

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第2期

Vol.36 No.2

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

霾与非霾期间汞在不同粒径颗粒物上的分布特征 朱琮宇,程金平,魏雨晴,薄丹丹,陈筱佳,江璇,王文华(373)
大气传输路径对上甸子本底站气溶胶光学特性的影响 蒲维维,石雪峰,马志强,赵秀娟,张小玲,徐晓峰(379)
近 3 年太原市夏季降水的化学特征研究 郭晓方,崔阳,王开扬,何秋生,王新明(388)
太原市 PM_{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征 刘珊,彭林,温彦平,白慧玲,刘凤娴,史美鲜,李丽娟(396)
青海省西宁市和天峻县大气颗粒物中有机氯农药和类二噁英多氯联苯的水平与分布
..... 李秋旭,何畅,马召辉,马丽花,扎西卓玛,王英,金军(402)
北京 10 个常绿树种颗粒物吸附能力研究 王兵,张维康,牛香,王晓燕(408)
人工湿地空气微生物群落碳源代谢特征 宋志文,王琳,徐爱玲,吴等等,夏岩(415)
春季融雪补给后巩乃斯河水物理化学性质空间分布特征研究 刘翔,郭玲鹏,张飞云,马杰,牟书勇,赵鑫,李兰海(421)
青藏高原湖泊小流域水体离子组成特征及来源分析 李鹤,李军,刘小龙,杨曦,张伟,王洁,牛颖权(430)
亚热带深水水库——龙滩水库季节性分层与富营养化特征分析
..... 张奎,李秋华,黄国佳,欧腾,李翎,吴迪,周黔兰,高廷进(438)
长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性 金晓丹,吴昊,陈志明,宋红军,何义亮(448)
黄河口溶解无机碳时空分布特征及影响因素研究 郭兴森,吕迎春,孙志高,王传远,赵全升(457)
苕溪干流悬浮物和沉积物的磷形态分布及成因分析 陈海龙,袁旭音,王欢,李正阳,许海燕(464)
滇池表层沉积物氮污染特征及其潜在矿化能力
..... 孟亚媛,王圣瑞,焦立新,刘文斌,肖焱波,祖维美,徐天敏,丁帅,周童(471)
城郊排水沟渠溶质传输的暂态存储影响及参数灵敏性 李如忠,钱靖,董玉红,唐文坤,杨继伟(481)
艾比湖表层沉积物重金属的来源、污染和潜在生态风险研究 张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清(490)
工矿业绿洲城郊排污渠沉积物重金属的形态分布规律及风险评估
..... 臧飞,王胜利,南忠仁,王兆炜,任业萌,王德鹏,廖琴,周婷(497)
山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评估 戴彬,吕建树,战金成,张祖陆,刘洋,周汝佳(507)
UV 协同 ClO₂ 去除三氯生及其降解产物的研究 李玉瑛,何文龙,李青松,金伟伟,陈国元,李国新(516)
氯化铁絮凝-直接过滤工艺对地下水中 As(V) 的去除机制研究 康英,段晋明,景传勇(523)
负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中 Cr(VI) 的研究 曾淦宁,武晓,郑林,伍希,屠美玲,王铁杆,艾宁(530)
磁性石墨烯吸附水中 Cr(VI) 研究 刘伟,杨琦,李博,陈海,聂兰玉(537)
TiO₂@ 酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL 的研究 王菲,张凯强,白波,王洪伦,索有瑞(545)
MnO₂/CFP 复合电极的制备及电吸附 Pb²⁺ 特性的研究 刘方园,胡承志,李永峰,梁乾伟(552)
吸附相反应技术制备微弱光响应的多组分掺杂 TiO₂ 催化剂 王挺,祝轶琛,孙志轩,吴礼光(559)
掺铁 TiO₂ 纳米管阵列模拟太阳光光电催化降解双酚 A 的研究 项国梁,喻泽斌,陈颖,徐天佐,彭振波,刘钰鑫(568)
天然矿物负载 Fe/Co 催化 H₂O₂ 氧化降解阳离子红 3R 马楠,刘华波,谢鑫源(576)
臭氧微气泡处理酸性大红 3R 废水特性研究 张静,杜亚威,刘晓静,周玉文,刘春,杨景亮,张磊(584)
碳源类型、温度及电子受体对生物除磷的影响 韩芸,许松,董涛,王斌帆,王显耀,彭党聪(590)
低温低溶解氧 EBPR 系统的启动、稳定运行及工艺失效问题研究 马娟,李璐,俞小军,魏雪芬,刘娟丽(597)
O 池溶解氧水平对石化废水 A/O 工艺污染物去除效果和污泥微生物群落的影响
..... 丁鹏元,初里冰,张楠,王星,王建龙(604)
改善污泥脱水性能的丝状真菌的分离及其促进污泥脱水的机制初探 周雨璐,付豪逸,范先锋,王振宇,郑冠宇(612)
热碱处理对污水处理厂污泥特性的影响研究 杨世东,陈霞,刘操,肖本益(619)
不同退化程度羊草草原碳收支对模拟氮沉降变化的响应
..... 齐玉春,彭琴,董云社,肖胜生,贾军强,郭树芳,贺云龙,闫钟清,王丽芹(625)
地表臭氧浓度升高对旱作农田 N₂O 排放的影响 吴杨周,胡正华,李岑子,陈书涛,谢燕,肖启涛(636)
亚热带次生林不同土壤呼吸组分的多年观测研究 刘义凡,陈书涛,胡正华,沈小帅,张旭(644)
川中丘陵县域土壤氮素空间分布特征及其影响因素 罗由林,李启权,王昌全,李冰,张新,冯文颖,翁倩,吴冕(652)
黄土丘陵区土地利用变化对深层土壤活性碳组分的影响 张帅,许明祥,张亚锋,王超华,陈盖(661)
汶川地震灾区不同气候区土壤微生物群落碳源代谢多样性 张广帅,林勇明,马瑞丰,邓浩俊,杜锟,吴承祯,洪伟(669)
土壤电动修复的电极空间构型优化研究 刘芳,付融冰,徐珍(678)
有机氯农药污染场地挖掘过程中污染物的分布及健康风险 张石磊,薛南冬,杨兵,李发生,陈宣宇,刘博,孟磊(686)
水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律 杨文骏,王英杰,周航,易开心,曾敏,彭佩钦,廖柏寒(694)
植物根系体外溶液的提取方法研究:以多环芳烃为例 朱满党,都江雪,乐乐,李金凤,杨青青,陆守昆,占新华(700)
垂序商陆叶细胞壁结合锰机制研究 徐向华,刘翠英,李平,郎漫,赵小艳,杨建军,官敏(706)
1 株筛自柴油污染土壤的铜绿假单胞菌对萘的降解特性研究 刘文超,吴彬彬,李晓森,卢滇楠,刘永民(712)
CdSe/ZnS 量子点对斑马鱼胚胎发育的毒性效应 陈慕飞,黄承志,蒲德永,郑朝依,袁开米,金星星,张耀光,金丽(719)
锯齿新米虾对 Cu²⁺ 和毒死蜱毒性的生理响应 李典宝,张玮,王丽卿,张瑞雷,季高华(727)
同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物 田立勋,戴之希,王国栋,翁焕新(736)
热水环境中 Na⁺ 活化斜发沸石吸附钙离子除硬过程研究 张硕,王栋,陈远超,张兴文,陈贵军(744)
区域经济-污染-环境三维评价模型的构建与应用 樊新刚,米文宝,马振宁(751)
《环境科学》征订启事(401) 《环境科学》征稿简则(437) 信息(489,522,726,735)

