室温,制得的热解残渣即为污泥生物炭. 生物炭用纯水反复浸洗至溶液 pH 变化小于 0.01,置于 105℃ 烘箱中干燥至恒重用. 污泥热解后的损失率为 32.2%,pH 值为 7.2,采用 BET 法测出污泥生物炭比表面积为 22.88 m²·g⁻¹,平均孔径为 7.98 nm,孔容积为 0.007 2 cm³·g⁻¹.

表 1 生污泥的主要成分(按干重计)

有机质/%	TN/g·kg ⁻¹	TP/g·kg ⁻¹	Cu/mg·kg ⁻¹	Zn/mg·kg ⁻¹	Cr/mg·kg ⁻¹	Pb/mg·kg ⁻¹	Cd/mg·kg ⁻¹
26.2	17.46	3.77	79.59	188.33	69.93	45.29	0.21

1.2 溶液配制

Cr(VI)贮备液:称取 110℃ 干燥 2 h 的重铬酸钾(K₂Cr₂O₇ 分析纯) 2.829 g,用纯水溶解定容至 1 000 mL 备用,此溶液 Cr(VI) 浓度约为 1 000 mg·L⁻¹.

腐殖酸溶液^[13]:称取 1 g 腐殖酸(化学纯,天津)于 1 000 mL 的烧杯中,加入纯水在 50℃ 水浴溶解 12 h,用 0.45 μm 滤膜滤除不溶物,测定滤液中 TOC 表示腐殖酸浓度.

1.3 吸附实验

在 50 mL 离心管中放 0.8 g 污泥生物炭,再加入 40 mL 已知浓度 K₂Cr₂O₇ 溶液(腐殖酸按设定浓度预先混入到 K₂Cr₂O₇ 溶液中),用 HNO₃ 和 NaOH 调节溶液 pH 值,25℃ 恒温水浴振荡(200 r·min⁻¹) 吸附. 反应结束后,混合液在 4 000 r·min⁻¹ 下离心 20 min,再用 0.45 μm 滤膜过滤,测定滤液中 Cr 浓度(实验设 2 个平行样),根据吸附前后 Cr 浓度平均值的差值计算吸附量.

1.4 解吸实验

将在 pH 4.0, Cr(VI) 初始溶液 200 mg·L⁻¹ 条件下吸附饱和污泥生物炭吸附剂取出,用纯水冲洗后干燥,分别取 0.8 g 放入 40 mL 浓度为 0.1 mol·L⁻¹ HCl 或 NaOH 解吸剂的离心管中,25℃ 振荡(200 r·min⁻¹) 反应 24 h,然后将混合液在 4 000 r·min⁻¹ 下离心 20 min,0.45 μm 滤膜过滤,测定滤液中总 Cr 浓度,计算出回收率.

1.5 测定方法

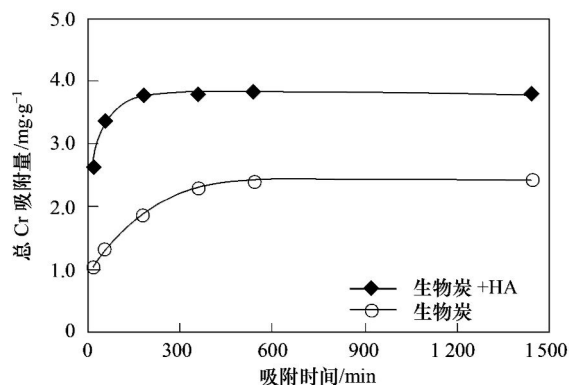
Cr(VI) 浓度测定依据 GB7467-87,采用 T6 紫外

分光光度计(北京普析通用公司). 总铬测定采用 TAS-900 原子吸收分光光度计(北京普析通用公司). 腐殖酸可见光谱测定采用 T6 紫外分光光度计. 污泥生物炭吸附 Cr 前后红外光谱采用 Nicolet 5DXC FT-IR 仪(美国赛默飞公司)测定,扫描范围 400~4 000 cm⁻¹,分辨率为 4.0 cm⁻¹,生物炭表面 Cr 测定采用 ESCALAB250 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国 Thermoal 公司),真空度:2.0×10⁻⁸ Pa.

2 结果与讨论

2.1 Cr 的吸附动力学

不同反应时间的总 Cr 吸附动力学曲线见图 1. 可以看出,加入腐殖酸对生物炭的总 Cr 吸附量以及吸附平衡时间影响显著. 当生物炭和腐殖酸共存时,反应 180 min 后即基本达到吸附平衡,比单独生物炭吸附的平衡时间 360 min 缩短一半. 而达到吸



Cr(VI) = 200 mg·L⁻¹, HA = 20 mg·L⁻¹, pH = 4.0

图 1 吸附时间对总 Cr 吸附量的影响

Fig. 1 Effects of reaction time on total Cr sorption onto biochar

附平衡时,生物炭和腐殖酸共存体系对总 Cr 吸附量为 $3.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,较生物炭单独吸附时总 Cr 吸附量提高 60% 以上,这可能是因为腐殖酸的存在增加了活性吸附位点^[14].

准一级和准二级动力学模型可用于描述重金属和染料等污染物在液-固界面的吸附行为特征^[15],其线型方程式如下.

