

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第3期

Vol.34 No.3

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

BP网络框架下MODIS气溶胶光学厚度产品估算中国东部PM _{2.5}	郭建平, 吴业荣, 张小曳, 李小文(817)
北京市近地层颗粒物浓度与气溶胶光学厚度相关性分析研究	林海峰, 辛金元, 张文煜, 王跃思, 刘子锐, 陈传雷(826)
气象因素对长三角背景地区甲烷浓度的影响分析	浦静姣, 徐宏辉, 顾骏强, 马千里, 方双喜, 周凌晔(835)
密闭化填埋作业条件下的场内恶臭污染分布情况与分析	路鹏, 吴世新, 戴志锋, 张晓辉, 苏昭辉, 周小飞, 代占国, 卢旭飞, 郑斌, 沈凯, 卫潘明(842)
冬季中国东海海水中挥发性卤代烃的分布特征和海-气通量	何真, 陆小兰, 杨桂朋(849)
2000~2010年大鹏湾颗粒有机物的年变化和年际变化	李绪录, 周毅频, 夏华永(857)
渤海湾浮游植物与环境因子关系的多元分析	周然, 彭士涛, 覃雪波, 石洪华, 丁德文(864)
青藏高原淡水湖泊水化学组成特征及其演化	王鹏, 尚英男, 沈立成, 伍坤宇, 肖琼(874)
漳卫南运河流域非点源污染负荷估算及最佳管理措施优选	徐华山, 徐宗学, 刘品(882)
面向对象的湖泊污染控制智能工程设计方法	邹锐, 周璟, 刘永, 朱翔, 赵磊, 阳平坚, 郭怀成(892)
九龙江口湿地植物凋落物对沉积物有机质赋存的贡献	罗专溪, 邱昭政, 王振红, 颜昌宙(900)
修复达标土壤回填对地下水环境影响的层次化评估方法应用研究	钟茂生, 姜林, 姚珏君, 樊艳玲, 夏天翔, 李婷婷, 田美影(907)
去除地下水中硝酸盐的渗透性反应墙研究	李秀利, 杨君君, 卢晓霞, 张姝, 侯珍(914)
北京城区雨水管道沉积物污染负荷研究	李海燕, 徐波平, 徐尚玲, 崔爽(919)
城市污水处理厂及其受纳水体中5种典型PPCPs的赋存特征和生态风险	温智皓, 段艳平, 孟祥周, 陈玲(927)
城市景观娱乐水体微生物风险评价	孙傅, 沙婧, 张一帆, 刘彦华(933)
模拟曝气生物滤池去除邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯试验研究	李伟, 赵晶, 余健, 任文辉(943)
膜生物反应器处理工业废水中膜污染及膜过滤特性研究	范举红, 余素林, 张培帅, 兰亚琼, 刘锐, 陈吕军(950)
γ -Al ₂ O ₃ 负载磷钨酸催化强化电化学法处理水中酸性大红3R的研究	岳琳, 王开红, 郭建博, 杨景亮, 刘宝友, 廉静, 王涛(955)
活性炭催化过硫酸钠降解金橙G动力学	杨梅梅, 周少奇, 刘琳, 郑可(962)
ABR反应器处理碱减量印染废水的启动研究	杨波, 钟启俊, 李方, 田晴(968)
O ₃ -BAF深度处理制革废水中沿程污染物降解规律	余彬, 刘锐, 程家迪, 范举红, 李昌湖, 冉坤, 曹国华, 陈吕军(974)
规模化猪场养殖废水UASB-SFSBR-MAP处理工艺中试研究	王亮, 陈重军, 陈英旭, 吴伟祥(979)
连续流态下以城市污水培养好氧颗粒污泥及颗粒特性研究	牛姝, 段百川, 张祚薰, 刘士峰, 张家铭, 王聪, 周丹丹(986)
乙酸/丙酸作为EBPR碳源的动力学模型研究(Ⅰ)——模型的建立	张超, 陈银广(993)
乙酸/丙酸作为EBPR碳源的动力学模型研究(Ⅱ)——动力学模拟	张超, 陈银广(998)
乙酸/丙酸作为EBPR碳源的动力学模型研究(Ⅲ)——模型的应用	张超, 陈银广(1004)
三峡水库两条支流水-气界面CO ₂ 、CH ₄ 通量比较初探	李哲, 白镭, 郭劲松, 方芳, 蒋滔(1008)
不同土地利用方式下土壤呼吸空间变异的影响因素	陈书涛, 刘巧辉, 胡正华, 刘艳, 任景全, 谢薇(1017)
黄土区农田和草地生态系统土壤呼吸差异及其影响因素	周小刚, 张彦军, 南雅芳, 刘庆芳, 郭胜利(1026)
层次化健康风险评估方法在苯污染场地的应用及效益评估	姜林, 钟茂生, 梁竞, 姚珏君, 夏天翔, 樊艳玲, 李敬东, 唐振强(1034)
海州湾滩涂重金属污染的历史记录	张瑞, 张帆, 刘付程, 尹福军, 丁迎军, 高金荣, 陈晶, 邵威(1044)
草海典型高原湿地表层沉积物重金属的积累、分布与污染评价	张清海, 林昌虎, 谭红, 林绍霞, 杨鸿波(1055)
大金山岛土壤重金属污染评价及相关性分析	程芳, 程金平, 桑恒春, 于金莲, 席磊, 皮帅帅(1062)
典型有色金属矿山城市小河流沉积物重金属形态分布及风险评估	李如忠, 姜艳敏, 潘成荣, 陈婧, 徐晶晶(1067)
典型有色金属矿业城市零星菜地蔬菜重金属污染及健康风险评估	李如忠, 潘成荣, 徐晶晶, 陈婧, 姜艳敏(1076)
城市表层土壤磁化率与重金属含量分布的相关性研究	陈秀端, 卢新卫, 杨光(1086)
典型热带林地土壤团聚体颗粒中重金属的分布特征及其环境意义	龚仓, 徐殿斗, 成杭新, 任雅阁, 刘志明, 刘应汉, 刘飞, 聂海峰, 郑祥, 马玲玲(1094)
生态沟渠底泥属性与磷吸附特性研究	张树楠, 贾兆月, 肖润林, 杨凤飞, 余红兵, 刘锋, 吴金水(1101)
三峡库区澎溪河底泥及消落区土壤磷的形态及吸附特性研究	孙文彬, 杜斌, 赵秀兰, 何丙辉(1107)
Triton X-100在黄土上的吸附行为及影响因素	钟金魁, 赵保卫, 朱琨, 钱小龙, 张杰西(1114)
新疆哈密地区有机氯农药大气、土壤残留特征、气-土交换及潜在生态风险	马子龙, 毛蒲萱, 丁中原, 高宏, 黄韬, 田慧, 郭强(1120)
青海省西宁市与天峻县大气中得克隆与十溴联苯醚的水平与来源	何畅, 金军, 马召辉, 王英, 扎西卓玛, 马丽花(1129)
太湖沉积物中多溴联苯醚和类二噁英多氯联苯的水平垂直分布	马召辉, 金军, 元学奎, 王英, 姜霞, 何松洁, 李明圆(1136)
典型电器工业区河涌沉积物中有机污染物特征分析	刘近, 邓代永, 许玫英, 孙国萍(1142)
柴油轿车颗粒多环芳烃的排放特性	谭丕强, 周舟, 胡志远, 楼狄明(1150)
机械炼焦过程生成飞灰中多环芳烃分布特征研究	牟玲, 彭林, 刘效峰, 白慧玲, 张建强(1156)
污泥干化床与芦苇床稳定化污泥中多环芳烃的含量比较	崔玉波, 孙红杰, 冉春秋, 李金凤, 谢瑶(1161)
固体添加剂对污泥焚烧过程中重金属迁移行为的影响	刘敬勇, 孙水裕, 陈涛(1166)
铸造废砂的环境毒性研究	张海凤, 王玉珏, 王劲磷, 黄天佑, 熊鹰(1174)
Cr ⁶⁺ 生物可利用度检测的微生物全细胞传感器CB10的构建及其响应特征	侯启会, 马安周, 庄绪亮, 庄国强(1181)
反硝化脱硫工艺中微生物群落结构及动态分析	于皓, 王爱杰, 陈川(1190)
农业废物好氧堆肥中环境因子对nirK、nirS和nosZ数量的影响	胡春晓, 陈耀宁, 张嘉超, 唐聪, 曾光明(1196)
蚯蚓体内过氧化物还原蛋白PRDX基因对土壤PAHs污染胁迫的转录响应	林康丽, 郑森林, 宋玉芳, 邱晓燕, 薛文玲(1204)
有序介孔碳载金/L-赖氨酸/纳米金修饰电极的制备及其对邻苯二酚、对苯二酚的检测响应研究	周耀渝, 汤琳, 李贞, 刘媛媛, 杨贵德, 伍梦诗, 雷晓霞, 曾光明(1211)
新建核电站风险信息沟通实证研究	贺桂珍, 吕永龙(1218)
《环境科学》征订启事(942) 《环境科学》征稿简则(992) 信息(932, 949, 1061, 1210) 专辑征稿通知(1173)	

