

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第8期

Vol.35 No.8

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

2012年春季京津冀地区一次沙尘暴天气过程中颗粒物的污染特征分析	刘庆阳, 刘艳菊, 赵强, 张婷婷, 张美根, 王存美 (2843)
杭州灰霾天气超细颗粒浓度分布特征	陈秋方, 孙在, 谢小芳 (2851)
气象因素对广州市大气中二噁英污染特征的影响	杜国勇, 苏原, 任明忠, 张素坤, 青宪 (2857)
龙凤山本底站大气 CO ₂ 数据筛分及浓度特征研究	栾天, 周凌晔, 方双喜, 姚波, 王红阳, 刘钊 (2864)
区域传输对华东森林及高山背景点位大气污染物浓度的影响	苏彬彬, 许榕洋, 张若宇, 纪贤鑫 (2871)
天津市夏季蜂窝状溶蚀器涂层溶液浓度确定的实验研究	张诗建, 姬亚芹, 张雷波, 赵雪艳, 朱振宇, 杨文 (2878)
铅锌冶炼厂不同工艺铅元素粒径分布特征	梁俊宁, 李文慧, 葛毅, 陈洁, 宋丽娜, 刘杰 (2883)
KI 改性黏土脱除烟气中单质汞的研究	沈伯雄, 陈建宏, 蔡记, 何川, 李卓 (2890)
污泥直接干化产生的恶臭及挥发性有机物特征研究	陈文和, 邓明佳, 罗辉, 张婧赢, 丁文杰, 刘俊新, 李琳 (2897)
基于风险管理的区域(流域)地下水污染预警方法研究	白利平, 王业耀, 郭永丽, 周友亚, 刘俐, 颜增光, 李发生 (2903)
1980~2010年浙江某典型河流硝态氮通量对净人类活动氮输入的动态响应	张柏发, 陈丁江 (2911)
南京仙林新市区土地利用结构与格局对湿地水环境氮、磷影响研究	蔡春晓, 刘红玉, 李玉凤, 王聪, 侯明行 (2920)
三江平原典型沼泽湿地养分累积与沉积特征	李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 石福臣, Sasa Kaichiro (2928)
岩溶地下河流域表层土壤多环芳烃污染特征及来源分析	蓝家程, 孙玉川, 师阳, 徐昕, 袁道先, 胡宁 (2937)
亚热带典型岩溶区地表溪流水文地球化学昼夜变化及其影响因素研究	张陶, 蒲俊兵, 袁道先, 章程, 何师意, 于爽, 刘文, 莫雪, 周建超, 杨会, 唐伟 (2944)
藏南干旱区湖泊及地热水体氧同位素研究	肖可, 沈立成, 王鹏 (2952)
广西五里峡水库夏季溶解无机碳行为的初步研究	刘文, 蒲俊兵, 于爽, 章程, 区绎如, 袁道先, 杨会, 唐伟 (2959)
铜陵相思河流域重金属分布特征研究	陈莉薇, 徐晓春, 王军, 陈芳 (2967)
不同压力作用下太湖蓝藻气囊体积分数及上浮特性研究	王巍, 丛海兵, 徐亚军, 陈雯婧, 徐思涛, 吴军, 蒋新跃 (2974)
酸性条件下Ti(IV)催化 O ₃ /H ₂ O ₂ 降解邻苯二甲酸二甲酯	高燕, 沈佟栋, 陈尧, 周慧华, 童少平 (2980)
无机离子与胡敏酸对零价铁去除水中Pb(II)、Hg(II)的影响	施秋伶, 周欣, 张进忠, 邱昕凯 (2985)
羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究	方巧, 林建伟, 詹艳艳, 杨孟娟, 郑雯婧 (2992)
不锈钢 201、304 和 316L 在模拟污水管道反应器中的腐蚀	鲍国栋, 左剑恶, 王雅娟, 千里里 (3002)
微滤过程中腐殖酸与膜表面黏附特性的试验研究	王磊, 王磊, 黄丹曦, 王旭东 (3007)
不同类型 LDHs 对垂直流人工湿地无烟煤基质的覆膜改性及其脱氮效果研究	张翔凌, 郭露, 陈俊杰, 刘小婷, 徐璐, 陈巧珍, 王晓晓 (3012)
SPG 膜曝气-基因工程菌生物膜反应器处理阿特拉津废水研究	刘春, 龚鹏飞, 肖太民, 张明, 年永嘉, 杨景亮, 张晶 (3018)
SPG 膜微气泡曝气生物膜反应器运行性能影响因素研究	张磊, 张明, 刘春, 张静, 刘俊良 (3024)
曝气膜生物反应器运行过程中污泥活性特征变化及其对膜污染的影响	陈烜, 汤兵, 张姿, 宾丽英, 黄绍松, 付丰连, 邱兵 (3031)
限量曝气进水时间对硝化颗粒污泥的影响特性研究	刘文如, 阴芳芳, 王建芳, 沈耀良 (3038)
UASBB 厌氧氨氧化反应器处理污泥脱水液的影响因素研究	李亚峰, 马晨曦, 张驰 (3044)
开封周边地区地表灰尘中汞背景值及其应用	陈彦芳, 马建华, 董运武, 刘德新, 陈星 (3052)
北京市幼儿园地面尘中有毒金属浓度及其健康风险	段恒轶, 吴亚涛, 王珏, 刘兆荣 (3060)
珠三角电子垃圾和城市地区家庭灰尘中多氯联苯的来源及暴露风险	朱智成, 陈社军, 丁南, 王璟, 罗孝俊, 麦碧娴 (3066)
温带典型草原土壤总有机碳及溶解性有机碳对模拟氮沉降的响应	齐玉春, 彭琴, 董云社, 肖胜生, 孙良杰, 刘欣超, 何亚婷, 贾军强, 曹丛丛 (3073)
不同肥料种类对稻田红壤碳氮淋失的影响	刘希玉, 邹敬东, 徐丽丽, 张心昱, 杨风亭, 戴晓琴, 王忠强, 孙晓敏 (3083)
低分子有机酸对土壤中 Cu 化学形态的影响	黄国勇, 付庆灵, 朱俊, 万田英, 胡红青 (3091)
EDTA 与柠檬酸复配洗涤修复多重金属污染土壤效果研究	尹雪, 陈家军, 蔡文敏 (3096)
不同生态系统土壤生化特征及其与土壤呼吸和 N ₂ O 排放的关系	陈玲, 范会, 蒋静艳 (3102)
黄河口不同恢复阶段湿地土壤 N ₂ O 产生的不同过程及贡献	孙文广, 孙志高, 甘卓亭, 孙万龙, 王伟 (3110)
猪粪化肥配施对双季稻田 CH ₄ 和 N ₂ O 排放及其全球增温潜势的影响	王聪, 沈健林, 郑亮, 刘杰云, 秦红灵, 李勇, 吴金水 (3120)
我国北方两地区环境臭氧浓度对矮菜豆生长的影响	袁相洋, 张巍巍, 孙敬松, 胡恩柱, 张玉龙, 张红星, 田媛, 冯兆忠 (3128)
丛枝菌根影响纳米 ZnO 对玉米的生物效应	王卫中, 王发园, 李帅, 刘雪琴 (3135)
丛枝菌根对翅荚木生长及吸收累积重金属的影响	李霞, 彭霞薇, 伍松林, 李志茹, 冯红梅, 江泽平 (3142)
含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响	雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 胡立琼, 周航, 龙水波 (3149)
重金属铬(VI)的生态毒性及其土壤环境基准	王晓南, 刘征涛, 王婉华, 张聪, 陈丽红 (3155)
维生素 B ₁₂ 对脱氮功能蓝藻降解 2,4,4'-三氯联苯的促进作用研究	刘嘉裕, 肖文丰, 鲁莉萍, 张杭君 (3162)
己烯雌酚降解菌株沙雷氏菌的分离鉴定及其降解特性	徐冉芳, 孙敏霞, 刘娟, 汪泓, 李欣, 朱雪竹, 凌婉婷 (3169)
多溴联苯醚在市場鲫鱼体内分布和食鱼暴露量	王俊霞, 王春艳, 刘莉莉, 周啸宇, 刘洋成, 林匡飞 (3175)
稀有鮐鲫 HMGR 基因全长克隆及雌鱼经五氯酚暴露基因表达的分析	邓川, 毛思予, 熊力, 张晓峰, 李伟, 高香, 刘秋萍, 陈韵, 刘堰 (3183)
藻细胞和高岭土的存在对病毒 MS2 存活的影响	何强, 吴庆庆, 马红芳, 周真明, 苑宝玲 (3192)
多胺功能化介孔炭对 Pb(II) 的吸附动力学与机制	李坤权, 王艳锦, 杨美蓉, 朱志强, 郑正 (3198)
生物活性炭投加量对垃圾渗滤液处理效果的影响	崔延瑞, 郭焱, 吴青, 马罗丹, 孙剑辉, 崔凤灵 (3206)
经济结构调整的污染减排效应: 以 COD 减排为例	李名升, 周磊, 陈远航, 李茜, 张建辉 (3212)
中国铅流改变原因分析	马兰, 毛建素 (3219)
放牧阉牦牛提前出栏甲烷排放强度减排潜力探讨	汪诗平, Andreas Wilkes, 汪亚运, 白玲 (3225)
中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展	徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 孙晓敏, 温学发 (3230)
《环境科学》征稿简则 (2936) 《环境科学》征订启事 (3051) 信息 (2882, 2927, 3059, 3218)	