准一级动力学:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (1)$$

准二级动力学:

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

式中, $K_1 (\text{min}^{-1})$ 和 $K_2 [\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$ 是吸附速率常数; q_t 和 $q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ 分别表示在反应 $t (\text{min})$ 时和吸附平衡时的吸附量. 将图 1 结果代入式(1)、(2),各参数计算值见表 2.

表 2 生物炭吸附 Cr 的动力学模型¹⁾

Table 2 Kinetic models of Cr sorption onto biochar

吸附剂	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
生物炭	2.184	0.027	0.686	2.427	0.012 3	0.999 *
生物炭 + HA	3.843	0.002	0.111	3.831	0.068 5	0.999 *

1) * 表示 t -检验, $P > 0.05$, 下同

从表 2 可知,生物炭对水中 Cr 的吸附过程符合准二级动力学模型,表明生物炭对 Cr 吸附存在多步骤反应. Dobrowolski 等^[16]指出 Cr 的去除包含了 Cr(VI)还原、离子交换、络合以及表面化学沉淀等多种反应机制,且化学吸附是主要速率控制步骤.

2.2 初始Cr(VI)浓度的影响

在不同的Cr(VI)初始浓度下,生物炭+腐殖酸均比单独生物炭对 Cr 吸附量高(如图 2). 当 Cr(VI)初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,前者的总 Cr 吸附量为 $1.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,后者总 Cr 吸附量 $0.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;而当 Cr(VI)初始浓度为 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,前者总 Cr 吸附量达到 $9.03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,后者为 $4.48 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 由图 2 还可看出,腐殖酸对 Cr 的单独吸附作用较弱(最大吸附量 $< 1.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$),但在同一 Cr(VI)初始浓度下,生物炭+腐殖酸的总 Cr 吸附量远大于生物

炭和腐殖酸单独对 Cr 吸附量之和. 显然,腐殖酸加入对生物炭去除 Cr 存在促进效应.

溶液中重金属的平衡吸附通常可用 Langmuir 和 Freundlich 模型进行模拟^[17,18],Langmuir 模型假设在吸附剂上主要发生单分子层吸附,并认为吸附剂表面的吸附能量是均匀的,其线性方程如式(3); Freundlich 模型是一个经验模型,主要描述非均匀体系的吸附,其线性方程如式(4).

Langmuir 模型:

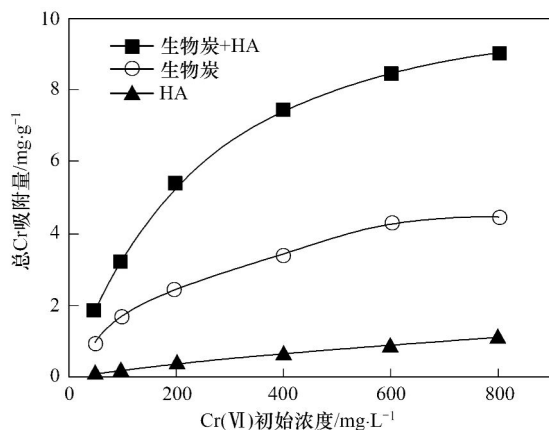
$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 K_L} + \frac{c_e}{Q^0} \quad (3)$$

Freundlich 模型:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e \quad (4)$$

式中, q_e 是吸附平衡时吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_e 是平衡时溶液中重金属离子浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), Q^0 表示 Langmuir 饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L 是 Langmuir 常数,表征吸附能量 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), K_F 和 $1/n$ 是 Freundlich 常数,分别表征亲和系数 [$\text{mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$] 和吸附强度.

不同吸附剂对 Cr 的吸附等温线拟合结果见表 3. 从中可知,腐殖酸吸附符合 Freundlich 模型,这与已有报道^[11,12]结论相同. 生物炭和生物炭+腐殖酸的吸附体系符合 Langmuir 模型,表明 Cr 在生物炭上的吸附行为类似单分子层吸附. 从 Langmuir 模型的理论饱和吸附量可以看出,生物炭+腐殖酸对总 Cr 吸附量接近单独生物炭对总 Cr 吸附量的 2 倍,也明显高于生物炭和腐殖酸单独作用下的吸附量之和.



HA = $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 4.0, 反应时间 = 24 h

图 2 Cr(VI) 初始浓度对吸附量的影响

Fig. 2 Effects of initial concentration of Cr(VI) on Cr sorption onto different sorbents

2.3 腐殖酸浓度的影响

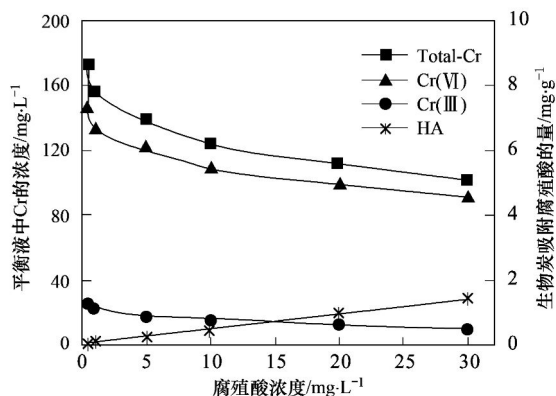
生物炭和腐殖酸对Cr(VI)的去除存在2种途径,一是Cr(VI)基团被生物炭和腐殖酸直接吸附,二是在酸性条件下Cr(VI)被还原成Cr(III)^[9,11,19].从图3可以看出,溶液中含有Cr(VI)和Cr(III),说明Cr(VI)的上述两种去除途径均存在.随着腐殖酸浓度的升高,总Cr、Cr(VI)和Cr(III)浓度均呈下降趋势.但腐殖酸浓度从0.5 mg·L⁻¹提高到30.0