去除地下水中硝酸盐的渗透性反应墙研究

李秀丽, 杨君君, 卢晓霞*, 张姝, 侯珍

(北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 通过土柱试验模拟地下水环境, 研究以发酵树皮和沙子混合物为反应介质的渗透性反应墙(生物墙)对地下水中硝酸盐的去除情况, 探讨其作用机制与影响因素, 为硝酸盐污染地下水的修复提供经济有效的方法。结果表明, 从模拟生物墙运行的第3 d起, 墙内为强还原环境(E_h 在 -100 mV 之下), 有利于硝酸盐的还原降解。在15 d的运行时间内, 模拟生物墙对水中硝态氮(NO_3^- -N)的去除率为80%~90%左右(NO_3^- -N由进水的 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 可降至出水的 $1.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); 出水中亚硝态氮(NO_2^- -N)的浓度较低, 一直小于 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 出水中铵态氮(NH_4^+ -N)的浓度在前2 d较低, 从第3 d起升至 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。模拟生物墙对 NO_3^- -N的去除机制主要为吸附和微生物降解。提高模拟生物墙内水流速度后, NO_3^- -N的去除率有所下降, 出水中 NH_4^+ -N的浓度明显降低。在模拟生物墙下游串联一个模拟沸石墙, 可去除水中98%的 NH_4^+ -N。

关键词: 硝酸盐; 污染; 地下水; 生物墙; 沸石墙

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)03-0914-05

Removal of Nitrate from Groundwater Using Permeable Reactive Barrier

LI Xiu-li, YANG Jun-jun, LU Xiao-xia, ZHANG Shu, HOU Zhen

(Laboratory for Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: To provide a cost-effective method for the remediation of nitrate-polluted groundwater, column experiments were performed to study the removal of nitrate by permeable reactive barrier filled with fermented mulch and sand (biowall), and the mechanisms and influence factors were explored. The experimental results showed that the environmental condition in the simulated biowall became highly reduced after three days of operation (oxidation-reduction potential was below -100 mV), which was favorable for the reduction of nitrate. During the 15 days of operation, the removal rate of nitrate nitrogen (NO_3^- -N) by the simulated biowall was 80%-90% (NO_3^- -N was reduced from $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in the inlet water to $1.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in the outlet water); the concentration of nitrite nitrogen (NO_2^- -N) in the outlet water was below $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; the concentration of ammonium nitrogen (NH_4^+ -N) was low in the first two days but increased to about $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ since day three. The major mechanisms involved in the removal of nitrate nitrogen were adsorption and biodegradation. When increasing the water flow velocity in the simulated biowall, the removal rate of NO_3^- -N was reduced and the concentration of NH_4^+ -N in the outlet water was significantly reduced. A simulated zeolite wall was set up following the simulated biowall and 98% of the NH_4^+ -N could be removed from the water.