氯化铁絮凝-直接过滤工艺对地下水中 As(V) 的去除机制研究

康英^{1,2}, 段晋明¹, 景传勇^{2*}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 为探明氯化铁(FeCl₃)絮凝-直接过滤工艺对地下水中砷(As)的去除过程及机制, 分别进行了批吸附实验、现场絮凝-直接过滤实验、扩展 X 射线精细结构光谱(EXAFS)及电荷分布多位络合(CD-MUSIC)模拟。采集的地下水样品 As 主要为五价 [As(V)], 浓度为 40 μg·L⁻¹。现场柱实验直接过滤工艺中 Fe 投加量为 1.5 mg·L⁻¹, 出水 As(V) 浓度均低于 10 μg·L⁻¹, 92 h 内可提供 64 984 L 安全饮用水。固体废物毒性浸出实验表明泥饼浸出液中 As 浓度为 3.4 μg·L⁻¹, 远低于美国环保署限定值 (5 mg·L⁻¹)。EXAFS 和 CD-MUSIC 模拟表明 FeCl₃ 絮凝去除地下水中 As(V) 存在两种机制: 在 pH 3 ~ 9.5 范围内, As(V) 主要以双齿双核吸附在氢氧化铁上; pH > 9.5 时, As(V) 主要与 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 形成沉淀而去除。

关键词: 砷; 地下水; FeCl₃; 絮凝-直接过滤; 电荷分布多位络合模型; 扩展 X 射线吸收精细结构

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0523-07 DOI: 10.13227/j.hjck.2015.02.020

Mechanism of Groundwater As(V) Removal with Ferric Flocculation and Direct Filtration

KANG Ying^{1,2}, DUAN Jin-ming¹, JING Chuan-yong^{2*}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The As removal process and mechanism from groundwater using ferric flocculation-direct filtration system was investigated using batch, field pilot tests, extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy, and charge-distribution multisite complexation (CD-MUSIC) model. The results showed that arsenate [As(V)] was the dominant As species in the groundwater with a concentration of 40 μg·L⁻¹. The treatment system could supply 64 984 L As-safe drinking water (< 10 μg·L⁻¹) using Fe 1.5 mg·L⁻¹. Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) demonstrated that the leachate As was 3.4 μg·L⁻¹, much lower than the EPA regulatory concentration (5 mg·L⁻¹). EXAFS and CD-MUSIC model indicated that As(V) was adsorbed onto ferric hydroxide via bidentate binuclear complexes in the pH range of 3 to 9.5, while formation of precipitate with Ca or Mg dominated the As removal at pH > 9.5.

Key words: arsenic; groundwater; ferric chloride; flocculation-direct filtration; charge-distribution multisite complexation model; extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)

地下水砷(As)污染已受到人们的广泛关注^[1,2]。中国有 1 960 万人受到地下水 As 威胁^[3], 部分农村地区地下水作为当地唯一饮用水源, 其 As 浓度超出国家饮用水标准 150 倍(GB 5749-2006, 10 μg·L⁻¹)^[4], 因此经济有效地对地下水中的砷进行去除显得迫在眉睫^[5]。地下水中 As 的去除方法主要包括絮凝沉淀法、吸附法和离子交换法等, 其中絮凝沉淀法具有成本低廉、易于操作等优点, 被广泛应用于地下水除 As 工艺中^[6]。氯化铁(FeCl₃)是一种常用的高效絮凝剂, 已经广泛用于地下水中 As 的去除^[7-11]。然而, 现阶段对运行参数的调节、清洗系统的建立及固体残渣的处理尚无系统研究, 这严重影响了地下水 As 安全有效地去除和水处理系统的完善。