mg·L⁻¹时,溶液中Cr(VI)浓度降低了56.4 mg·L⁻¹,Cr(III)浓度仅降低了15.9 mg·L⁻¹,显然腐殖酸主要增强对Cr(VI)的直接吸附,而对于Cr(III)则可能存在2种相反的机制:①腐殖酸既促进Cr(VI)的还原又对Cr(III)有较强的吸附作用,而吸附量仅略大于还原量;②腐殖酸抑制Cr(VI)的还原反应同时对Cr(III)的吸附能力也较弱.上述2种情况均可使溶液中残余的Cr(III)浓度下降较为缓慢.

表3 Cr在生物炭上吸附等温线拟合参数

Table 3 Langmuir and Freundlich isotherm parameters for Cr sorption onto biochar

污泥生物炭	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
HA	3.20	0.000 7	0.973	0.003 9	0.856	0.999 *
生物炭	5.56	0.006 1	0.999 *	0.170 2	0.518	0.961
生物炭 + HA	10.10	0.013 2	0.999 *	0.666 3	0.423	0.970



Cr(VI) = 200 mg·L⁻¹, pH = 4.0, 反应时间 = 24 h

图3 腐殖酸浓度对水中Cr去除的影响

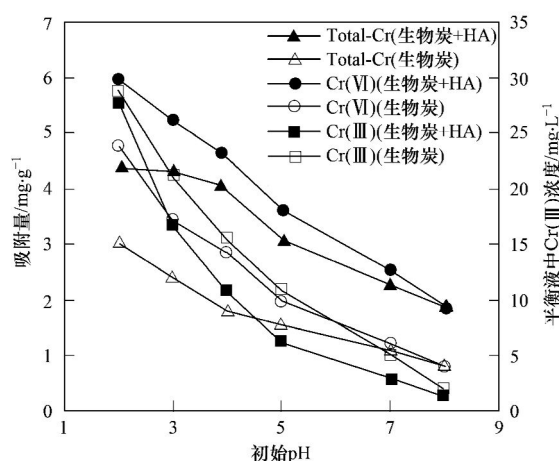
Fig. 3 Effects of humic acid concentration on speciation of Cr in solution

生物炭对腐殖酸亦存在吸附作用,与溶液中初始腐殖酸浓度呈近似线性关系(图3).按文献[20]方法测定吸附平衡后溶液中腐殖酸在波长465 nm和665 nm处的光密度值之比,即E4/E6比值.结果显示,随着溶液中腐殖酸浓度升高,吸附平衡后溶液中腐殖酸E4/E6比值增高(即原溶液中E4/E6比值低的腐殖酸被去除),表明生物炭容易吸附腐殖酸中分子量较大,芳构化度较高,芳香环的缩合度较大的组分,从而形成具有丰富化学基团的复合吸附剂.

2.4 溶液pH值的影响

Cr(VI)的吸附受pH值影响显著,这在很大程度上与吸附剂表面官能团种类和吸附质的离子状态有关.目前研究显示大部分碳质吸附剂和腐殖酸对Cr(VI)的吸附随溶液pH值升高而下降,其主要原因在于^[8,12,21]: ① Cr(VI)在溶液中一般以CrO₄²⁻、

Cr₂O₇²⁻和HCrO₄⁻等阴离子形式存在,随着pH上升,由于溶液中OH⁻的亲合力大于Cr₂O₇²⁻的亲合力,吸附剂表面的活性点位被OH⁻夺取,对Cr(VI)吸附能力下降,甚至不吸附;② pH上升使吸附剂表面的官能团发生解离,成为负电性官能团,对同样带负电的Cr(VI)基团产生排斥;③ Cr(VI)还原为Cr(III)反应一般在较低pH环境中发生,pH上升后溶液中H⁺浓度减少,还原反应受到抑制.从图4可以看出,随着溶液pH升高,无论是否有腐殖酸共存,生物炭的总Cr和Cr(VI)吸附量均呈下降趋势,该结果与现有报道一致.

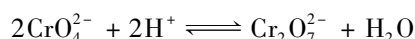


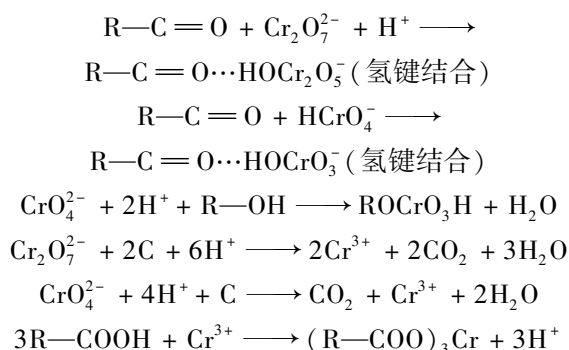
Cr(VI) = 200 mg·L⁻¹, HA = 20 mg·L⁻¹, 反应时间 = 24 h