Key words: nitrate; pollution; groundwater; biowall; zeolite wall

地下水是人类生存空间的重要组成部分,也是经济社会可持续发展不可缺少的物质基础。但是由于农药化肥的大量使用、污灌,以及地表水的不断恶化,使得硝酸盐等污染物不断进入到地下水中,导致地下水污染问题日益突出,直接或间接地影响着人类的生存环境和身体健康^[1~5]。我国许多城市的地下水都受到了硝酸盐污染,且有向深层地下水扩散的趋势。总体来说,北方地区的硝酸盐污染较严重,华北平原的一些20~40 m深的井中地下水硝酸盐氮含量大约 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。2005~2007年对长春市77个地下水井的检测资料显示,“三氮”的检出率都达到100%^[6]。农业施肥、生活污水和含氮工业废水的渗漏等都会引起地下水中硝酸盐浓度的上升。由于地表以下的地层复杂,地下水污染不易觉察,加之地下水水流缓慢,溶解氧和微生物含量较低,所以

自净能力较差。因此,地下水一旦被污染,治理及修复十分困难^[4,7,8]。

渗透性反应墙(PRB)是修复污染地下水的一种原位技术,在国外已发展十多年,在我国也逐渐兴起^[9]。常用的PRB反应介质是零价铁(通常称为铁墙),已用于氯代烃、重金属、硝酸盐等污染的地下水修复^[10~13],但“铁墙”的造价较昂贵(通常在几十到数百万美元),且时间长了会因铁矿物累积和微生物生长而堵塞^[14],因此有必要寻找更加经济有效的材料。以木质素和纤维素等复杂生物聚合物为主的树皮,可作为碳源和电子给体,且成本廉价,近年

收稿日期: 2012-06-11; 修订日期: 2012-07-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(40871214, 41071311); 霍英东教育基金项目(114043)

作者简介: 李秀丽(1984~),女,硕士,主要研究方向为环境科学与工程, E-mail: lixiuli@163.com

* 通讯联系人, E-mail: luxx@urban.pku.edu.cn

来受到广泛关注^[15]。树皮(如硬木树皮和松树皮)已被作为电子给体用于降解一些污染物,如有机氯溶剂^[16,17]、高氯酸盐^[18]、硝酸盐^[19,20]。然而目前对以树皮为主要反应介质的 PRB 体系中污染物的变化规律、去除机制与影响因素还知之甚少。

本研究选择硝酸盐为对象,以发酵树皮和沙子混合物为反应介质,建立模拟生物墙,分析其对水中硝酸盐的去除效果以及水流速度对生物墙去除硝酸盐的影响,并对产生的铵根提出解决方案,以期硝酸盐污染地下水的修复提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验装置及试验设计

采用两个相同大小的有机玻璃圆柱进行试验,分别标为 A 柱(模拟生物墙)和 B 柱(模拟沸石墙),如图 1 所示。每个柱子的长度为 50 cm,内径 10 cm,柱子的底部和上部分别填充 2 mm 厚的石棉和 1 mm 厚的玻璃珠。A 柱的中间填充发酵树皮和沙子的混合物(体积比 60:40)作为反应介质(发酵树皮购自北京众康志恒生物科技有限公司,沙子采自北京某建筑工地),B 柱的中间填充沸石(沸石购自北京舜川环保有限责任公司)。各柱从底部起 5、15、25、35 和 45 cm 处分别设置取样口,编号为 P1~P5,柱子进水口和出水口分别编号为 P0 和 P6。

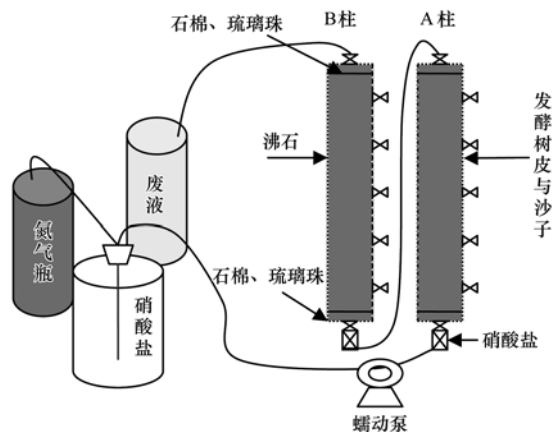


图 1 试验装置示意

Fig. 1 Plot of the experiment setup

试验分两个阶段进行:一是考察 A 柱中硝酸根(NO_3^-)的去除情况,二是考察 B 柱中铵根(NH_4^+)的去除情况。在第一阶段的试验中,用乳胶管将进水瓶中的水连接至 A 柱的进水口、将 A 柱出水口的水排入废液桶。进水瓶中的水由蠕动泵泵入 A 柱,瓶口用橡胶塞塞紧。橡胶塞上插有两根玻璃管,一个用于曝氮气,一个用于出水。试验初期,将 10 L

采自北京某垃圾填埋厂下游的地下水泵入 A 柱,目的是接种地下水中的微生物。然后,配制含 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ -N 的模拟地下水(其它组分有 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲液 $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 、微量重金属溶液 $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 、以及维生素溶液 $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$,溶剂为蒸馏水),充分曝氮气后,以 $12 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 的流速泵入 A 柱。在第二阶段的试验中,用乳胶管将 A 柱出水口的水连接至 B 柱的进水口、将 B 柱出水口的水排入废液桶。试验期间,定期在运行柱的各个取样口取水样 3~5 mL,测定 pH、Eh、TOC 及 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、以及 NH_4^+ -N。

1.2 样品测定

采用离子色谱法(万通 792 Basic IC, 瑞士)对水样中的 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 进行测定^[21],检测限均为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用水杨酸-分光光度法对 NH_4^+ -N 进行测定^[22],检测限为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Eh、pH 和 TOC 分别采用氧化还原电位计(ORP-401, 中国)、酸碱测定仪(梅特勒 S20K, 瑞典)和总有机碳分析仪(岛津 5000A, 日本)进行测定。