FeCl₃ 絮凝沉淀法除 As 机制主要是 FeCl₃ 水解为氢氧化铁[Fe(OH)₃], 从而吸附并去除 As^[12,13]。近年来扩展 X 射线吸收精细结构(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)谱能够在分子水平上揭示 As 的去除机制^[14,15]。然而, 地下水基质的复杂性会影响 As 和 Fe 相互作用机制, 文献报道地下水中广泛存在的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 等离子会影响 As 的去除^[16], 但其对 FeCl₃ 去除实际地下水中 As 的影响机制尚不明确。

本研究采用 FeCl₃ 絮凝-直接过滤工艺去除地

收稿日期: 2014-07-22; 修订日期: 2014-09-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(41373123)

作者简介: 康英(1988~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为砷的环境地球化学, E-mail: kangyingpan@163.com

* 通讯联系人, E-mail: cyjing@ceees.ac.cn

下水中 As,以批实验和现场絮凝-直接过滤实验为基础,优化铁盐投加量及过滤参数,确定清洗方法及固体残渣处理方法,为安全饮用水提供新的解决思路.同时应用 EXAFS 对 As-Fe 微观结合结构进行表征,结合电荷分布多位络合 (CD-MUSIC) 模型对地下水中 As 的吸附行为进行模拟,最终得到 As 的去除机制.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

利用 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 配制浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 As(V) 储备液.并用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液稀释至 $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,作为模拟水.絮凝剂为 FeCl_3 ,将其配制为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe(III) 储备液.所用试剂均为分析纯.现场絮凝-直接过滤实验在我国山西省进行^[17],含 As 地下水水质参数见表 1.

实验所用仪器为 WH-962 旋转培养器(太仓市华利达实验设备公司),FE20K 酸度计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司).

1.2 批吸附实验

为优化 FeCl_3 的投加量,向 100 mL 实际地下水样品中加入不同量的 FeCl_3 ,使其最终 Fe 浓度为 $0.1 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在旋转培养器上反应 2 h ($30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)后,测定 pH 值,将悬浊液过 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜,用 AAS 测定溶液中 As 浓度.

为研究地下水基质对 As 的去除影响,并探明地下水中砷的去除机制,分别研究在不同 pH 下模拟水与实际地下水中 As 的去除.称取 0.1 mg Fe 加入 125 mL 聚丙烯瓶中,分别加入 100 mL 实际地下水和 As(V) 浓度为 $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟水.用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 将 pH 调至 $3 \sim 11$ 之间,在旋转培养器上反应 2 h ($30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)后,上清液过 $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜,用 AAS 测定溶液中 As 浓度.

1.3 直接过滤实验

本实验综合了 FeCl_3 絮凝-直接过滤、絮体清洗方法及固体残渣处理步骤,设计了以下砷去除工艺(图 1).图 1 中过滤柱直径为 0.36 m ,上层填充无烟煤,厚 0.30 m ;下层为石英砂(粒径 $0.35 \sim 0.45 \text{ mm}$),厚 0.61 m .底部填充 0.05 m 厚的网状石榴砂($8 \sim 12$ 目)和砂砾(直径 $6.25 \text{ mm} \times 3.13 \text{ mm}$)作为支撑.工艺运行过程中采用下向流过滤,流速为 $11.36 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;采用上向流清洗,流速为 $37.85 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,清洗时间为 10 min .将清洗水导入沉淀池

后产生的泥浆压制成泥饼,达到处理固体残渣的目的.

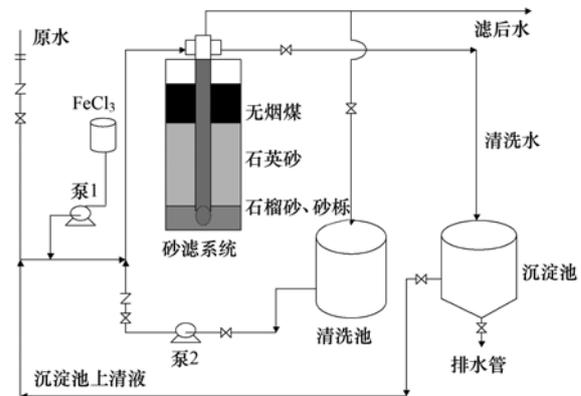


图 1 FeCl_3 絮凝-直接过滤去除地下水中 As(V) 工艺原理

Fig. 1 Schematic diagram of direct filtration system for arsenic removal in groundwater

1.4 EXAFS 分析

为研究地下水中 As(V) 的去除机制,对沉淀池(图 1)中泥浆进行 EXAFS 分析. EXAFS 实验在上海光源 14W1 线站进行,样品均匀涂于两层 Kapton 胶带之间,使用 Lytle 检测器在荧光模式下采集 As 原子 k 边的 EXAFS 谱,能量扫描范围为 $11667 \sim 12867 \text{ eV}$. EXAFS 谱图使用已报道方法进行分析^[18, 19].