图4 溶液pH对Cr吸附的影响

Fig. 4 Effects of solution pH on Cr sorption onto sorbents

一些研究给出碳质吸附剂和腐殖酸对Cr(VI)吸附过程主要存在如下反应^[9,19]:





根据上述反应式,无论是Cr(VI)的直接吸附还是还原,大都需要 H^+ 参与,造成反应后溶液的pH上升(如本实验中溶液pH从吸附前4.0上升到吸附后的6.0~7.0)。由图4可知,当溶液pH值升高后,生物炭+腐殖酸和单独生物炭对Cr(VI)吸附量与总Cr吸附量之间的差值亦逐渐缩小,在pH为8.0时,Cr(VI)和总Cr吸附量几乎相等,其原因即在于碱性环境中缺少 H^+ ,难以发生Cr(VI)还原,并且Cr(III)也会形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀,溶液中残留Cr(III)浓度很低。另外,在pH值降低(pH=2.0)或升高(pH=8.0)时,生物炭+腐殖酸体系中Cr(III)浓度与单独生物炭体系中Cr(III)浓度都比较接近,则主要是由于酸性环境吸附剂表面形成质子化的 $-\text{COOH}^{2+}$ 、 $-\text{OH}^{2+}$ 和 $=\text{C}=\text{OH}^{+[22]}$,对 Cr^{3+} 离子产生排斥,Cr(III)吸附量都较低;而在碱性环境中由于缺少 H^+ ,生成Cr(III)的量逐渐减少。

2.5 腐殖酸影响生物炭吸附Cr的机制

生物炭和腐殖酸表面存在的化学官能团与Cr(VI)的吸附和还原密切相关^[10,11]。对吸附Cr前后吸附剂进行FTIR分析(图5),可以看出,初始生物炭在 3459 cm^{-1} 处存在较宽的吸收峰,表明生物炭上有羟基 $-\text{OH}$ 官能团, 1631 cm^{-1} 处的吸收峰与环状结构上 $\text{C}=\text{C}$ 和羰基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动相关,在 1421 cm^{-1} 和 1039 cm^{-1} 的吸收峰是由于羧基上 $\text{C}=\text{O}$ 以及酯基上 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动。此外,在 779 cm^{-1} 处吸收峰则属于芳香环上 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动。当生物炭与Cr反应后, 3459 、 1421 及 1039 cm^{-1} 处峰波数发生移动, 779 cm^{-1} 处吸收峰消失,在 695 cm^{-1} 出现新吸收峰,表明 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{H}$ 等基团均与Cr(VI)的吸附过程有关^[22-24]。当加入腐殖酸后,FTIR图谱显示生物炭上 3459 cm^{-1} 处峰进一步向低波数移动, 1421 cm^{-1} 和 1039 cm^{-1} 处峰也进一步向高波数移动,表明上述基团更多地参与Cr的吸附反应。此外, 1631 cm^{-1} 峰出现偏移,以及在单独生物炭体系消失的 779 cm^{-1} 处吸收

峰重新出现,亦表明腐殖酸加入后对生物炭吸附Cr(VI)过程存在多重影响。

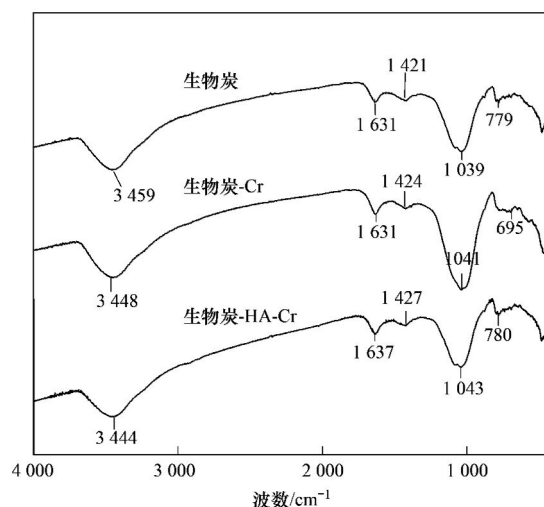


图5 吸附剂的傅里叶红外光谱图

Fig. 5 Fourier transform infrared spectrum analysis of sorbents

腐殖酸加入后大幅提高生物炭对Cr(VI)吸附能力的机制可能在于以下3个方面。

2.5.1 腐殖酸对Cr(VI)的直接吸附去除

腐殖酸本身含有大量的羧基和酚羟基等含氧基团^[5],可与Cr(VI)形成络合吸附^[25],另外在酸性环境下,腐殖酸上的含氧基团被质子化带上正电荷,通过电荷作用对带负电的Cr(VI)基团产生吸引^[22]。近年来有人甚至提出^[26],腐殖酸对Cr(VI)的吸附并不存在大多数认为的还原作用,而是通过超分子化学过程与Cr(VI)形成“Cr(VI)-腐殖酸”的胶团结构。由此可见,腐殖酸本身对Cr(VI)有吸附作用,加入腐殖酸,相当于增加了体系中吸附剂的量。不过由图2可知,腐殖酸对Cr(VI)吸附能力不强,因此并不认为是提高生物炭对Cr(VI)吸附量的主要影响机制。