无机离子与胡敏酸对零价铁去除水中Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)的影响

施秋伶¹, 周欣¹, 张进忠^{1,2*}, 邱昕凯¹

(1. 西南大学资源环境学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715; 2. 重庆市农业资源与环境重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 研究了 Ca^{2+} 、 Cl^- 和胡敏酸(HA)对零价铁(ZVI)去除水中Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ)的影响及其动力学特征, 应用 X-射线衍射分析(XRD)初步探讨了 ZVI 对 Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ) 的去除机制. 结果表明, ZVI 主要通过吸附-共沉淀作用去除水中的 Pb(Ⅱ), 氧化还原作用去除 Hg(Ⅱ). 随着 Ca^{2+} 浓度的增加, Hg(Ⅱ) 和 Pb(Ⅱ) 的去除率分别呈逐渐升高和轻微下降的趋势; 增加 Cl^- 浓度有利于 Hg(Ⅱ) 的去除, 但 Pb(Ⅱ) 去除率增加不明显; Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ) 去除率随 HA 浓度的增加分别呈缓慢升高和缓慢下降的趋势. 当 Cl^- 、 Ca^{2+} 和 HA 共存时, Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ) 的去除率分别达到 99.71% 和 97.95%. 在 Cl^- 、 Ca^{2+} 、HA 单独存在和共存时, ZVI 去除 Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ) 的过程均符合准一级反应动力学特征; Pb(Ⅱ) 的去除速率常数以 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 单独存在时最大 (0.0240 min^{-1}), 而 Hg(Ⅱ) 以 $0.80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ca^{2+} 单独存在时最大 (0.0169 min^{-1}).

关键词: 零价铁; 铅离子; 汞离子; 无机离子; 胡敏酸

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)08-2985-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.08.021

Influence of Inorganic Ions and Humic Acid on the Removal of Pb(Ⅱ) and Hg(Ⅱ) in Water by Zero-Valent Iron

SHI Qiu-ling¹, ZHOU Xin¹, ZHANG Jin-zhong^{1,2}, QIU Xin-kai¹

(1. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: The effects of Ca^{2+} , Cl^- and humic acid (HA) on the removal rates of Pb(Ⅱ) and Hg(Ⅱ) in water by zero-valent (ZVI) and the kinetic characteristics were studied, and the removal mechanism of Pb(Ⅱ) and Hg(Ⅱ) by ZVI were preliminarily investigated using X-ray diffraction (XRD). The results indicated that the removal mechanism of Pb(Ⅱ) might mainly be attributed to the adsorption and co-precipitation of ZVI, while that of Hg(Ⅱ) might mainly be attributed to the oxidation-reduction of ZVI. With the increase of Ca^{2+} concentration, the removal rates of Hg(Ⅱ) and Pb(Ⅱ) showed the trends of gradual increase and slight decrease, respectively. The Hg(Ⅱ) removal increased with increasing Cl^- concentration, whereas no obvious increase in Pb(Ⅱ) removal was observed. The removal rates of Hg(Ⅱ) and Pb(Ⅱ) showed the trends of slow increase and slow decrease with increasing HA concentration, respectively. When Ca^{2+} , Cl^- and HA coexisted, the removal rates of Hg(Ⅱ) and Pb(Ⅱ) reached 99.71% and 97.95%, respectively. The removal processes of Pb(Ⅱ) and Hg(Ⅱ) could be described by pseudo first-order reaction kinetic equations when Ca^{2+} , Cl^- and HA existed alone and in combination. The removal rate constant of Pb(Ⅱ) was the maximum (0.0240 min^{-1}) when $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA existed alone, whereas that of Hg(Ⅱ) was the maximum (0.0169 min^{-1}) when $0.80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ca^{2+} existed alone.

Key words: zero-valent iron; lead ion; mercury ion; inorganic ions; humic acid

铅、汞是电镀、冶金、采矿、化工、电解和印刷等工业生产中的重要原料,因此得到广泛应用. 与此同时,大量的含铅、汞废水排入环境,成为地表水和地下水中常见的有毒污染物. 2009~2012 年我国年均排放废水总量约 637.75 亿 t,其中工业废水约占排放总量的 36.24%,工业废水中 Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ) 年均排放量分别达到 142.725 t 和 1.185 t^[1]. 进入环境中的 Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ) 不能被微生物降解,可通过食物链进入人体,危害人体的神经系统、造血系统、内分泌系统和免疫系统,发展废水

中 Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ) 的处理技术引起了国内外的广泛关注. 目前,水中 Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ) 的处理方法主要有化学沉淀法、吸附法、离子交换法、电解法、生物法和膜分离法^[2],这些方法存在处理成本高、操作繁琐、去除率较低或易造成二次污染等问题,迫切需要发展对水中 Pb(Ⅱ)、Hg(Ⅱ) 新的处理

收稿日期: 2014-01-17; 修订日期: 2014-03-26

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2012AA101405)

作者简介: 施秋伶(1990~),女,硕士研究生,主要研究方向为污染控制化学, E-mail: shiqiuling@foxmail.com

* 通讯联系人, E-mail: jzhzhang@swu.edu.cn

技术.