1.5 CD-MUSIC 模拟

采用 CD-MUSIC 模型模拟不同 pH 下 As(V) 的去除曲线,使用 1-pK TPM(三电层结构, Three Plane Model),所用软件为 Visual MINTEQ^[20].在 CD-MUSIC 模型中,吸附后的金属离子或含氧阴离子不是被看成点电荷,而是具有一定的空间电荷分布^[19].三电层结构将固体表面定义为 0 层,非特异性吸附离子所在的滑动层面为 2 层.在这两层之间,吸附态离子中朝向溶液方向的氧原子所在的面为 1 层.如 As(V) 吸附在羟基氧化铁上,与 Fe 相连的两个氧原子位于 0 层,另外两个氧原子位于 1 层,形成双齿双核内层表面络合结构.根据已有报道,吸附位点浓度为 $6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附剂比表面积为 $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[21].

1.6 固体废物毒性浸出实验(TCLP)

本研究采用 TCLP 对工艺中产生的泥饼进行安全评价^[18].实验中的浸取剂采用 $\text{pH} = 2.88$ 的醋酸溶液(5.7 mL 冰醋酸于蒸馏水中,定容至 1 L).浸取剂的 pH 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节,浸取剂和泥饼比例为 $20:1$ (液体:固体, $\text{mL} \cdot \text{g}$),在旋转培养器上反应 18 h ($30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)后,将上

清液过 0.45 μm 滤膜,测定溶液中的 As 浓度。

1.7 As 的测定

地下水中 As(III) 和 As(V) 采用巯基修饰的石英砂(T-sand)进行现场分离^[22],样品中 As 和 Fe 的浓度均利用石墨炉原子吸收光谱仪(AAS,美国 PerkinElmer)测定,As 的检测限为 0.7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,Fe 的检测限为 0.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 地下水中 As(V) 的去除

实际地下水过滤前后各项水质参数见表 1。原水中 As(V) 浓度为 40 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,As(III) 浓度低于检测限(0.7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。As(V) 为地下水中 As 的存在形态,这可能是由于氧化还原电位较高(178 mV)所致^[23],这一结果与大同盆地某些地下水样品中 As 的形态分布相似^[24]。

表 1 山西地下水和滤后水的水质参数
Table 1 Water quality parameters of Shanxi groundwater and filtered water

项目	原水	滤后水
As(V)/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	40.0	3.4
As(III)/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	<0.7	<0.7
pH	7.80	7.76
溶解氧(DO)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.38	0.5
氧化还原电位/mV	178	180
温度/ $^{\circ}\text{C}$	13.1	13
浊度/NTU	0.17	0.1
Ca/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	40	35
Fe/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	4.5	17.5
Mg/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	12.9	10.1
Mn/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	6.9	7.5
硬度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	156	154
碱度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	150	145
色度	5	5
硫酸盐/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	65.5	60.7
总有机碳(TOC)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	<1	<1

在 FeCl_3 投加量优化实验中,水中 As(V) 浓度随投加量增加而降低(图 2),当 FeCl_3 投加量高于 0.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,As(V) 浓度从 40 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。 FeCl_3 投加量继续增加到 1.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 As(V) 浓度进一步降低到 5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。随着 FeCl_3 投加量的继续增加,溶解态 As(V) 浓度继续下降到小于 1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。 FeCl_3 投加量从 0.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时溶解态 Fe 浓度均低于 27 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,这表明大部分 Fe^{3+} 形成了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。一般来讲,铁盐絮凝过程中由于 H^+ 的释放会导致水中 pH 的降低,但是本研究中 pH 变化不明显(7.8

~7.5,图 2),这主要由于地下水中碱度较高(150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)所致。为达到经济有效的处理效果,本研究在现场直接过滤实验中选择 FeCl_3 投加量为 1.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

现场直接过滤结果(图 3)表明,在 92 h 的运行过程中,出水中 As 浓度均低于 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,满足饮用水要求,水压逐渐达到 6 psi,此时流速为 12.36 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,滤后水体积达到 65 371.25 L。使用 387.5 L 滤后水对过滤柱进行清洗,以 38.75 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速持续 10 min 即可。整个过程可提供安全饮用水 64 984 L,经计算,所需的絮凝剂费用仅为 5.3 元。同时,清洗液进入沉淀池进行沉淀。

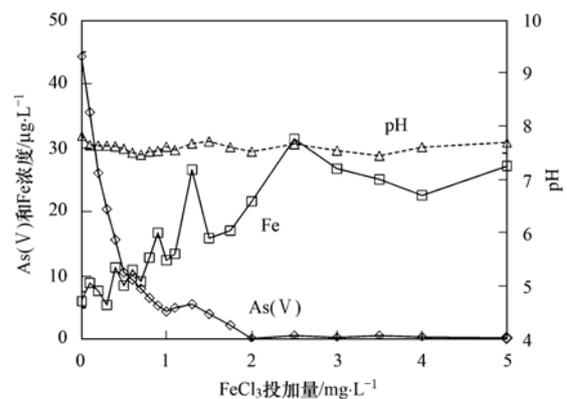


图 2 山西地下水去除 As(V) 的 FeCl_3 絮凝剂投加量的优化

Fig. 2 Optimization of ferric coagulant dosage for As(V) removal in Shanxi groundwater