2.5.2 腐殖酸促进生物炭表面对Cr(VI)的吸附和还原

关于碳质吸附剂对Cr(VI)吸附的液-固相界面行为,有学者采用X射线吸收光谱(XAS)结合红外光谱(IR)研究黑炭表面Cr(VI)的吸附后指出^[10]:Cr(VI)首先被结合到吸附剂表面后再被还原,其中黑炭表面的 $-\text{OH}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 基团为Cr(VI)还原提供质子, Cr^{6+} 还原生成的 Cr^{3+} 又与吸附剂表面的羧基通过络合以及沉淀作用结合在吸附剂表面。在本研究中,对吸附Cr(VI)后生物炭进行XPS分析发现,在腐殖酸共存时,生物炭表面总铬含量高达2.71%,远高于单独生物炭吸附时,生物炭表面的总

铬含量(0.68%),即前者使更多的Cr结合在生物炭表面.同时,对附着在生物炭表面总铬的形态分析(图6)显示,在生物炭+腐殖酸体系中,生物炭表面的铬主要是Cr(III),占总铬含量的63.6%;而单独生物炭体系中,附着在生物炭表面的铬主要是Cr(VI),占总铬含量的75.8%.

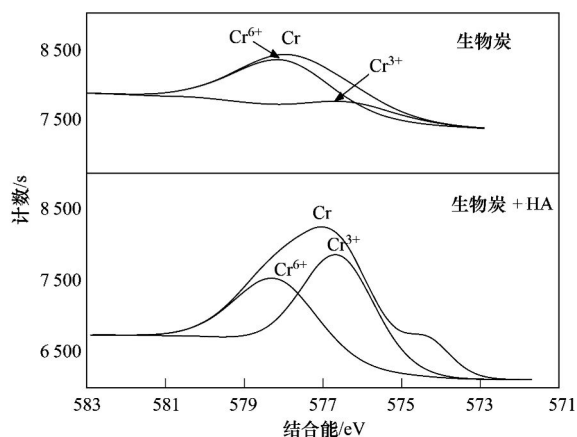


图6 吸附剂的XPS谱图

Fig. 6 XPS analysis of sorbents

根据本研究结果,笔者认为:腐殖酸共存使溶液中一部分Cr(VI)首先被腐殖酸吸附(图2),然后腐殖酸又被吸附到生物炭表面(图3),使生物炭表面Cr(VI)聚集浓度升高,提高了生物炭对Cr(VI)的直接吸附量,并进而由生物炭表面基团提供的质子和电子将大量Cr(VI)还原.这一推论也与FTIR图谱(图5)结果相符合.在生物炭+腐殖酸体系中,生物炭上羟基—OH(3459 cm^{-1})由于与更多的Cr(VI)基团结合,所以吸收峰移动至 3444 cm^{-1} ,较单独生物炭体系吸收峰 3448 cm^{-1} 进一步向低波数移动.同时,吸收峰C—O(1043 cm^{-1})较单独生物炭吸附的峰波数向右移动,显示与Cr(VI)的氧化还原作用增强了.此外,在单独生物炭吸附时, 1631 cm^{-1} 处的吸收峰没有变化,但加入腐殖酸后,吸收峰移动至 1637 cm^{-1} .则可能是由于环状结构上C=C与Cr(VI)发生氧化还原作用,亦或是羰基中C=O和 1427 cm^{-1} 处COOH与更多的Cr(III)结合^[10,27].

2.5.3 腐殖酸提高对Cr(III)离子的吸附

腐殖酸上的含氧基团—O⁻和—COO⁻能与Cr(III)结合^[28],因此腐殖酸的存在提高了对Cr(III)吸附能力(图3).从生物炭对Cr的解吸结果(图7)可知,加入腐殖酸后,负载Cr的生物炭解吸率下降,且碱解吸剂较酸解吸剂的解吸率低,进一

步表明固相中含有大量Cr(III).图4显示在不同的pH下,生物炭+腐殖酸体系中游离的Cr(III)浓度均低于单独生物炭体系,结合XPS检测结果(图6),则腐殖酸共存也增加了生物炭表面对Cr(III)的吸附.

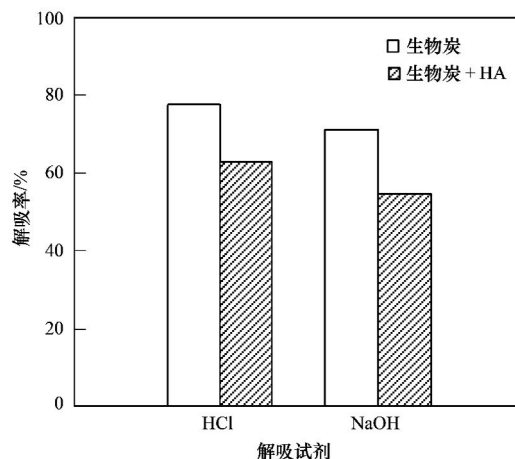


图7 生物炭上Cr的解吸

Fig. 7 Desorption of Cr loaded biochar

3 结论

(1) 溶液中共存腐殖酸能显著促进生物炭对Cr(VI)的吸附,大幅提高生物炭对铬吸附量以及缩短吸附平衡时间.但生物炭吸附Cr(VI)的动力学和吸附等温线特征没有改变,可以分别采用准二级动力学模型和Langmuir模型进行描述.