自 20 世纪 90 年代铁屑被用于污染地下水修复^[3]以来,零价铁(ZVI)以其价格低廉、还原能力强、反应速度快和环境友好等独特性能,被逐渐应用于卤代烃、硝酸盐和重金属的去除.目前,ZVI 用于去除 Pb(II)、Hg(II)的研究主要集中在去除效果及其机制等方面^[4~8],而天然水中普遍存在的 Cl^- 、 Ca^{2+} 和胡敏酸(HA)会影响 ZVI 对重金属的去除效果.据报道, Ca^{2+} 能促进 ZVI 去除 As(III) 和 As(V),但 HA 具有抑制作用; Cl^- 能促进 ZVI 去除 As(III),但对 As(V) 的去除影响不明显^[9];HA 与 Ca^{2+} 共存时,可明显降低 ZVI 对 Cr(VI) 的去除率^[10].但是,这些物质对 ZVI 去除 Pb(II)、Hg(II) 的影响尚不清楚,且少见报道.为此,本研究分别考察 Cl^- 、 Ca^{2+} 、HA 及其共存时对 ZVI 去除水中 Pb(II)、Hg(II) 的影响,分析去除过程的动力学特征,以期为发展水中 Pb(II)、Hg(II) 的新的处理技术提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 主要试剂

还原铁粉(ZVI,纯度 $\geq 98\%$):分析纯,粒径 0.15~0.2 mm,天津市科密欧化学试剂有限公司.铁粉经稀 H_2SO_4 和丙酮处理,再用去离子水反复冲洗,冷冻干燥,封装在充满惰性气体的石英玻璃管中备用.

含 Pb(II) 的模拟废水:称取 1.60 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 溶液,完全溶解后转移到 1 000 mL 容量瓶,用去离子水定容、混匀,得到浓度为 $1 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 贮备液.其它浓度的含 Pb(II) 废水在使用前由贮备液稀释而成.含 Hg(II) 模拟废水($1 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的配制、供试 HA 的基本性质与贮备液($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的配制参见文献[11].

Ca^{2+} 贮备液:称取 18.89 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 于 250 mL 烧杯中,完全溶解后转移到 1 000 mL 容量瓶,用去离子水定容、混匀,得到浓度为 $80 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 贮备液.其它浓度的 Ca^{2+} 溶液在使用前由贮备液稀释而成.

Cl^- 贮备液:称取 17.55 g NaCl 于 250 mL 烧杯中,完全溶解后转移到 1 000 mL 容量瓶,用去离子水定容、混匀,得到浓度为 $0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 贮备液.其它浓度的 Cl^- 溶液在使用前由贮备液稀释而成.

1.2 主要仪器

酸度计:pHS-4C⁺型,成都市方舟科技有限公

司;恒温培养振荡箱:ZHWY-211B 型,上海智诚分析仪器制造有限公司;真空冷冻干燥器:FD-1PF 型,北京德天佑科技发展有限公司;原子吸收分光光度计:TAS-990 型,北京普析通用仪器有限责任公司;冷蒸气原子荧光测汞仪:F732-V 型,精度为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,上海现科仪器有限公司;X-射线衍射分析仪(XRD):XD-3 型,北京普析通用仪器有限责任公司.

1.3 实验步骤

1.3.1 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 HA 对 ZVI 去除 Pb(II)、Hg(II) 的影响

在 100 mL 离心管中加入浓度为 $8.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含 Pb(II) 废水 30 mL,调 pH 至 5.0,加入 0.05 g ZVI,再分别加入浓度为 0、0.25、0.50 和 $0.80 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca^{2+} 溶液,置于 25°C 恒温振荡箱,以 $220 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 480 min,在 $4 500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心分离 5 min,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,测定滤液中 Pb(II) 的浓度,考察 Ca^{2+} 浓度对 Pb(II) 去除率的影响.另取含 Pb(II) 废水,加入 $0.80 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca^{2+} 溶液和 0.05 g ZVI,分别在不同时间取样测定,考察 Ca^{2+} 存在时 ZVI 去除水中 Pb(II) 的动力学特征.上述操作旨在研究 Ca^{2+} 对 ZVI 去除浓度为 $0.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Hg(II) 的影响及其动力学特征.

按照上述步骤,在 Cl^- 浓度为 0、0.01、0.02 和 $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,HA 浓度为 0、1.5、3 和 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,分别考察 Cl^- 、HA 对 ZVI 去除 Pb(II)、Hg(II) 的影响;研究 Cl^- 、HA 浓度分别为 $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cl^- 、HA 对 ZVI 去除 Pb(II)、Hg(II) 的动力学特征.

1.3.2 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 HA 共存对 ZVI 去除 Pb(II)、Hg(II) 的影响

按照 1.3.1 节的操作步骤,在浓度为 $8.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含 Pb(II) 废水中加入 $0.80 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca^{2+} 、 $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- 、 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 溶液和 0.05 g ZVI,考察 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 HA 共存对 Pb(II) 去除率的影响及其动力学特征.同时考察 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 HA 共存对 ZVI 去除浓度为 $0.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Hg(II) 的影响及其动力学特征.

1.3.3 Pb(II)、Hg(II) 的测定方法

用火焰原子吸收分光光度法测定水样中的 Pb(II) 浓度,冷蒸气原子荧光光谱法测定 Hg(II) 浓度.

1.3.4 ZVI 与 Pb(II)、Hg(II) 的作用机制

用 XRD 表征 ZVI 在处理水中 Pb(II)、Hg(II) 前

后的成分变化,初步探讨 ZVI 与 Pb(II)、Hg(II) 的作用机制. 其中,处理重金属 480 min 后的 ZVI 样品经离心分离、过滤、去离子水洗涤和冷冻干燥获得.

2 结果与讨论

2.1 ZVI 与 Pb(II)、Hg(II) 的作用机制

一些研究认为,ZVI 去除水中重金属主要有氧

化还原作用和吸附-共沉淀作用两种机制^[11~14]. Pb(II) 和 Hg(II) 的氧化还原电位 (E_h^0) 分别为 -0.126 V 和 0.86 V, 均高于 ZVI 的 E_h^0 (-0.44 V), 从理论上说 ZVI 能将 Pb(II) 和 Hg(II) 分别还原成单质 Pb 和 Hg, 对 Hg(II) 的还原能力明显强于 Pb(II). 图 1 为 ZVI 在处理水中 Pb(II)、Hg(II) 前后的 XRD 图.