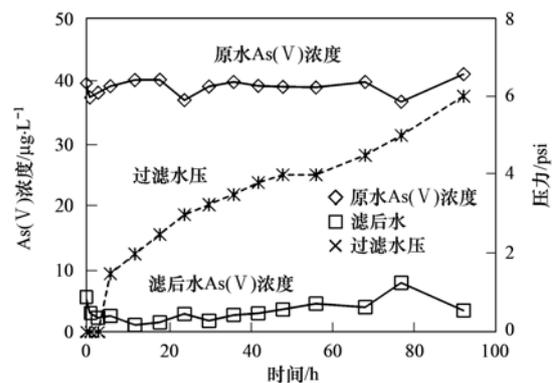


图 3 FeCl_3 投加后实际地下水中 As(V) 的处理结果

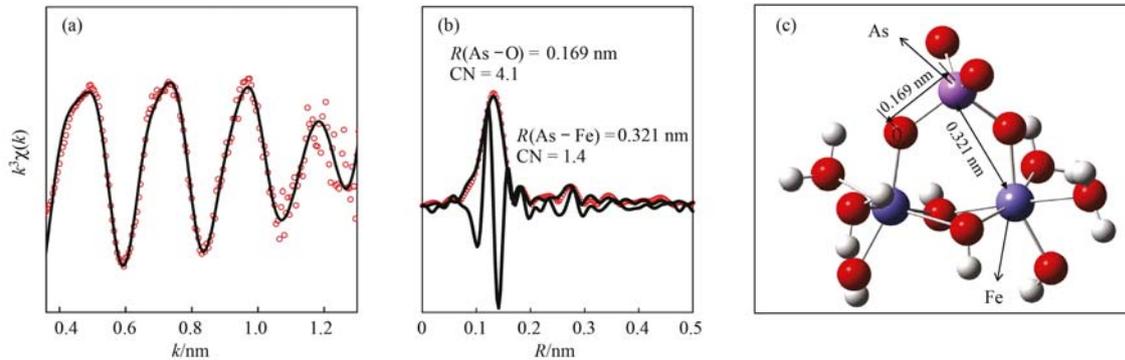
Fig. 3 Filtration results of As(V) concentration in raw water, filtered water, and filter pressure of Shanxi groundwater

2.2 EXAFS 谱图分析

EXAFS 可在微观水平上直接揭示吸附态砷在铁氧化物表面的分子结构。对泥饼中砷的 k 边 EXAFS 谱拟合,结果表明第一个峰为 As-O 轨道,As-O 平均距离为 0.169 nm,配位数为 4.1[图 4(a) 和 4(b)],符合 As(V) 的四面体构型结构^[19]。第二

个峰经拟合为 As-Fe 轨道, As-Fe 原子间距离为 0.321 nm, 配位数为 1.4 [图 4(b)], 拟合距离及配位数表明 As(V) 在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 表面形成了双齿双核

络合结构[图 4(c)]^[14, 15, 25]. 该结构并未受到地下水共存离子的影响, 表这种稳定的络合吸附结构有利于吸附态 As 的固定.



(a) 为 k^3 -weighted EXAFS 谱图; (b) 为与之对应的傅里叶转换拟合结果;
(c) 为吸附结构; 图中点线为实验数据, 实线为计算结果

图 4 地下水 As(V) 的絮凝污泥的扩展 X 射线精细结构光谱 (EXAFS) 的 k 边数据

Fig. 4 As(V) k -edge EXAFS data for groundwater As coagulated solids

2.3 CD-MUSIC 模拟 As(V) 的吸附行为

模拟水中 As(V) 在不同 pH 下的去除结果(图 5)表明, 当 $\text{pH} < 7.5$ 时, As(V) 被全部吸附; 当 $\text{pH} = 8.5$ 时, As(V) 吸附率降至 83%; 当 $\text{pH} > 10$ 时, As(V) 吸附率小于 3%, 这符合阴离子的吸附特征^[19, 26]. 在实际地下水中[图 6(a)], As(V) 去除率随 pH 增加而减小, 在 $\text{pH} = 4$ 时 As(V) 吸附量达到 100%; $\text{pH} = 9.5$ 时 As(V) 吸附量为 40%, 这与模拟水结果(图 5)相似. 然而, 当 $\text{pH} > 9.5$ 时, 实际地下水中 As(V) 去除量开始增加, 在 $\text{pH} > 11$ 时达到 80% 以上, 这一结果与模拟水结果差异较大, 这表明应用模拟水研究 As 的去除行为具有一定的局限性. 根据报道, 这可能是由于在高 pH 时, As(V) 与地下水中阳离子形成了沉淀, 促进了 As(V) 的去

除^[27].

为研究 As(V) 在模拟水与实际地下水去除的差异性及其机制, 应用 CD-MUSIC 模型对 As(V) 的吸附曲线进行模拟分析[图 5 和图 6(a)]. 根据 EXAFS 结果, 以 $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{AsO}_2^{-2}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{AsOOH}^{-1}$ 分别代表非质子化与质子化的 As(V) 的吸附结构, 两者吸附反应常数分别为 28 和 35 (表 2)^[28]. 应用这两种结构对实际地下水进行模拟, 结果表明, 在 $\text{pH} 3 \sim 9.5$ 范围内能够较好地拟合 As(V) 的吸附趋势; $\text{pH} > 9.5$ 时, 只有将表 3 中的沉淀方程加入模型中, As(V) 吸附的拟合结果才能与实验结果相吻合. 这说明高 pH 条件下地下水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子与 As(V) 形成沉淀, 进而增加 As(V) 的去除^[27].

因此, 实际地下水 As(V) 去除存在两种机制: 在 $\text{pH} 3 \sim 9.5$ 范围内, As(V) 去除以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附为主; $\text{pH} > 9.5$ 时, As(V) 主要以与 Ca 和 Mg 形成沉淀的形式被去除. 在 $\text{pH} 7 \sim 9$ 范围内, CD-MUSIC 模型高估了 As(V) 的吸附效果, 这可能是因为地下水中广泛共存的阴离子会对 As(V) 去除构成竞争作用^[29, 30], 而模拟时并未考虑此因素.