(2) 腐殖酸和生物炭对Cr(VI)的吸附受pH影响,当溶液pH值升高,生物炭对Cr(VI)吸附量降低,同时Cr(VI)的还原量减少.溶液中腐殖酸浓度也影响生物炭对Cr的吸附,当腐殖酸浓度增加,溶液中总Cr、Cr(VI)和Cr(III)浓度进一步下降,

(3) 生物炭和腐殖酸对Cr(VI)的吸附包括直接吸附和还原2条途径. FTIR图谱显示生物炭表面上的—OH、C=C、C=O及C—OH等官能团对Cr(VI)的吸附和还原起重要作用.而XPS则证实腐殖酸的加入强化了生物炭对Cr(VI)的直接吸附和还原以及Cr(III)在生物炭表面的累积.

参考文献:

- [1] Ghosh P K. Hexavalent chromium [Cr(VI)] removal by acid modified waste activated carbons [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1-3): 116-122.
- [2] 赵堃, 柴立元, 王云燕, 等. 水环境中铬的存在形态及迁移转化规律[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(8): 1-3.
- [3] 李力, 刘娅, 陆宇超, 等. 生物炭的环境效应及其应用的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(8): 1411-1421.
- [4] 冯素萍, 刘慎坦. 土壤中腐殖酸对汞的吸附特性研究[J].

- 土壤通报, 2009, **40**(4): 941-944.
- [5] 陈锴, 李义连, 杨国栋, 等. 腐殖酸对 As(V) 在覆铁砂介质中吸附行为的影响[J]. 环境化学, 2010, **29**(2): 231-236.
- [6] 李春玲, 岳钦艳, 李颖, 等. 水中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 与腐殖酸、膨润土的相互作用研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(1): 223-229.
- [7] 丁文川, 刘任露, 曾晓岚, 等. 污泥热解残渣对废水中 Cr(VI) 去除作用的研究[J]. 安全与环境学报, 2010, **10**(4): 8-12.
- [8] Pehlivan E, Kahraman H, Pehlivan E. Sorption equilibrium of Cr(VI) ions on oak wood charcoal (*Carbo ligni*) and charcoal ash as low-cost adsorbents[J]. Fuel Processing Technology, 2011, **92**(1): 65-70.
- [9] Wang X S, Chen L F, Li F Y, *et al.* Removal of Cr(VI) with wheat-residue derived black carbon: reaction mechanism and adsorption performance[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **175**(1-3): 816-822.
- [10] Hsu N H, Wang S L, Lin Y C, *et al.* Reduction of Cr(VI) by crop-residue-derived black carbon[J]. Environmental Science and Technology, 2009, **43**(23): 8801-8806.
- [11] Li Y, Yue Q Y, Gao B Y, *et al.* Adsorption thermodynamic and kinetic studies of dissolved chromium onto humic acids[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, **65**(1): 25-29.
- [12] Arslan G, Edebalı S, Pehlivan E. Physical and chemical factors affecting the adsorption of Cr(VI) via humic acids extracted from brown coals[J]. Desalination, 2010, **255**(1-3): 117-123.
- [13] 梁咏梅, 刘伟, 马军. pH 和腐殖酸对高铁酸盐去除水中铅、镉的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, **35**(5): 545-548.
- [14] 余贵芬, 蒋新, 吴泓涛, 等. 镉铅在粘土上的吸附及受腐殖酸的影响[J]. 环境科学, 2002, **23**(5): 109-112.
- [15] Ho Y S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, **34**(5): 451-465.
- [16] Dobrowolski R, Otto M. Study of chromium(VI) adsorption onto modified activated carbons with respect to analytical application[J]. Adsorption, 2010, **16**(4-5): 279-286.
- [17] Wong Y C, Szeto Y S, Cheung W H, *et al.* Pseudo-first-order kinetic studies of the sorption of acid dyes onto chitosan[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, **92**(3): 1633-1645.
- [18] Gupta V K, Ali I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **271**(2): 321-328.
- [19] 何争光, 季喆. 铬镀废水的活性炭吸附机理探讨[J]. 郑州工业大学学报, 1997, **18**(1): 65-69.
- [20] 常春英, 滑晓赞, 吕贻忠. 氧化铁对腐殖酸的吸附机制研究[J]. 中国农业大学学报, 2010, **15**(1): 79-83.
- [21] 赵芝清, 徐天有, 张彦, 等. 污泥活性炭吸附含 Cr(VI) 废水的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2009, **40**(1): 77-79.
- [22] Huang G L, Shi J X, Langrish Tim A G. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **152**(2-3): 434-439.
- [23] Jain M, Garg V K, Kadirvelu K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous medium onto carbonaceous adsorbents prepared from waste biomass[J]. Journal of Environmental Management, 2010, **91**(4): 949-957.
- [24] Bansal M, Singh D, Garg V K. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **171**(1-3): 83-92.
- [25] 王亚军, 王进喜, 王亚娥, 等. 不溶性腐殖酸对六价铬离子的吸附研究[J]. 环境保护科学, 2008, **34**(3): 34-38.
- [26] Leita L, Margon A, Pastrello A, *et al.* Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil[J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(6): 1862-1866.
- [27] Suksabye P, Nakajima A, Thiravetyan P, *et al.* Mechanism of Cr(VI) adsorption by coir pith studied by ESR and adsorption kinetic[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **161**(2-3): 1103-1108.
- [28] Santosa S J, Siswanta D, Sudiono S, *et al.* Chitin-humic acid hybrid as adsorbent for Cr(III) in effluent of tannery wastewater treatment[J]. Applied Surface Science, 2008, **254**(23): 7846-7850.