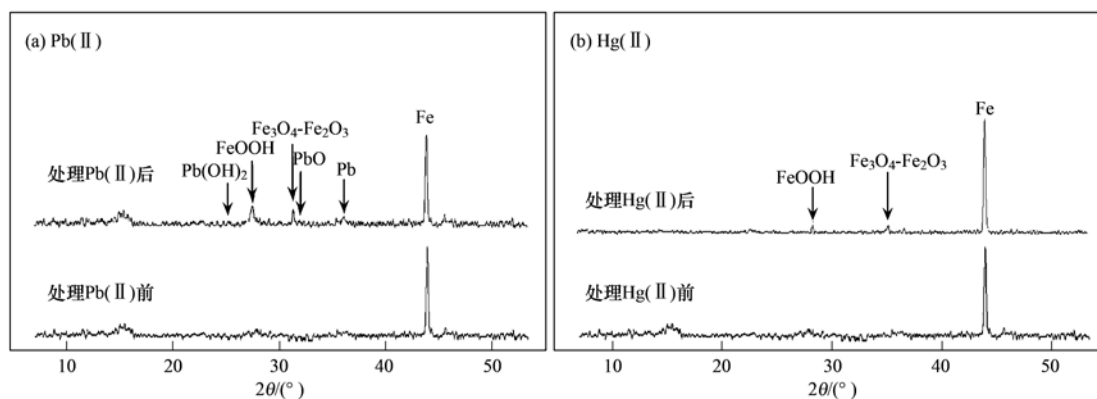


图 1 处理 Pb(II)、Hg(II) 前后 ZVI 的 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffractograms of ZVI before and after Pb(II) and Hg(II) treatment

从图 1(a) 中明显观察到 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (磁铁矿、赤铁矿混合物) 和 FeOOH (针铁矿) 的衍射波峰, 为 ZVI 表面钝化层的主要物质^[11, 15], 同时观察到 PbO 和 Pb(OH)_2 的衍射波峰, 说明 Pb(II) 主要被 ZVI 表面的铁氢氧化物吸附, 反应生成 PbO 和 Pb(OH)_2 难溶物; 观察到 Pb^0 的微弱衍射波峰, 说明 ZVI 对 Pb(II) 的还原作用非常微弱, 与 Xi 等^[7] 的研究结果比较一致. Xi 等^[7] 利用纳米零价铁 (nZVI) 还原 Pb(II), 也观察到 Pb^0 的微弱衍射波峰. 从图 1(b) 中观察到比图 1(a) 微弱的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 FeOOH 衍射波峰, 但未观察到 HgO 、 Hg(OH)_2 和 Hg^0 的衍射波峰, 说明吸附-共沉淀作用不是 Hg(II) 的主要去除机制. 另一方面, Hg(II) 的 E_h^0 远高于 ZVI, 更容易与 ZVI 发生氧化还原反应被转化为 Hg^0 , 未观察到 Hg^0 衍射波峰的原因可能是 Hg^0 不稳定, 在样品处理过程中被完全挥发. 因此, 在本研究条件下, ZVI 与 Pb(II)、Hg(II) 的主要作用机制分别为吸附-共沉淀和氧化还原.

2.2 Ca^{2+} 、 Cl^- 、HA 对 ZVI 去除 Pb(II)、Hg(II) 的影响

2.2.1 Ca^{2+} 的影响

图 2 表示 Ca^{2+} 对 ZVI 去除 Pb(II)、Hg(II) 的影响.

从中可知, 与无 Ca^{2+} 的处理比较, 当 Ca^{2+} 浓度

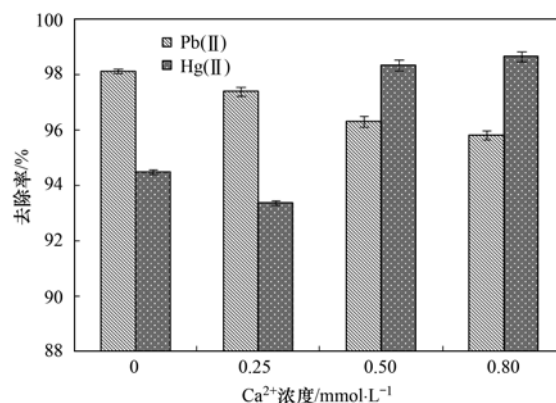


图 2 Ca^{2+} 浓度对 ZVI 去除 Pb(II)、Hg(II) 的影响

Fig. 2 Effect of Ca^{2+} concentration on the removal rates of Pb(II) and Hg(II)

从 $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 $0.80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Pb(II) 的去除率呈轻微下降趋势. 这是因为 ZVI 与 H_2O 反应生成的 OH^- 导致其表面带负电荷, 水中的 Ca^{2+} 更容易被吸附到 ZVI 表面^[12], 减弱了 ZVI 对 Pb(II) 的吸附, 从而降低 Pb(II) 的去除率. 但是, Ca^{2+} 对 ZVI 去除 Hg(II) 的影响与 Pb(II) 明显不同, 低浓度的 Ca^{2+} 对 ZVI 去除 Hg(II) 有轻微的抑制作用, 是由于 Ca^{2+} 与 Hg(II) 竞争 ZVI 表面的吸附位点所致; 随着 Ca^{2+} 浓度的增加, Hg(II) 去除率迅速升高, 这是因为 ZVI 表面吸附位点达到饱和后, 过剩的 Ca^{2+} 会进一步抵消铁氢氧化物表面的负电荷, 使得

铁氢氧化物凝聚,阻碍 Fe_3O_4 - Fe_2O_3 、 FeOOH 等主要钝化层物质的形成^[11],ZVI 的还原作用使得 $\text{Hg}(\text{II})$ 去除率迅速上升.

2.2.2 Cl^- 的影响

图 3 表示 Cl^- 对 ZVI 去除 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 的影响.

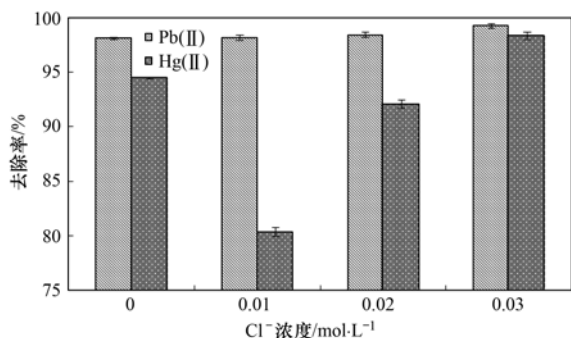


图 3 Cl^- 浓度对 ZVI 去除 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 的影响

Fig. 3 Effect of Cl^- concentration on the removal rates of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Hg}(\text{II})$

从中可知, Cl^- 对 ZVI 去除 $\text{Pb}(\text{II})$ 无明显影响,但对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除影响较大. 与无 Cl^- 的处理比较,低浓度的 Cl^- 会明显抑制 $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除;随着 Cl^- 浓度的升高, $\text{Hg}(\text{II})$ 去除率迅速增加. 这是因为当 Cl^- 浓度低于 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Hg^{2+} 与 Cl^- 形成的配合物 HgCl^+ 、 HgCl_2 具有较强的水溶性,降低了可被 ZVI 吸附的游离态 $\text{Hg}(\text{II})$ 的浓度;水中的 HgCl_2 还可被 ZVI 还原为 Hg_2Cl_2 沉淀,堆积在 ZVI 表面,阻碍 ZVI 与 $\text{Hg}(\text{II})$ 之间的电子传递,从而降低 $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除率. 当 Cl^- 浓度上升至 0.02 、 $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,会增加 ZVI 表面“孔蚀”的产生^[15],与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 结合形成 $\text{Fe}_4(\text{OH})_8\text{Cl}$ ^[16],孔隙内 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 水解产生的 H^+ 会进一步加剧 ZVI 的腐蚀,使氧化膜变得疏松,同时在 ZVI 表面产生新的活性位点,提高 $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除率. Tanboonchuy 等^[9]发现, Cl^- 能促进 nZVI 去除地下水中的 $\text{As}(\text{III})$,去除率随 Cl^- 浓度的增加而略有升高,与本研究结果基本一致. 比较 Cl^- 浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除率,发现 Cl^- 对 ZVI 去除 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 的影响差异较大,这取决于 Cl^- 与 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 的配位能力. $\text{Hg}(\text{II})$ 能与较低浓度的 Cl^- 配合; $\text{Pb}(\text{II})$ 必须与较高浓度的 Cl^- 配合,水中的 OH^- 还会与 Cl^- 竞争 $\text{Pb}(\text{II})$ 形成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀,使 Cl^- 对 ZVI 去除 $\text{Pb}(\text{II})$ 的影响较小.