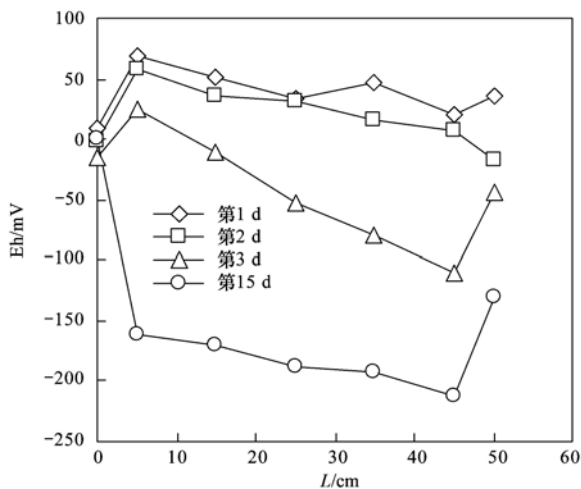
2 结果与讨论

2.1 模拟生物墙内环境条件的变化情况

模拟生物墙中填充物为发酵树皮和沙子,其中发酵树皮为具有反应活性的材料。对发酵树皮进行元素分析,其碳含量为 $18.33\% \pm 0.50\%$ 、氮含量为 $2.01\% \pm 0.02\%$ 、氢含量为 $2.57\% \pm 0.07\%$ 。发酵树皮的 pH 值为 7.73 ± 0.08 ,呈弱碱性,与文献[23]中报道的硬木树皮的 pH 值相似,很适宜微生物的生长;与沙子按 6:4 体积混合后,pH 值略有升高,为 8.06 ± 0.01 ,但不影响其作用的发挥^[17]。

由硝酸盐的反应机制可知,硝酸盐的还原过程有 H^+ 生成,这个过程会导致生物墙内 pH 值逐渐降低^[24]。本试验中,进水含有磷酸缓冲液,在模拟生物墙运行的 15 d 中,没有观察到墙内 pH 值随时间的明显变化,基本维持在 $7.04 \sim 7.23$ 之间。出水口中 TOC 浓度变化亦不大,基本在 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,这表明有足够的电子供硝酸盐进行还原降解。墙内 Eh 值的变化较大,如图 2 所示。在运行的前 2 d,墙内 Eh 值在 $0 \sim 70 \text{ mV}$ 之间。从第 3 d 起,墙内 Eh 值明显下降;至第 15 d 时,除进水口外,各取样口 Eh 值均低于 -150 mV 。出水口处 Eh 值有所上升,可能与受外界影响较大有关。

2.2 模拟生物墙对水中硝酸根的去除效果



L 为与进水口的距离,下同
图 2 模拟生物墙中氧化还原电位变化

Fig. 2 Change of redox potential in the simulated Biowall

生物墙对水中硝酸根的去除涉及吸附和生物降解两个过程. 图 3 显示模拟生物墙进水中 NO_3^- -N 和出水口中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N 及总氮 (NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 之和) 浓度随时间的变化. 进水中 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 的浓度很低, NO_3^- -N 的浓度基本等同于总氮的浓度. 在模拟生物墙运行的第 1 d 中, 出水中 NO_3^- -N 浓度比进水中明显降低, 但 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 的浓度不高, 表明 NO_3^- -N 浓度的下降主要是由墙内反应介质的吸附造成. 运行第 2 d, NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 的浓度都略有升高, 表明 NO_3^- -N 发生了还原降解. 从第 3 d 起, NH_4^+ -N 浓度明显升高, 但 NO_2^- -N 变化不大, 表明 NH_4^+ -N 为 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 还原降解的主要产物. 在 15 d 的运行期中, 模拟生

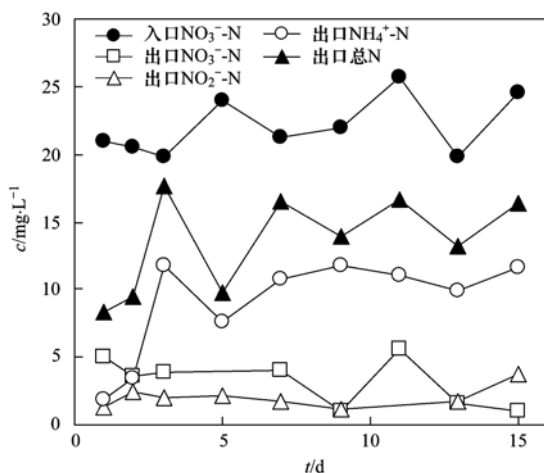


图 3 模拟生物墙进出口水中各物质浓度随时间变化

Fig. 3 Change of concentrations over time for different compounds in the inlet and outlet of the simulated biowall

物墙对水中 NO_3^- -N 的去除率为 80% ~ 90%, 第 15 d 时出口水中 NO_3^- -N 浓度低于 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 出口水中 NO_2^- -N 的浓度一直低于 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 在运行的前 2 d 中, 出口水中 NH_4^+ -N 的浓度较低, 从第 3 d 起升至 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 之后变化不大. 出口水中总氮的浓度小于入口水中 NO_3^- -N 的浓度, 其原因可能主要有两个, 一是反应介质对 NO_3^- -N 的吸附, 二是 NO_3^- -N 降解为含氮气体 (本试验中未对气体组分进行检测).

在模拟生物墙运行期间, 不同深度处 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 也呈现了不同的变化, 如图 4 所示. NO_3^- -N 浓度变化比较稳定, 基本上进入墙后迅速下降; 前 3 d 中, 在距离进水口 5 cm 的地方, NO_3^- -N 的去除率平均为 57%, 这主要是由吸附造成, 随后在微生物的作用下, NO_3^- -N 浓度缓慢降低, 在距离进水口 15 cm 的地方, NO_3^- -N 的去除率平均为 78%, 出水口 (距离进水 50 cm) NO_3^- -N 的去除率平均为 83%. 至第 15 d 时, 在距离进水口 5 cm、15 cm 和出水口处, NO_3^- -N 的去除率分别为 71%、85% 和 92%. 从第 2 d 起, NO_2^- -N 浓度在模拟生物墙内沿水流方向呈现先上升后下降的趋势, 这表明 NO_2^- 为 NO_3^- 降解的中间产物. 在前 2 d 中, NH_4^+ -N 浓度升高较慢, 从第 3 d 起, NH_4^+ -N 浓度明显上升, 且随着离进水口的距离增大而增高, 之后的情况与第 3 d 类似, 表明从第 3 d 起墙内的反应较为稳定, 出水口处 NH_4^+ -N 浓度为 $10 \sim 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

本研究中的模拟生物墙对水中 NO_3^- -N 的去除效果与用零价铁做反应介质对 NO_3^- -N 的去除效果相当. 张星星等^[25] 采用静态烧杯试验研究了零价铁对硝酸盐的去除情况, 结果表明在试验条件下 (NO_3^- -N 浓度 $34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 试验时间 96 h), NO_3^- -N 中约 85% 转化为 NH_4^+ -N, NO_2^- -N 浓度很低, 部分转化为 N_2 . 零价铁经过反应后, 表面往往被形成的铁氧化物覆盖, 使零价铁钝化, 阻碍其反应^[26]. 以发酵树皮等有机物作为反应介质, 没有这个问题, 因而作用更具有持久性.