CONTENTS

Characteristics of Atmospheric NO ₂ in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and the Yangtze River Delta Analyzed by Satellite and Ground Observations	··· WANG Ying, LI Ling-jun, LIU Yang (3685)
Variation Analysis of Background Atmospheric Pollutants in North China During the Summer of 2008 to 2011	····· YANG Jun-yi, XIN Jin-yuan, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3693)
Characteristics of Atmospheric Pollutants in Cangzhou	····· WANG Yong-hong, HU Bo, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3705)
Chemical Characteristics and Sources of Trace Metals in Precipitation Collected from a Typical Industrial City in Northern China	····· LI Yue-mei, PAN Yue-peng, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3712)
BTX Monitoring Nearby Main Road Traffic in Guangzhou	····· YE Cong-lei, XIE Pin-hua, QIN Min, <i>et al.</i> (3718)
Dynamic Road Vehicle Emission Inventory Simulation Study Based on Real Time Traffic Information	····· HUANG Cheng, LIU Juan, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (3725)
Emission Characteristics of a Diesel Car Fueled with Coal Based Fischer-Tropsch (F-T) Diesel and Fossil Diesel Blends	····· HU Zhi-yuan, CHENG Liang, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (3733)
Spatial Variations of Biogenic Elements in Coastal Wetland Sediments of the Jiulong River Estuary	····· YU Xiao-qing, YANG Jun, LIU Le-mian, <i>et al.</i> (3739)
Spatio-Temporal Distribution of TN and TP in Water and Evaluation of Eutrophic State of Lake Nansi	····· SHU Feng-yue, LIU Yu-pei, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (3748)
Impact on Nitrogen and Phosphorous Export of Wetlands in Tianmu Lake Watershed	····· LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Heng-peng (3753)
Nitrogen and Phosphorus Composition in Urban Runoff from the New Development Area in Beijing	····· LI Li-qing, LÜ Shu-cong, ZHU Ren-xiao, <i>et al.</i> (3760)
Distribution and Sources of Arsenic in Yangzonghai Lake, China	····· ZHANG Yu-xi, XIANG Xiao-ping, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3768)
Occurrence of Fecal Indicator Bacteria in Urban Surface Water: A Case Study in Southern China	····· SUN Fu, SHA Jing, LIU Yan-hua (3778)
Vertical Migration of Algal Cells in the Daning River Bay of the Three Gorges Reservoir	····· ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3787)
Construct of Yangtze-Huai River Rural Areas Ecological Drainage System and Its Retention Effect on Pollutants	····· SHAN Bao-qing, LI Nan, TANG Wen-zhong (3797)
Water Treatment Efficiency of Constructed Wetland Plant-Bed/Ditch Systems	····· WANG Zhong-qiong, ZHANG Rong-bin, CHEN Qing-hua, <i>et al.</i> (3804)
Effect of the Subsurface Constructed Wetland Evolution into Free Surface Flow Constructed Wetland on the Removal of Organic Matter, Nitrogen, and Phosphorus in Wastewater	····· WEI Ze-jun, XIE Jian-ping, HUANG Yu-ming (3812)
Treatment Characteristics of Saline Domestic Wastewater by Constructed Wetland	····· GAO Feng, YANG Zhao-hui, LI Chen, <i>et al.</i> (3820)
Degradation of β -Naphthol by Catalytic Wet Air Oxidation	····· LIU Jie, YU Chao-ying, ZHAO Pei-qing, <i>et al.</i> (3826)
Degradation of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by ZVI/EDDS/Air System	····· SUN Qian, ZHOU Hai-yan, CAO Meng-hua, <i>et al.</i> (3833)
Study on Photocatalytic Degradation of 1,2,3-Trichlorobenzene Using the Microwaved MWNTs/TiO ₂ Composite	····· SHI Zhou, ZHANG Qian, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3840)
Mechanism of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Promoted by Humic Acid	····· DING Wen-chuan, TIAN Xiu-mei, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3847)
Research on the Treatment of Wastewater Containing PVA by Ozonation-Activated Sludge Process	····· XING Xiao-qiong, HUANG Cheng-lan, LIU Min, <i>et al.</i> (3854)
Effects of Composite Substrates on the Phosphorus Removal in Granule-based EBPR System and Its Optimization Experiment	····· XU Shao-juan, SUN Pei-de, ZHENG Xiong-liu, <i>et al.</i> (3859)
Research of Input Water Ratio's Impact on the Quality of Effluent Water from Hydrolysis Reactor	····· LIANG Kang-qiang, XIONG Ya, QI Mao-rong, <i>et al.</i> (3868)
Evolution of Leachate Quantity and Quality in the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	····· HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin, <i>et al.</i> (3873)
National Survey of Urban Sewage Reuse in China	····· GUO Yu-jie, WANG Xue-chao, ZHOU Zhen-min (3881)
Sorption and Desorption of 17 α -Ethinyl Estradiol and 4- <i>n</i> -Nonylphenol in Soil	····· JIANG Lu, WANG Ji-hua, LI Jian-zhong, <i>et al.</i> (3885)