2.2.3 HA 的影响

图 4 表示 HA 对 ZVI 去除 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 的

影响. 从中可知,与无 HA 的处理比较,当 HA 浓度为 $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除率略有下降;随着 HA 浓度的增加,去除率呈轻微上升趋势. 这可能是低浓度的 HA 与 $\text{Pb}(\text{II})$ 竞争 ZVI 表面的吸附位点^[17],导致 ZVI 表面被吸附的 $\text{Pb}(\text{II})$ 减少,降低了 $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除率;随着 HA 浓度的增加,HA 与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 形成稳定的 HA-Fe 配合物会吸附、絮凝水中的 $\text{Pb}(\text{II})$ ^[18],同时 HA 与 $\text{Pb}(\text{II})$ 形成难溶的螯合物,促进了 $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除.

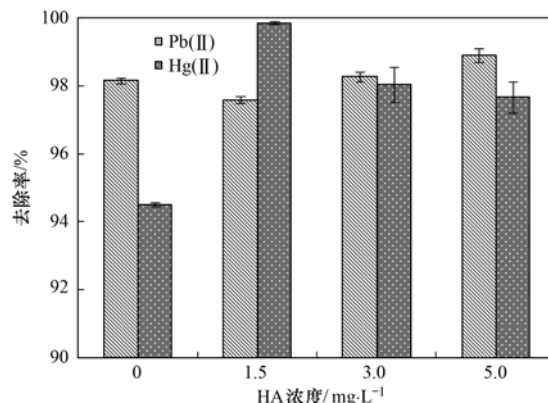


图 4 HA 浓度对 ZVI 去除 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 的影响

Fig. 4 Effect of HA concentration on the removal rates of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Hg}(\text{II})$

从图 4 还可以看出,HA 浓度对 ZVI 去除 $\text{Hg}(\text{II})$ 的影响十分显著,这是因为 HA 不仅是 $\text{Hg}(\text{II})$ 的螯合剂,还可作为 $\text{Hg}(\text{II})$ 的还原剂^[17]. 当 HA 浓度为 $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,ZVI 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除率达到最大 (99.83%);随着 HA 浓度的增加, $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除率逐渐下降. 这是因为当 HA 浓度较低时,HA 在 ZVI 还原 $\text{Hg}(\text{II})$ 过程中充当电子供体^[19],能提高 $\text{Hg}(\text{II})$ 的还原率;HA 还可将水中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ^[17, 20, 21],促进 $\text{Hg}(\text{II})$ 的还原. 但是,HA 与 $\text{Hg}(\text{II})$ 之间的氧化还原和配位螯合作用相互竞争^[22],随着 HA 浓度的升高,HA 与 $\text{Hg}(\text{II})$ 的配位螯合作用逐渐占主导,形成的难溶性 HA-Hg 配合物被铁氧化物和氢氧化物吸附,覆盖在 ZVI 表面,加强 ZVI 的钝化,阻碍电子的传递和氧化还原反应的进行^[23],降低了 $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除率.

2.2.4 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 HA 共存

图 5 表示 Cl^- 、 Ca^{2+} 、HA 共存对 ZVI 去除 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 的影响. 从中可知, Cl^- 、 Ca^{2+} 和 HA 共存时,ZVI 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的去除率 (97.95%) 明显高于对照 (94.50%), $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除率 (99.71%) 略有增加. 根据 2.2.1 ~ 2.2.3 节的结果,高浓度的 Ca^{2+} 分别促进和抑制 $\text{Hg}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 的去除,高浓

度的 Cl^- 、HA 均能促进 Pb(II) 、 Hg(II) 的去除. 当 Ca^{2+} 、HA 同时存在时, Ca^{2+} 也可与铁氢氧化物结合, 改变铁氢氧化物的表面性质, 促进铁氢氧化物聚集, 抵消 HA 表面的电荷, 减少静电斥力, 使其与相邻 HA 表面的官能团结合形成多元配合物, 促使 HA 结合更加紧密^[22]. 此时 HA 的聚集将增强它与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 结合, 形成链状结构而共沉淀水中的 Pb(II) , 提高 Pb(II) 的去除率.

2.3 Ca^{2+} 、 Cl^- 、HA 存在时 ZVI 去除 Pb(II) 、 Hg(II) 的动力学特征

目前, 大多采用准一级反应动力学方程描述 ZVI 去除重金属的动力学特征^[6, 16, 24, 25]. 本研究分别拟合 0 ~ 120 min、0 ~ 240 min 时去除 Pb(II) 、 Hg(II) 的实验数据, 获得如表 1 所示的结果.

表 1 ZVI 去除水中 Pb(II) 、 Hg(II) 的动力学特征¹⁾

Table 1 Kinetic characteristics of the removal of Pb(II) and Hg(II) in water

重金属离子	存在物质	一级动力学方程	k/min^{-1}	R^2
Pb(II)	/	$-\ln c = 0.008\,0t + 0.088\,9$	0.008 0	0.987 5
	Ca^{2+}	$-\ln c = 0.008\,8t + 0.394\,8$	0.008 8	0.976 8
	Cl^-	$-\ln c = 0.021\,8t - 0.065\,7$	0.021 8	0.996 0
	HA	$-\ln c = 0.024\,0t + 0.468\,5$	0.024 0	0.958 8
	Ca^{2+} 、 Cl^- 和 HA	$-\ln c = 0.020\,8t + 0.153\,0$	0.020 8	0.986 3
Hg(II)	/	$-\ln c = 0.0100t + 0.627\,1$	0.010 0	0.957 1
	Ca^{2+}	$-\ln c = 0.016\,9t + 0.022\,1$	0.016 9	0.997 4
	Cl^-	$-\ln c = 0.016\,2t + 0.339\,3$	0.016 2	0.982 4
	HA	$-\ln c = 0.015\,1t + 0.227\,1$	0.015 1	0.988 5
	Ca^{2+} 、 Cl^- 和 HA	$-\ln c = 0.013\,3t + 0.133\,5$	0.013 3	0.982 6

1) c 为水中重金属离子的残留浓度; t 为去除时间; k 为去除速率常数

2.3.1 Ca^{2+} 存在时

Ca^{2+} 存在时 ZVI 去除 Pb(II) 、 Hg(II) 的过程均符合准一级反应动力学方程, 去除速率常数分别为 $0.008\,8\,\text{min}^{-1}$ 和 $0.016\,9\,\text{min}^{-1}$, 与无 Ca^{2+} 的处理比较, Pb(II) 的去除速率无显著变化, 而 Hg(II) 则提高 0.69 倍. 加入 Ca^{2+} 能够提高 ZVI 对 Hg(II) 的去除速率, 进一步说明高浓度的 Ca^{2+} 促进了 Hg(II) 的去除. 比较发现, Hg(II) 的去除速率比 Pb(II) 约快 1 倍, 这是因为 Ca^{2+} 通过抑制 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeOOH 的形成而改变 ZVI 表面的吸附性能, 这些能够形成钝化层的物质能吸附-共沉淀 Pb(II) ^[6], 但抑制 Hg(II) 的去除^[11], 这是由 ZVI 与 Pb(II) 、 Hg(II) 的主要作用机制所决定.