值得注意的是, CD-MUSIC 模拟结果表明溶解态 As(V) 在 $\text{pH} = 11$ 时会增加, 磷酸钙沉淀减少[图 6(b)]. 这是由于当 $\text{pH} > 11$ 时, 地下水中高浓度的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 等形成的白云石 [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] 会发生溶解, 随后 Mg^{2+} 与 OH^- 形成水镁石 [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] (图 7). 释放到溶液中的 CO_3^{2-} 会和 Ca^{2+} 形成碳酸钙 (CaCO_3) 沉淀, 水中剩余的 CO_3^{2-}

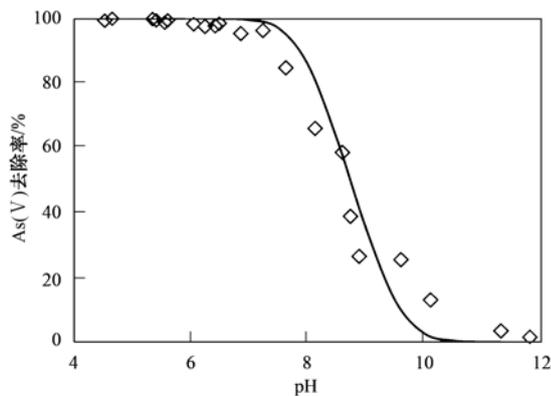
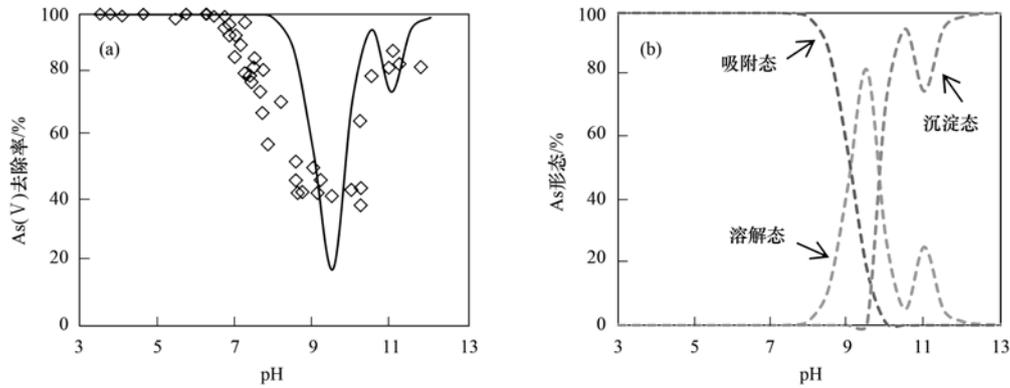


图 5 模拟水中 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ As(V) 不同 pH 下的吸附曲线
[$1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe(III)] 及 CD-MUSIC 模拟

Fig. 5 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ As(V) adsorption in $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl onto $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe and CD-MUSIC modeling

与As(V)竞争游离态Ca²⁺[31],这些反应都会增加磷酸钙的溶解.随着pH的进一步上升,Ca²⁺会与

As(V)形成更稳定的固体,因此溶解态As(V)浓度又会降低[图6(b)].



(a)为As(V)去除率(点)及CD-MUSIC模拟曲线(实线);(b)为CD-MUSIC模拟计算下As(V)的不同形态分布曲线

图6 地下水中100 μg·L⁻¹As(V)不同pH下的吸附曲线及CD-MUSIC模拟

Fig. 6 100 μg·L⁻¹ As(V) removal curves from groundwater under 1 mg·L⁻¹ Fe(III) and CD-MUSIC modeling

表2 CD-MUSIC模拟使用的表面参数和形态¹⁾

Table 2 Surface parameters and species used in the CD-MUSIC modeling

形态	P ₀ [*]	P ₁ [*]	P ₂ [*]	FeOH	Fe ₂ O	H	AsO ₄	Na	Cl	lgK
FeOH ^{-1/2}				1						
FeOH ₂ ^{+1/2}	1			1		1				7.29 ^[35]
FeOHNa ^{+1/2}			1	1				1		-1
FeOH ₂ Cl ^{-1/2}	1		-1	1		1			1	6.29
Fe ₂ O ^{-1/2}					1					
Fe ₂ OH ^{+1/2}	1				1	1				7.29
Fe ₂ ONa ^{+1/2}			1		1			1		-1
Fe ₂ OHCl ^{-1/2}	1		-1		1	1			1	6.29
Fe ₂ O ₂ AsO ₄ ⁻²	0.5	-1.5		2		2	1			28
Fe ₂ O ₂ AsOOH ⁻¹	0.5	-0.5		2		3	1			35
表面 FeOH 位点浓度/mmol·g ⁻¹	6 ^[21]									
比表面积/m ² ·g ⁻¹	400									
内层容量 C ₁ /F·m ⁻²	1.1 ^[18]									
外层容量 C ₂ /F·m ⁻²	5 ^[18]									

1) P₀^{*} = exp(-FΨ₀/RT), P₁^{*} = exp(-FΨ₁/RT), P₂^{*} = exp(-FΨ₂/RT); 法拉第常数 F, C·mol⁻¹; 气体常数 R, J·(mol·K)⁻¹; 绝对温度 T, K; Ψ₀、Ψ₁、Ψ₂ 分别为 0-、1-、2-层上的静电压