2.3 水流速对硝酸根去除效果的影响

将模拟生物墙的进水流速由原来的 $12 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 提高至 $50 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 后, 各取样口 Eh 值升高, NO_3^- -N 的去除率下降, NH_4^+ -N 产生量明显减少, 出口水中 NH_4^+ -N 由原来的 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 如图 5 所示. 模拟生物墙内水流速提高, 意味着水在墙内的停留时间缩短, 使得 NO_3^- 的生物降解不充分. 在实际工程中, 在水流速度无法改变的情况下, 可以

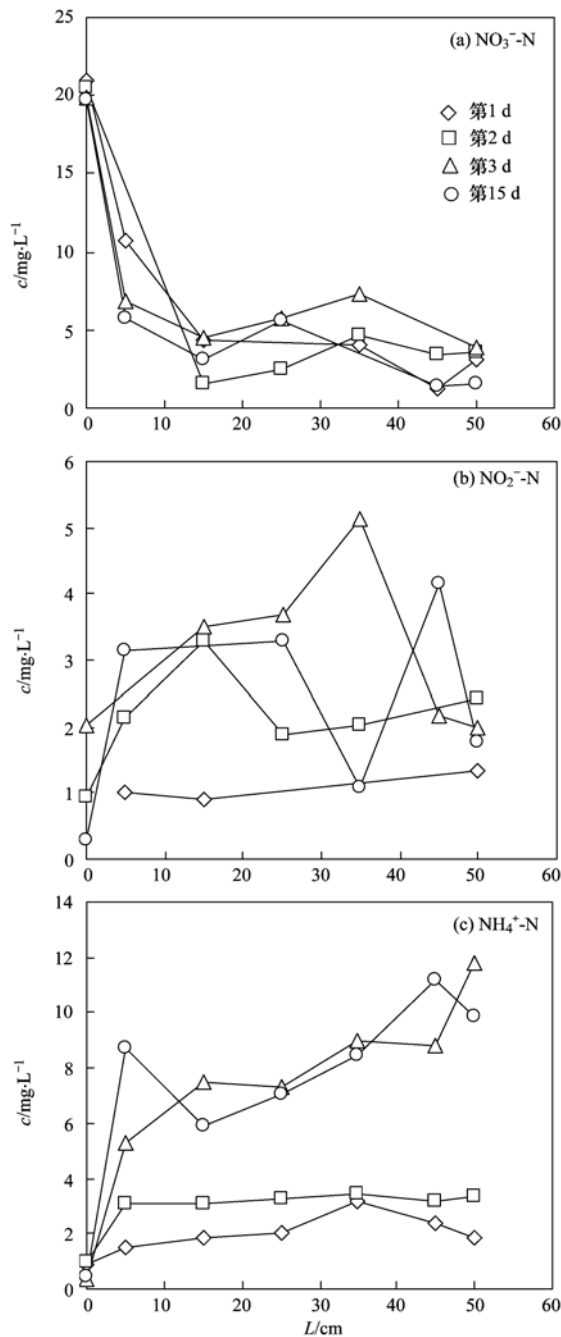


图4 模拟生物墙不同深度处 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度随时间的变化

Fig. 4 Change of concentrations of $\text{NO}_3^- - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ over time at different locations of the simulated biowall

通过增加反应墙的厚度来延长硝酸盐的停留时间, 保证硝酸盐有足够的时间在墙内进行降解反应.

2.4 模拟沸石墙对水中铵根的去除效果

模拟生物墙可使水中的硝酸根大部分降解为铵根,但这并未完全去除氮污染. 为解决 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 污染问题,建议采用沸石墙来去除水中的铵根. 有研究表明,沸石能够大量吸附水中的铵根,该方法在污水

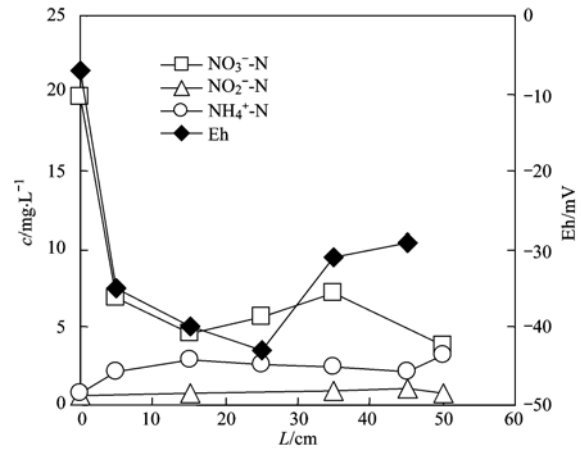


图5 水流提速后模拟生物墙不同深度处 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度和 Eh 值

Fig. 5 Concentrations of $\text{NO}_3^- - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and Eh values at different locations of the simulated biowall after increasing the water velocity

净化工程中已有应用^[27]. 在本试验中,模拟生物墙中的出水通过模拟沸石墙后,水中约 98% 的铵根被去除,出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度仅为 $0.24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,见图 6. 在单独进行的模拟沸石墙试验中,将进水流速分别提高至 $16 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $44 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$,沸石对水中铵根的去除率分别降为 75% 和 50%. 在实际工程中,在水流速度无法改变的情况下,可通过控制反应墙的厚度来控制对水中铵根的去除.