2.3.2 Cl^- 存在时

Cl^- 存在时 ZVI 去除 Pb(II) 、 Hg(II) 的过程均符合准一级动力学方程, 速率常数分别为 $0.021\,8\,\text{min}^{-1}$ 和 $0.016\,2\,\text{min}^{-1}$; 当 Cl^- 浓度为 $0.03\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, ZVI 去除 Pb(II) 、 Hg(II) 的速率比无 Cl^- 的处

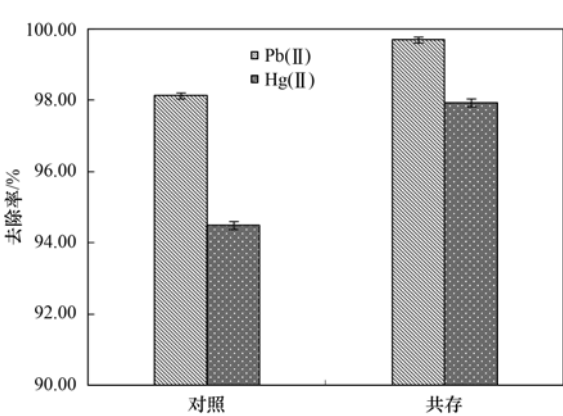


图 5 Ca^{2+} 、 Cl^- 和 HA 共存对 ZVI 去除 Pb(II) 、 Hg(II) 的影响

Fig. 5 Effect of Ca^{2+} , Cl^- and HA on the removal rates of Pb(II) and Hg(II)

理分别提高 1.73 和 0.62 倍, Pb(II) 的去除速率比 Hg(II) 约快 0.35 倍. 这是因为较高浓度的 Cl^- 能显著提高 ZVI 的腐蚀速率^[26], 抑制 ZVI 的钝化, 加快 Pb(II) 、 Hg(II) 的去除速率. Pb(II) 主要由 ZVI 吸附-共沉淀去除, 较高浓度的 Cl^- 能明显增加 ZVI 表面的“孔蚀”, 加快 Pb(II) 的吸附去除; 尽管较高浓度的 Cl^- 能增加 ZVI 表面的还原位点, 促进 Hg(II) 的还原, 但 Hg_2Cl_2 沉淀堆积在 ZVI 表面, 会降低 Hg(II) 的还原速率, 使得 Hg(II) 的去除速率低于 Pb(II) .

2.3.3 HA 存在时

HA 存在时 ZVI 去除 Pb(II) 、 Hg(II) 的过程均符合准一级动力学方程, 速率常数分别为 $0.024\,0\,\text{min}^{-1}$ 和 $0.015\,1\,\text{min}^{-1}$, 比无 HA 的处理分别提高 2 倍和 0.51 倍, 但 Pb(II) 的去除速率比 Hg(II) 高 0.59 倍. 这是因为在 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 体系中, HA 是否抑制或促进水中重金属的去除, 主要取决于 ZVI 与重金属的作用机制. 2.2.3 节的讨论发现, Hg(II) 的还

原随 HA 浓度的增加受到抑制,在 HA 浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,形成大量的 HA-Hg 配合物,会阻碍 ZVI 的还原作用; Pb(II) 主要通过 ZVI 的吸附-共沉淀去除, HA-Fe、HA-Pb 二元配合物的形成能够加快 Pb(II) 的去除,使得 Pb(II) 的去除速率高于 Hg(II)。

2.3.4 Ca^{2+} 、 Cl^{-} 和 HA 共存时

Cl^{-} 、 Ca^{2+} 、HA 共存时 ZVI 去除 Pb(II)、Hg(II) 的过程均符合准一级反应动力学方程, Pb(II) 的去除速率 (0.0208 min^{-1}) 比不加 Cl^{-} 、 Ca^{2+} 、HA 时提高 1.6 倍,但低于 Cl^{-} 、HA 单独存在时的去除速率;比 Ca^{2+} 单独存在时高 1.36 倍,进一步说明 Ca^{2+} 存在能抑制 ZVI 去除 Pb(II)。Hg(II) 的去除速率常数 (0.0133 min^{-1}) 比不加 Cl^{-} 、 Ca^{2+} 和 HA 时提高 0.33 倍,但低于 Cl^{-} 、 Ca^{2+} 、HA 单独存在时的去除速率。当 Cl^{-} 、 Ca^{2+} 和 HA 共存时,尽管 Pb(II)、Hg(II) 与 Ca-Fe-HA 配合物形成的多元复合物能吸附-共沉淀两种离子,但是该复合物会堆积在 ZVI 表面,影响 ZVI 的吸附和还原性能,使得 Pb(II)、Hg(II) 的去除速率比 Cl^{-} 、HA 单独存在时低,也使以氧化还原作用为主要去除机制的 Hg(II) 的速率低于 Pb(II)。

3 结论

(1) ZVI 与水中 Pb(II)、Hg(II) 的主要作用机制分别为吸附-共沉淀和氧化还原。

(2) 当 Cl^{-} 、 Ca^{2+} 、HA 单独存在时, ZVI 对 Pb(II)、Hg(II) 的去除过程均符合准一级反应动力学特征。 Ca^{2+} 单独存在时, Pb(II) 的去除速率无明显变化, Hg(II) 的去除速率提高 0.69 倍; Cl^{-} 单独存在时, Pb(II)、Hg(II) 的去除速率分别提高 1.73 倍和 0.62 倍; HA 单独存在时, Pb(II)、Hg(II) 的去除速率分别提高 2 倍和 0.51 倍。

(3) 当 Cl^{-} 、 Ca^{2+} 和 HA 共存时, Pb(II) 的去除率没有明显提高,但速率常数提高 1.6 倍; Hg(II) 的去除率明显提高,但速率常数仅提高了 0.33 倍。

参考文献:

- [1] 环境保护部. 2009~2012 年全国环境统计公报[R].
- [2] 汤洁, 王卓行, 徐新华. 铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(7): 2650-2657.
- [3] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron [J]. Ground Water, 1994, **32**(6): 958-967.
- [4] Huang P P, Ye Z F, Xie W M, *et al.* Rapid magnetic removal of aqueous heavy metals and their relevant mechanisms using nanoscale zero valent iron (nZVI) particles [J]. Water Research, 2013, **47**(12): 4050-4058.
- [5] Kim S A, Kamala-Kannan S, Lee K J, *et al.* Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite-nanoscale zero-valent iron composite [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **217**(1): 54-60.
- [6] Zhang X, Lin S, Lu X Q, *et al.* Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **163**(3): 243-248.
- [7] Xi Y F, Mallavarapu M, Naidu R. Reduction and adsorption of Pb^{2+} in aqueous solution by nano-zero-valent iron: A SEM, TEM and XPS study [J]. Materials Research Bulletin, 2010, **45**(10): 1361-1367.
- [8] Shi J L, Yi S N, He H L, *et al.* Preparation of nanoscale zero-valent iron supported on chelating resin with nitrogen donor atoms for simultaneous reduction of Pb^{2+} and NO_3^{-} [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **230**(8): 166-171.
- [9] Tanboonchuy V, Grisdanuraka N, Liao C H. Background species effect on aqueous arsenic removal by nano zero-valent iron using fractional factorial design [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **205-206**: 40-46.
- [10] Liu T Z, Lo I M C. Influences of humic acid on Cr(VI) removal by zero-valent iron from groundwater with various constituents: Implication for long-term PRB performance [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2011, **216**(1-4): 473-483.
- [11] 周欣, 张进忠, 邱昕凯, 等. 零价铁去除废水中的汞[J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4304-4310.
- [12] Yan W, Herzing A A, Kiely C J, *et al.* Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2010, **118**(3-4): 96-104.
- [13] 陈玉伟, 王建龙. 零价铁(ZVI)去除 Cu^{2+} 的特性及机制研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(11): 3353-3357.
- [14] O'Carroll D, Sleep B, Krol M, *et al.* Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation [J]. Advances in Water Resource, 2013, **51**(2): 104-122.
- [15] 于新, 豆小敏, 张艳素, 等. 反应条件对零价铁去除 As(III) 动力学的影响[J]. 环境化学, 2011, **30**(5): 1011-1017.
- [16] Comba S, Martin M, Marchisio D, *et al.* Reduction of nitrate and ammonium adsorption using microscale iron particles and zeolite [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2012, **223**(3): 1079-1089.
- [17] Gu B H, Bian Y R, Miller C L, *et al.* Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, **108**(23): 1479-1483.
- [18] Wang S B, Terdkiatburana T, Tad'e M O. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems [J]. Separation and Purification Technology, 2008, **62**(1): 64-70.
- [19] Wang T, Liu W, Xiong L, *et al.* Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb(II), Cd(II)

- and Cr(III) onto titanate nanotubes [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **215-216**: 366-374.
- [20] Mak M S H, Rao P H, Lo I M C. Zero-valent iron and iron oxide-coated sand as a combination for removal of co-present chromate and arsenate from groundwater with humic acid [J]. Environmental Pollution, 2011, **159**(2): 377-382.
- [21] Rangsvæk R, Jekel M R. Natural organic matter (NOM) in roof runoff and its impact on the Fe⁰ treatment system of dissolved metals [J]. Chemosphere, 2008, **71**(1): 18-29.
- [22] 江韬. 胡敏酸氧化还原特性及其对汞的非生物还原过程的影响研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012. 47-48.
- [23] Liang P, Li Y C, Zhang C, *et al.* Effects of salinity and humic acid on the sorption of Hg on Fe and Mn hydroxides [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **244-245**: 322-328.
- [24] Liu T Z, Rao P H, Lo I M C. Influences of humic acid, bicarbonate and calcium on Cr(VI) reductive removal by zero-valent iron [J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(10): 3407-3414.
- [25] Mitra P, Sarkar D, Chakrabarti S, *et al.* Reduction of hexavalent chromium with zero-valent iron: Batch kinetic studies and rate model [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **171**(1): 54-60.
- [26] Ruhl A S, Jekel M. Influence of hydronium, sulfate, chloride and other non-carbonate ions on hydrogen generation by anaerobic corrosion of granular cast iron [J]. Water Research, 2013, **47**(16): 6044-6051.