Soil Organic Carbon Mineralization of Black Locust Forest in the Deep Soil Layer of the Hilly Region of the Loess Plateau, China	····· MA Xin-xin, XU Ming-xiang, YANG Kai (3893)
Effects of Soil Crusts on Surface Hydrology in the Semiarid Loess Hilly Area	····· WEI Wei, WEN Zhi, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3901)
Environmental Factors on Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Dashiwei Karst Giant Doline (Tiankeng) in Guangxi, China	····· KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, JIANG Zhong-cheng, <i>et al.</i> (3905)
Investigation on Mechanism of Pyrite Oxidation in Acidic Solutions	····· WANG Nan, YI Xiao-yun, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3916)
Monitoring of Water and Salt Transport in Silt and Sandy Soil During the Leaching Process	····· FU Teng-fei, JIA Yong-gang, GUO Lei, <i>et al.</i> (3922)
Simulation on Remediation of Benzene Contaminated Groundwater by Air Sparging	····· FAN Yan-ling, JIANG Lin, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3927)
Detecting the Cytotoxicities of Five Bisphenol A Analogues to the MCF-7 Human Breast Carcinoma Cell Line Through Different Endpoints	····· ZHANG Shuai-shuai, LIU Yan, LIU Shu-shen, <i>et al.</i> (3935)
Response of Copepod Community Characteristics to Environmental Factors in the Backshore Wetland of Expo Garden, Shanghai	····· CHEN Li-jing, WU Yan-fang, JING Yu-xiang, <i>et al.</i> (3941)
Isolation, Identification and Characterization of Halotolerant Petroleum-degrading Bacteria	····· WU Tao, XIE Wen-jun, YI Yan-li, <i>et al.</i> (3949)
Growth Kinetics and Phenol Degradation of Highly Efficient Phenol-degrading <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10	····· CHEN Xiao-hua, WEI Gang, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (3956)
Isolation of Aerobic Degrading Strains for TBBPA and the Properties of Biodegradation	····· QIAN Yan-yuan, LIU Li-li, YU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3962)
Influences of Long-term Application of Organic and Inorganic Fertilizers on the Composition and Abundance of <i>nirS</i> -type Denitrifiers in Black Soil	····· YIN Chang, FAN Fen-liang, LI Zhao-jun, <i>et al.</i> (3967)
Characteristics and Influencing Factors of Trichloroethylene Adsorption in Different Soil Types	····· HE Long, QIU Zhao-fu, LÜ Shu-guang, <i>et al.</i> (3976)
Degradation of Carbendazim in Paddy Soil and the Influencing Factors	····· XIAO Wen-dan, YANG Xiao-e, LI Ting-qiang (3983)
Effects of Sulphur Compounds on the Volatile Characteristics of Heavy Metals in Fly Ash from the MSW and Sewage Sludge Co-combustion Plant During the Disposal Process with Higher Temperature	····· LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3990)
Low-temperature Thermal Treatment of Dioxin in Medical Waste Fly Ash Under Inert Atmosphere	····· JI Sha-sha, LI Xiao-dong, XU Xu, <i>et al.</i> (3999)
Hourly Measurement on Aerosol NH ₃ and Gas NO _x Emission in the Rice Field	····· GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (4006)
Implementation of an Electronic Nose for Rapid Detection of Volatile Chloroalkane and Chloroalkene	····· WEN Xiao-gang, LIU Rui, CAI Qiang, <i>et al.</i> (4012)
Pilot Study on PAHs of the Atmosphere Around the Refuse Incineration Plant Based on the Technology of Passive Sampling	····· SUN Shao-ai, LI Yang, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (4018)
Spatial Distribution and Pollution Source Identification of Agricultural Non-Point Source Pollution in Fujian Watershed	····· DING Xiao-wen, SHEN Zhen-yao (4025)
Difference of P Content in Different Area Substrate of Constructed Wetland	····· CAO Xue-ying, CHONG Yun-xiao, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (4033)
Selective Detection of Viable Pathogenic Bacteria in Water Using Reverse Transcription Quantitative PCR	····· LIN Yi-wen, LI Dan, WU Shu-xu, <i>et al.</i> (4040)
Formation of Disinfection By-products; Temperature Effect and Kinetic Modeling	····· ZHANG Xiao-lu, YANG Hong-wei, WANG Xiao-mao, <i>et al.</i> (4046)
A Novel Quantitative Approach to Study Dynamic Anaerobic Process at Micro Scale	····· ZHANG Zhong-liang, WU Jing, JIANG Jian-kai, <i>et al.</i> (4052)
Leaves of <i>Platanus orientalis</i> as the Carbon Source for Denitrification	····· XIONG Jian-feng, XU Hua, YAN Ning, <i>et al.</i> (4057)
Isolation, Characterization of an Anthracene Degrading Bacterium <i>Martellella</i> sp. AD-3 and Cloning of Dioxygenase Gene	····· CUI Chang-zheng, FENG Tian-cai, YU Ya-qi, <i>et al.</i> (4062)

《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11月15日 33卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 11 Nov. 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) 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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行