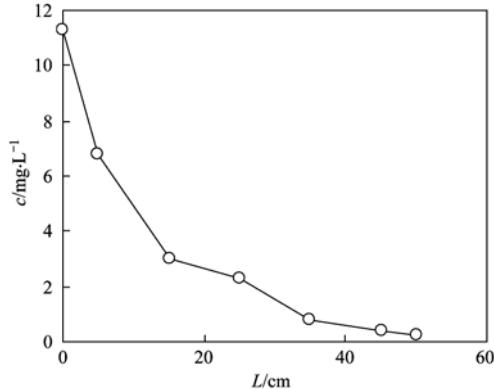


图6 模拟沸石墙中不同深度处 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的浓度

Fig. 6 Concentrations of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ at different locations of the simulated zeolite column

3 结论

(1) 本试验所用发酵树皮为具有反应活性的材料,其碳含量为 $18.33\% \pm 0.50\%$ 、氮含量为 $2.01\% \pm 0.02\%$ 、氢含量为 $2.57\% \pm 0.07\%$ 、pH 值为 7.73 ± 0.08 ,很适宜微生物的生长. 以该发酵树皮和沙子混合物为反应介质的生物墙,易形成还

原环境,有利于微生物对硝酸盐的还原降解。

(2)模拟生物墙对水中 NO_3^- -N的去除率为80%~90%(NO_3^- -N由进水的 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 可降至出水的 $1.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$);出水中 NO_2^- -N的浓度较低,一直小于 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;出水中 NH_4^+ -N的浓度在前2 d较低,从第3 d起升至 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。模拟生物墙对水中硝酸根的去机制主要为吸附和微生物降解。在模拟生物墙的下串联一个模拟沸石墙,可去除水中98%的 NH_4^+ -N。

(3)水流速率对反应墙去除 NO_3^- -N和 NH_4^+ -N有重要影响。提高反应墙的水流速度, NO_3^- -N和 NH_4^+ -N的去除率下降。在实际工程中,可通过控制反应墙的厚度来控制对污染物的去除。

参考文献:

- [1] Stewart B A, Viets F G, Hutchinson G L. Agriculture effect on nitrate pollution of groundwater[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 1968, **23**(1): 13-15.
- [2] Heaton T H E. Nitrate pollution of groundwater[J]. South African Journal of Science, 1986, **82**(6): 279-293.
- [3] 王忠和. 地下水污染与人类健康[J]. 城市环境与城市生态, 1998, **11**(3): 19-22.
- [4] 路青艳, 李朝林. 我国地下水污染概况[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2006, **24**(5): 317-320.
- [5] Zhang W L, Tian Z X, Zhang N, *et al.* Nitrate pollution of groundwater in northern China[J]. Agriculture Ecosystems and Environment, 1996, **59**(3): 223-231.
- [6] 李庆诚. 全国重点环境考核城市地下水污染概况与防治对策[J]. 地下水, 1992, **14**(1): 2-5.
- [7] 路忠诚. 浅析地下水污染生物修复技术[J]. 中国高新技术企业, 2008, (22): 107-107.
- [8] 宋敏, 钱永俭. 浅谈地下水污染及防治[J]. 科技情报开发与经济, 2006, **16**(11): 252-253.
- [9] 李金英, 佟元清, 蔡五田, 等. 地下水污染的原位修复技术——PRB法[J]. 环境工程, 2006, **24**(6): 92-94.
- [10] Lookman R, Bastiaens L, Borremans B, *et al.* Batch-test study on the dechlorination of 1, 1, 1-trichloroethane in contaminated aquifer material by zero-valent iron[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2004, **74**(1-4): 133-144.
- [11] Zanetti M C, Fiore S, Genon G. Remediation of trichloroethylene by zero-valent iron permeable reactive barriers[A]. In: Donati A, Donati A, Rossi C, *et al.* (Eds.). Brownfields Sites II, Assessment, Rehabilitation and Development[M]. WIT Press (GBR), 2004. 125-134.
- [12] Prommer H, Aziz L H, Bolaño N, *et al.* Modelling of geochemical and isotopic changes in a column experiment for degradation of TCE by zero-valent iron[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2008, **97**(1-2): 13-26.
- [13] Guo Q, Blowes D W. Biogeochemistry of two types of permeable reactive barriers, organic carbon and iron-bearing organic carbon for mine drainage treatment: column experiments[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2009, **107**(3-4): 128-139.
- [14] Powell R M, Powell P D, Puls R W, *et al.* Economic Analysis of the Implementation of Permeable Reactive Barriers for Remediation of Contaminated Ground Water[R]. 2002, EPA/600/R-02/034.
- [15] Ahmad F, Schnitker S P, Charles N J. Remediation of RDX-and HMX-contaminated groundwater using organic mulch permeable reactive barriers[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2007, **90**(1-2): 1-20.
- [16] Aziz C E, Hampton M M. Organic mulch biowall treatment of chlorinated solvent-impacted groundwater[A]. In: Leeson A, Alleman B C, Alvarez P J, *et al.* (Eds.). Bioaugmentation, Biobarriers, and Biogeochemistry[C]. Columbus: Battelle Press, 2001. 73-78.
- [17] Shen H, Wilson J T. Trichloroethylene removal from groundwater in flow-through columns simulating a permeable reactive barrier constructed with plant mulch[J]. Environmental Science and Technology, 2007, **41**(11): 4077-4083.
- [18] Perlmuter M W, Britto R, Cowan J D, *et al.* Innovative technology: in situ biotreatment of perchlorate-contaminated groundwater[A]. In: Air and Waste Management Association. 93rd Annual Conference and Exhibition[C]. Salt Lake City, UT, 2000.
- [19] Su C M, Puls R W. Removal of added nitrate in cotton burr compost, mulch compost, and peat: mechanisms and potential use for groundwater nitrate remediation[J]. Chemosphere, 2007, **66**(1): 91-98.
- [20] Gibert O, Pomierny S, Rowe I, *et al.* Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB)[J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(16): 7587-7596.
- [21] 朱明阳, 姚爱东. 离子色谱测定天然水中四种形态氮[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1989, (6): 48-52.
- [22] HJ 536-2009, 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法[S].
- [23] Seo Y, Jang A, Bishop P L. Organic mulch biowall for PAH contaminated groundwater remediation[J]. European Journal of Soil Biology, 2007, **43**(5-6): 304-309.
- [24] Su C M, Puls R W. Nitrate reduction by zerovalent iron: effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate[J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(9): 2715-2720.
- [25] 张星星, 孟凡生, 王业耀, 等. 零价铁修复硝酸盐污染地下水的影响因素[J]. 环境工程, 2010, **28**(增刊): 70-73.
- [26] Mishra D, Farrell J. Understanding nitrate reactions with zerovalent iron using Tafel analysis and electrochemical impedance spectroscopy[J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(2): 645-650.
- [27] Widiastuti N, Wu H W, Ming H M, *et al.* Removal of ammonium from greywater using natural zeolite[J]. Desalination, 2011, **277**(1-3): 15-23.