CONTENTS

Chemical Characteristics in Airborne Particulate Matter (PM ₁₀) During a High Pollution Spring Dust Storm Episode in Beijing, Tianjin and Zhangjiakou, China	LIU Qing-yang, LIU Yan-ju, ZHAO Qiang, <i>et al.</i> (2843)
Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles During Haze Weather in Hangzhou	CHEN Qiu-fang, SUN Zai, XIE Xiao-fang (2851)
Effect of Meteorological Factors on Characteristics of PCDD/F Pollution in Guangzhou	DU Guo-yong, SU Yuan, REN Ming-zhong, <i>et al.</i> (2857)
Atmospheric CO ₂ Data Filtering Method and Characteristics of the Molar Fractions at the Longfengshan WMO/GAW Regional Station in China	LUAN Tian, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (2864)
Influence of Atmospheric Transport on Air Pollutant Levels at a Mountain Background Site of East China	SU Bin-bin, XU Ju-yang, ZHANG Ruo-yu, <i>et al.</i> (2871)
Determining the Concentration of Coating Solution Attaching to Honeycomb Denuder in Summer in Tianjin	ZHANG Shi-jian, JI Ya-qin, ZHANG Lei-bo, <i>et al.</i> (2878)
Characterization of Lead Size Distributions with Different Process in Lead-Zinc Smelter	LIANG Jun-ning, LI Wen-hui, GE Yi, <i>et al.</i> (2883)
Effect of KI Modified Clay on Elemental Mercury Removal Efficiency	SHEN Bo-xiong, CHEN Jian-hong, CAI Ji, <i>et al.</i> (2890)
Characteristics of Odors and VOCs from Sludge Direct Drying Process	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (2897)
Research of Early-warning Method for Regional Groundwater Pollution Based on Risk Management	BAI Li-ping, WANG Ye-yao, GUO Yong-li, <i>et al.</i> (2903)
Dynamic Response of Riverine Nitrate Flux to Net Anthropogenic Nitrogen Inputs in A Typical River in Zhejiang Province over the 1980-2010 Period	ZHANG Bai-fa, CHEN Ding-jiang (2911)
Research on the Influence of Urban Land Use Structure and Pattern on Nitrogen, Phosphorus of Wetland Water Environment in Xianlin New Town of Nanjing	CAI Chun-xiao, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2920)
Profile Nutrient Distribution and Sedimentary Characteristics in Typical Marshes of Sanjiang Plain	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (2928)
Source and Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil in Karst Underground River Basin	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (2937)
Diel Variations of Hydrochemistry and Influencing Factors in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	ZHANG Tao, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2944)
Hydrogen and Oxygen Isotopes of Lake Water and Geothermal Spring Water in Arid Area of South Tibet	XIAO Ke, SHEN Li-cheng, WANG Peng (2952)
Preliminary Research on the Feature of Dissolved Inorganic Carbon in Wulixia Reservoir in Summer, Guangxi, China	LIU Wen, PU Jun-bing, YU Shi, <i>et al.</i> (2959)
Distribution of Heavy Metals in Xiangsi River Valley of Tongling, China	CHEN Li-wei, XU Xiao-chun, WANG Jun, <i>et al.</i> (2967)
Volume Fraction of Gas Vesicle and Floating Characteristics of Cyanobacteria in Taihu Lake Under Different Pressures	WANG Wei, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i> (2974)
Degradation of Dimethyl Phthalate by Ti(IV)-catalyzed O ₃ /H ₂ O ₂ Under Acidic Conditions	GAO Yan, SHEN Tong-dong, CHEN Yao, <i>et al.</i> (2980)
Influence of Inorganic Ions and Humic Acid on the Removal of Pb(II) and Hg(II) in Water by Zero-Valent Iron	SHI Qiu-ling, ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2985)
Synthesis of Hydroxyapatite/Magnetite/Zeolite Composite for Congo Red Removal from Aqueous Solution	FANG Qiao, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2992)
Corrosion of Stainless Steel 201, 304 and 316L in the Simulated Sewage Pipes Reactor	BAO Guo-dong, ZUO Jian-e, WANG Ya-jiao, <i>et al.</i> (3002)
Experimental Study of Adhesion Properties Between Membrane Surface and Humic Acid During Microfiltration	WANG Lei, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (3007)
Coating Modification of Anthracite Substrates in Vertical-flow Constructed Wetlands by LDHs Synthesized from Different Metal Compounds and the Nitrogen Removal Efficiencies	ZHANG Xiang-ling, GUO Lu, CHEN Jun-jie, <i>et al.</i> (3012)
Atrazine Wastewater Treatment in a SPC Membrane-Aerated Genetically Engineered Microorganism Biofilm Reactor	LIU Chun, GONG Peng-fei, XIAO Tai-min, <i>et al.</i> (3018)
Influencing Factors for Operational Performance of a Biofilm Reactor with Microbubble Aeration Using SPG Membrane	ZHANG Lei, ZHANG Ming, LIU Chun, <i>et al.</i> (3024)
Variations in the Active Characteristics of Sludge During the Operation of an Aerobic Membrane Bioreactor and Their Effects on Membrane Fouling	CHEN Xuan, TANG Bing, ZHANG Zi, <i>et al.</i> (3031)
Effects of Anaerobic Feeding Period on Nitrifying Granular	LIU Wen-ru, YIN Fang-fang, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3038)
Influencing Factors of Sludge Liquor Treatment in UASBB	LI Ya-feng, MA Chen-xi, ZHANG Chi (3044)
Background Values of As and Hg in Surface Dusts in the Vicinity of Kaifeng City and Their Application	CHEN Yan-fang, MA Jian-hua, DONG Yun-wu, <i>et al.</i> (3052)
Concentrations and Health Risks of Toxic Metals in Surface Dust in Kindergartens of Beijing	DUAN Heng-yi, WU Ya-tao, WANG Jue, <i>et al.</i> (3060)
Polychlorinated Biphenyls in House Dust at an E-waste Site and Urban Site in the Pearl River Delta, Southern China; Sources and Human Exposure and Health Risks	ZHU Zhi-cheng, CHEN She-jun, DING Nan, <i>et al.</i> (3066)
Responses of Soil Total Organic Carbon and Dissolved Organic Carbon to Simulated Nitrogen Deposition in Temperate Typical Steppe in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (3073)
Effects of Different Fertilizer Species on Carbon and Nitrogen Leaching in a Reddish Paddy Soil	LIU Xi-yu, ZOU Jing-dong, XU Li-li, <i>et al.</i> (3083)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Speciation of Exogenous Cu in an Acid Soil	HUANG Guo-yong, FU Qing-ling, ZHU Jun, <i>et al.</i> (3091)
Evaluation of Compounding EDTA and Citric Acid on Remediation of Heavy Metals Contaminated Soil	YIN Xue, CHEN Jia-jun, CAI Wen-min (3096)
Soil Biochemical Characteristics in Different Ecological Systems and Their Relationships with Soil Respiration and N ₂ O Emission	CHEN Ling, FAN Hui, JIANG Jing-yang (3102)
Contribution of Different Processes in Wetland Soil N ₂ O Production in Different Restoration Phases of the Yellow River Estuary, China	SUN Wen-guang, SUN Zhi-gao, GAN Zhuo-ting, <i>et al.</i> (3110)
Effects of Combined Applications of Pig Manure and Chemical Fertilizers on CH ₄ and N ₂ O Emissions and Their Global Warming Potentials in Paddy Fields with Double-Rice Cropping	WANG Cong, SHEN Jian-lin, ZHENG Liang, <i>et al.</i> (3120)
Influence of Ozone on Snap Bean Under Ambient Air in Two Sites of Northern China	YUAN Xiang-yang, ZHANG Wei-wei, SUN Jing-song, <i>et al.</i> (3128)
Arbuscular Mycorrhizal Symbiosis Influences the Biological Effects of Nano-ZnO on Maize	WANG Wei-zhong, WANG Fa-yuan, LI Shuai, <i>et al.</i> (3135)
Effect of Arbuscular Mycorrhizae on Growth, Heavy Metal Uptake and Accumulation of <i>Zenia insignis</i> Chun Seedlings	LI Xia, PENG Xia-wei, WU Song-lin, <i>et al.</i> (3142)
Effects of Phosphorus-containing Substances on Arsenic Uptake by Rice	LEI Ming, ZENG min, LIAO Bo-han, <i>et al.</i> (3149)
Ecotoxicological Effect and Soil Environmental Criteria of the Heavy Metal Chromium(VI)	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, WANG Wan-hua, <i>et al.</i> (3155)
Promotion Effects of Vitamin B ₁₂ on the Degradation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl by <i>Nostoc</i> PD-2	LIU Jia-yu, XIAO Wen-feng, LU Li-ping, <i>et al.</i> (3162)
Isolation, Identification and Characterization of a Diethylstilbestrol-degrading Bacterial Strain <i>Serratia</i> sp.	XU Ran-fang, SUN Min-xia, LIU Juan, <i>et al.</i> (3169)
Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Wild Crucian Carp and Exposure Estimation of Dietary Intake	WANG Jun-xia, WANG Chun-yan, LIU Li-li, <i>et al.</i> (3175)
Cloning of Full-length cDNA of HMGR from <i>Gobiocypris rarus</i> and Analysis of Its Expression Profiles in Male Exposed to Pentachlorophenol	DENG Chuan, MAO Si-yu, XIONG Li, <i>et al.</i> (3183)
Effects of Algae and Kaolinite Particles on the Survival of Bacteriophage MS2	HE Qiang, WU Qing-qing, MA Hong-fang, <i>et al.</i> (3192)
Adsorption Kinetics and Mechanism of Lead(II) on Polyamine-Functionalized Mesoporous Activated Carbon	LI Kun-quan, WANG Yan-jin, YANG Mei-rong, <i>et al.</i> (3198)
Influence of Biological Activated Carbon Dosage on Landfill Leachate Treatment	CUI Yan-rui, GUO Yan, WU Qing, <i>et al.</i> (3206)
Effect of Economic Structure Adjustment on Pollution Emission: A Case Study of COD	LI Ming-sheng, ZHOU Lei, CHEN Yuan-hang, <i>et al.</i> (3212)
Reasons for the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su (3219)
Discussion on Reduction Potential of CH ₄ Emission Intensity for Early Off-take Practice of Grazing Yak	WANG Shi-ping, Andreas Wilkes, WANG Ya-yun, <i>et al.</i> (3225)
Review of Dual Stable Isotope Technique for Nitrate Source Identification in Surface- and Groundwater in China	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, YU Gui-rui, <i>et al.</i> (3230)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年8月15日 第35卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 8 Aug. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行