CONTENTS

Estimation of PM _{2.5} over Eastern China from MODIS Aerosol Optical Depth Using the Back Propagation Neural Network	GUO Jian-ping, WU Ye-rong, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (817)
Comparison of Atmospheric Particulate Matter and Aerosol Optical Depth in Beijing City	LIN Hai-feng, XIN Jin-yuan, ZHANG Wen-yu, <i>et al.</i> (826)
Impacts of Meteorological Factors on Atmospheric Methane Mole Fractions in the Background Area of Yangtze River Delta	PU Jing-jiao, XU Hong-hui, GU Jun-qiang, <i>et al.</i> (835)
Dispersion and Analysis of Odor Pollution in Landfill Area Under the Enclosed Operation Condition	LU Peng, WU Shi-xing, DAI Zhi-feng, <i>et al.</i> (842)
Distribution Characteristics and Sea-Air Fluxes of Volatile Halocarbons in the East China Sea in Winter	HE Zhen, LU Xiao-lan, YANG Gui-peng (849)
Intra- and Inter-annual Variabilities of Particulate Organic Matter in the Mirs Bay from 2000 to 2010	LI Xu-lu, ZHOU Yi-pin, XIA Hua-yong (857)
Phytoplankton Assemblages and Their Relation to Environmental Factors by Multivariate Statistic Analysis in Bohai Bay	ZHOU Ran, PENG Shi-tao, QIN Xue-bo, <i>et al.</i> (864)
Characteristics and Evolution of Hydrochemical Compositions of Freshwater Lake in Tibetan Plateau	WANG Peng, SHANG Ying-nan, SHEN Li-cheng, <i>et al.</i> (874)
Estimation of Nonpoint Source Pollutant Loads and Optimization of the Best Management Practices (BMPs) in the Zhangweinan River Basin	XU Hua-shan, XU Zong-xue, LIU Pin (882)
An Object-Oriented Intelligent Engineering Design Approach for Lake Pollution Control	ZOU Rui, ZHOU Jing, LIU Yong, <i>et al.</i> (892)
Contribution of Plant Litters to Sediments Organic Matter in Jiulong River Estuary Wetland	LUO Zhuang-xi, QIU Zhao-zheng, WANG Zhen-hong, <i>et al.</i> (900)
Application of Tiered Approach to Assess the Impact of Backfilling Remediated Soil on Groundwater	ZHONG Mao-sheng, JIANG Lin, YAO Jue-jun, <i>et al.</i> (907)
Removal of Nitrate from Groundwater Using Permeable Reactive Barrier	LI Xiu-li, YANG Jun-jun, LU Xiao-xia, <i>et al.</i> (914)
Research on Pollution Load of Sediments in Storm Sewer in Beijing District	LI Hai-yan, XU Bo-ping, XU Shang-ling, <i>et al.</i> (919)
Occurrence and Risk Assessment of Five Selected PPCPs in Municipal Wastewater Treatment Plant and the Receiving Water	WEN Zhi-hao, DUAN Yan-ping, MENG Xiang-zhou, <i>et al.</i> (927)
Microbial Risk Assessment of Urban Water Bodies for Aesthetical and Recreational Uses	SUN Fu, SHA Jing, ZHANG Yi-fan, <i>et al.</i> (933)
Study on Removal of Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate by Using of Small-Scale Biological Aerated Filter	LI Wei, ZHAO Jing, YU Jian, <i>et al.</i> (943)
Mechanism of Membrane Fouling and Filtration Characteristics in a Membrane Bioreactor for Industrial Wastewater Treatment	FAN Ju-hong, YU Su-lin, ZHANG Pei-shuai, <i>et al.</i> (950)
Enhanced Electro-Chemical Oxidation of Acid Red 3R Solution with Phosphotungstic Acid Supported on γ -Al ₂ O ₃	YUE Lin, WANG Kai-hong, GUO Jian-bo, <i>et al.</i> (955)
Degradation Kinetics of Activated Carbon Catalyzed Persulfate Oxidation Orange G	YANG Mei-mei, ZHOU Shao-qi, LIU Dan, <i>et al.</i> (962)
Study on the Start-up of the Anaerobic Baffled Reactor for Treating Alkali-dewighting and Dyeing-printing Wastewater	YANG Bo, ZHONG Qi-jun, LI Fang, <i>et al.</i> (968)
Study on the Pollutants Removal Performance Along the Advanced Treatment in Tannery Wastewater by O ₃ -BAF	YU Bin, LIU Rui, CHENG Jia-di, <i>et al.</i> (974)
Effect of Pilot UASB-SFSBR-MAP Process for the Large Scale Swine Wastewater Treatment	WANG Liang, CHEN Chong-jun, CHEN Ying-xu, <i>et al.</i> (979)
Cultivation of Aerobic Granular Sludge with Municipal Wastewater and Studies on Its Characteristics Under the Continuous Flow	NIU Shu, DUAN Bai-chuan, ZHANG Zuo-li, <i>et al.</i> (986)
Kinetic Model of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Mixed Acetic and Propionic Acids as Carbon Sources (I) : Model Constitution	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (993)
Kinetic Model of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Mixed Acetic and Propionic Acids as Carbon Sources (II) : Process Simulation	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (998)
Kinetic Model of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Mixed Acetic and Propionic Acids as Carbon Sources (III) : Model Application	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (1004)
Comparative Study on Water-air CO ₂ , CH ₄ Flux in Two Tributaries in the Three Gorges Reservoir, China	LI Zhe, BAI Lei, GUO Jin-song, <i>et al.</i> (1008)
Factors Influencing the Spatial Variability in Soil Respiration Under Different Land Use Regimes	CHEN Shu-tao, LIU Qiao-hui, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1017)
Differences in Soil Respiration Between Cropland and Grassland Ecosystems and Factors Influencing Soil Respiration on the Loess Plateau	ZHOU Xiao-gang, ZHANG Yan-jun, NAN Ya-fang, <i>et al.</i> (1026)
Application and Benefit Evaluation of Tiered Health Risk Assessment Approach on Site Contaminated by Benzene	JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, LIANG Jin, <i>et al.</i> (1034)
History of Heavy Metal Pollution from Tidal Flat in Haizhou Bay	ZHANG Rui, ZHANG Fan, LIU Fu-cheng, <i>et al.</i> (1044)
Accumulation, Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Surface Sediment of Caohai Plateau Wetland, Guizhou Province	ZHANG Qing-hai, LIN Chang-hu, TAN Hong, <i>et al.</i> (1055)
Assessment and Correlation Analysis of Heavy Metals Pollution in Soil of Dajinshan Island	CHENG Fang, CHENG Jin-ping, SANG Heng-chun, <i>et al.</i> (1062)
Fraction Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Stream Sediments from a Typical Nonferrous Metals Mining City	LI Ru-zhong, JIANG Yan-min, PAN Cheng-rong, <i>et al.</i> (1067)
Contamination and Health Risk for Heavy Metals via Consumption of Vegetables Grown in Fragmentary Vegetable Plots from a Typical Nonferrous Metals Mine City	LI Ru-zhong, PAN Cheng-rong, XU Jing-jing, <i>et al.</i> (1076)
Correlativity Study of the Distribution of Soil Magnetic Susceptibility and the Heavy Metal Contents in Xi'an City	CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei, YANG Guang (1086)
Distribution Characteristics and Environmental Significance of Heavy Metals in Soil Particle Size Fractions from Tropical Forests in China	GONG Cang, XU Dian-dou, CHENG Hang-xin, <i>et al.</i> (1094)
Study on Phosphorus Adsorption Characteristic of Sediments in an Ecological Ditch	ZHANG Shu-nan, JIA Zhao-yue, XIAO Run-lin, <i>et al.</i> (1101)
Fractions and Adsorption Characteristics of Phosphorus on Sediments and Soils in Water Level Fluctuating Zone of the Pengxi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir	SUN Wen-bin, DU Bin, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (1107)
Sorption Behavior of Triton X-100 on Loess and Affecting Factors	ZHONG Jin-kui, ZHAO Bao-wei, ZHU Kun, <i>et al.</i> (1114)
Residual Levels in Air, Soil and Soil-Air Exchange of Organochlorine Pesticides in Hami Region of Xinjiang and Its Potential Ecological Risk	MA Zi-long, MAO Xiao-xuan, DING Zhong-yuan, <i>et al.</i> (1120)
Levels and Sources of Decabromodiphenyl Ether and Dechlorane Plus in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China	HE Chang, JIN Jun, MA Zhao-hui, <i>et al.</i> (1129)
Vertical Distribution of PBDEs and DL-PCBs in Sediments of Taihu Lake	MA Zhao-hui, JIN Jun, QI Xue-kui, <i>et al.</i> (1136)
Characteristics of Organic Pollutants in the Sediments from a Typical Electronics Industrial Zone	LIU Jin, DENG Dai-yong, XU Mei-ying, <i>et al.</i> (1142)
Emission Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Exhaust Particles from a Diesel Car	TAN Pi-qiang, ZHOU Zhou, HU Zhi-yuan, <i>et al.</i> (1150)
Characterization of PAHs in Fly Ashes from Coke Production	MU Ling, PENG Lin, LIU Xiao-feng, <i>et al.</i> (1156)
Comparison of PAHs Distribution in Stabilized Sludge by Sludge Drying Bed and Reed Bed	CUI Yu-bo, SUN Hong-jie, RAN Chun-qiu, <i>et al.</i> (1161)
Effects of Adsorbents on Partitioning and Fixation of Heavy Metals in the Incineration Process of Sewage Sludge	LIU Jing-yong, SUN Shui-yu, CHEN Tao (1166)
Environmental Toxicity of Waste Foundry Sand	ZHANG Hai-feng, WANG Yu-jue, WANG Jin-lin, <i>et al.</i> (1174)
Construction and Properties of a Microbial Whole-cell Sensor CB10 for the Bioavailability Detection of Cr ⁶⁺	HOU Qi-hui, MA An-zhou, ZHUANG Xu-liang, <i>et al.</i> (1181)
Structure and Dynamics of Microbial Community in the Denitrifying Sulfide Removal Process	YU Hao, WANG Ai-jie, CHEN Chuan (1190)
Effects of Physico-chemical Parameters on the Abundance of the Denitrification-associated Genes <i>nirK</i> , <i>nirS</i> and <i>nosZ</i> During Agricultural Waste Composting	HU Chun-xiao, CHEN Yao-ning, ZHANG Jia-chao, <i>et al.</i> (1196)
Impact of PAHs on the Expression of PRDX in Earthworm (<i>Eisenia fetida</i>)	LIN Kang-li, ZHENG Sen-lin, SONG Yu-fang, <i>et al.</i> (1204)
Preparation of OMC-Au/L-Lysine/Au Modified Glassy Carbon Electrode and the Study on Its Detection Response to Hydroquinone and Catechol	ZHOU Yao-yu, TANG Lin, LI Zhen, <i>et al.</i> (1211)
Risk Communication in Construction of New Nuclear Power Plant	HE Gui-zhen, LÜ Yong-long (1218)

《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)

2013年3月15日 34卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 3 Mar. 15, 2013

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

国内外公开发行人