表3 CD-MUSIC模拟使用的反应和参数

Table 3 Reactions and parameters used in the CD-MUSIC modeling

反应	反应式	lgK	文献
溶液中的反应	(1) H ₃ AsO ₄ = H ₂ AsO ₄ ⁻ + H ⁺	-2.2	[32, 33]
	(2) H ₃ AsO ₄ = HAsO ₄ ²⁻ + 2H ⁺	-6.8	[32, 33]
	(3) H ₃ AsO ₄ = AsO ₄ ³⁻ + 3H ⁺	-11.6	[32, 33]
沉淀反应	(4) 3Ca ²⁺ + 2H ₃ AsO ₄ + 4H ₂ O = Ca ₃ (AsO ₄) ₂ · 4H ₂ O + 6H ⁺	-22.3	[32, 33]
	(5) 4Ca ²⁺ + 2H ₃ AsO ₄ + 6H ₂ O = Ca ₄ (OH) ₂ (AsO ₄) ₂ · 4H ₂ O + 8H ⁺	-28.1	[34]
	(6) Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻ = CaCO ₃	8.48	[32, 33]
	(7) Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + 2CO ₃ ²⁻ = CaMg(CO ₃) ₂	-17.09	[32, 33]
	(8) Mg ²⁺ + 2H ₂ O = Mg(OH) ₂ + 2H ⁺	-16.84	[32, 33]

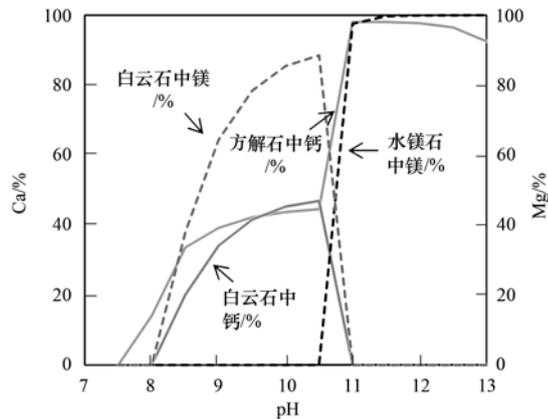


图7 CD-MUSIC 计算的钙和镁在固相中方解石和白云石所占百分比

Fig. 7 Solid phase of calcite and dolomite in percentage of total calcium (solid line) and total magnesium (dashed line)

2.4 反洗残渣的处理

在选择As(V)去除方法时,含As(V)残渣的处理是一个至关重要的问题. 本研究所采用的絮凝-直接过滤系统运行1 d,沉淀池产生的泥浆为15.86 L,从底部排水管排出(图1). 沉淀池上清液As(V)浓度仅为 $4.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,因此上清液可直接进入过滤系统;沉淀池排出泥浆中固体浓度为 $11.75 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,经计算每天产生的污泥干重为186.36 g,排出的泥浆经挤压成泥饼,含水率为80.2%,具体参数见表4.

泥饼经 TCLP 实验证明,As(V)浓度为 $3.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,远小于 EPA 提出的限定值($5 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[18]. 这是由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对As(V)有较强的亲和力^[18],而且双齿双核内层吸附结构有助于As(V)的固定. 因此,固体残渣可认为是无害物质. 本实验结果与文献中报道的Fe(III)絮凝处理As的残渣 TCLP 结果($1.5 \sim 5.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[36]一致.

表4 过滤反洗污泥的特征指标

Table 4 Characteristics of the filtration backwash sludge

项目	数值
污泥体积/L	15.86
泥浆 pH	7.09
沉淀池上清液 As 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	4.5
泥浆中固体浓度/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	11.75
泥饼含水率/%	80.20
泥饼中 As 含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	8.326
TCLP As 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	3.4
TCLP 最终 pH	5.19

3 结论

(1) FeCl_3 絮凝-直接过滤工艺可有效去除地下水中As(V),出水达到国家饮用水标准. 反洗残渣

经 TCLP 实验证明满足 EPA 限定值. 该工艺经济实用,可用于小型社区供水,为农村地区含砷地下水的处理提供了新的解决思路.

(2) FeCl_3 絮凝去除地下水中As(V)存在两种机制:在 pH3 ~ 9.5 范围内,As(V)的去除以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附为主; pH > 9.5 时,As(V)主要以与Ca和Mg形成沉淀的形式被去除.

参考文献:

- [1] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, **17**(5): 517-568.
- [2] Fendorf S, Michael H A, van Geen A. Spatial and temporal variations of groundwater arsenic in south and southeast Asia [J]. *Science*, 2010, **328**(5982): 1123-1127.
- [3] Rodríguez-Lado L, Sun G F, Berg M, *et al.* Groundwater arsenic contamination throughout China [J]. *Science*, 2013, **341**(6148): 866-868.
- [4] 王焰新, 苏春利, 谢先军, 等. 大同盆地地下水砷异常及其成因研究 [J]. *中国地质*, 2010, **37**(3): 771-780.
- [5] 豆小敏, 于新, 赵蓓, 等. 5种铁氧化物去除As(V)性能的比较研究 [J]. *环境工程学报*, 2010, **4**(9): 1989-1994.
- [6] 陈桂霞, 胡承志, 朱灵峰, 等. 铝盐混凝除砷影响因素及机制研究 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(4): 1386-1391.
- [7] Wang Y X, Duan J M, Liu S X, *et al.* Removal of As(III) and As(V) by ferric salts coagulation - Implications of particle size and zeta potential of precipitates [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, **135**: 64-71.
- [8] 蒋明磊, 郭莉, 杜亚光, 等. 三氯化铁和硫酸亚铁除砷的比较研究 [J]. *硫酸工业*, 2012, (5): 45-48.
- [9] Litter M I, Morgada M E, Bundschuh J. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1105-1118.
- [10] 杨雪, 张景成, 关小红. 新生态铁的混凝作用探索 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(4): 1221-1226.
- [11] 郭学军, 陈甫华. 载铁($\beta\text{-FeOOH}$)球形棉纤维素吸附剂去除地下水As(V)的研究 [J]. *环境科学*, 2005, **26**(3): 66-72.
- [12] Jia Y F, Xu L Y, Fang Z, *et al.* Observation of surface precipitation of arsenate on ferrihydrite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(10): 3248-3253.
- [13] Duan J M, Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, **100-102**: 475-502.
- [14] Chen N, Jiang D T, Cutler J, *et al.* Structural characterization of poorly-crystalline scorodite, iron(III)-arsenate co-precipitates and uranium mill neutralized raffinate solids using X-ray absorption fine structure spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, **73**(11): 3260-3276.
- [15] Waychunas G A, Rea B A, Fuller C C, *et al.* Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate [J]. *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta, 1993, **57**(10): 2251-2269.
- [16] Meng X G, Bang S, Korfiatis G P. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride[J]. Water Research, 2000, **34**(4): 1255-1261.
- [17] Cui J L, Shi J B, Jiang G B, *et al.* Arsenic levels and speciation from ingestion exposures to Biomarkers in Shanxi, China: Implications for human health[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(10): 5419-5424.
- [18] Jing C Y, Liu S Q, Patel M, *et al.* Arsenic leachability in water treatment adsorbents[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(14): 5481-5487.
- [19] Jing C Y, Cui J L, Huang Y Y, *et al.* Fabrication, characterization, and application of a composite adsorbent for simultaneous removal of arsenic and fluoride[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, **4**(2): 714-720.
- [20] Markovski J S, Dokic V, Milosavljevic M, *et al.* Ultrasonic assisted arsenate adsorption on solvothermally synthesized calcite modified by goethite, alpha-MnO₂ and goethite/alpha-MnO₂[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, **21**(2): 790-801.
- [21] Hiemstra T, Van Riemsdijk W H. A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, **73**(15): 4423-4436.
- [22] Du J J, Che D S, Zhang J F, Jing C Y. Rapid on-site separation of As(III) and As(V) in waters using a disposable thiol-modified sand cartridge[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, **33**(8): 1692-1696.
- [23] Meng X G, Jing C Y, Korfiatis G P. A review of redox transformation of arsenic in aquatic environments[A]. In: Cai Y, Braids O C (Eds.). Biogeochemistry of environmentally important trace elements[M]. New York: American Chemical Society, 2003. 70-83.
- [24] Luo T, Hu S, Cui J L, *et al.* Comparison of arsenic geochemical evolution in the Datong Basin (Shanxi) and Hetao Basin (Inner Mongolia), China[J]. Applied Geochemistry, 2012, **27**(12): 2315-2323.
- [25] 朱慧杰, 贾永锋, 姚淑华, 等. 负载型纳米铁吸附剂去除饮用水中 As(V) 的研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(12): 3562-3567.
- [26] Pena M, Meng X, Korfiatis G P, *et al.* Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(4): 1257-1262.
- [27] McNeill L S, Edwards M. Arsenic removal during precipitative softening[J]. Journal of Environmental Engineering-Asce, 1997, **123**(5): 453-460.
- [28] Dzombak D A, Fish W, Morel F M M. Metal humate interactions. 1. discrete ligand and continuous distribution models[J]. Environmental Science & Technology, 1986, **20**(7): 669-675.
- [29] 邓天天, 李义连, 陈锴, 等. FeCl₃ 絮凝除 As 效率影响因素的初步研究[J]. 环境化学, 2011, **30**(2): 524-529.
- [30] 姚淑华, 贾永锋, 汪国庆, 等. 活性炭负载 Fe(III) 吸附剂去除饮用水中的 As(V)[J]. 过程工程学报, 2009, **9**(2): 250-256.
- [31] Reardon E J, Warren C J, Hobbs M Y. Reduction of trace-element concentrations in alkaline waste porewaters by dedolomitization[J]. Environmental Science & Technology, 1993, **27**(2): 310-315.
- [32] Dutre V, Vandecasteele C, Opendakker S. Oxidation of arsenic bearing fly ash as pretreatment before solidification[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, **68**(3): 205-215.
- [33] Vandecasteele C, Dutré V, Geysen D, *et al.* Solidification/stabilisation of arsenic bearing fly ash from the metallurgical industry. Immobilisation mechanism of arsenic[J]. Waste Management, 2002, **22**(2): 143-146.
- [34] Bothe J V Jr, Brown P W. The stabilities of calcium arsenates at 23 ± 1 °C[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, **69**(2): 197-207.
- [35] Cheng Z Q, Van Geen A, Jing C Y, *et al.* Performance of a household-level arsenic removal system during 4-month deployments in Bangladesh[J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(12): 3442-3448.
- [36] Meng X G, Korfiatis G P, Jing C Y, *et al.* Redox transformations of arsenic and iron in water treatment sludge during aging and TCLP extraction[J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(17): 3476-3481.

CONTENTS

Size Distribution Characteristics of Particulate Mercury on Haze and Non-haze Days	ZHU Qiong-yu, CHENG Jin-ping, WEI Yu-qing, <i>et al.</i> (373)
Impact of Atmospheric Pollutants Transport Pathways on Aerosol Optical Properties at Shangdianzi Background Station	PU Wei-wei, SHI Xue-feng, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (379)
Chemical Characteristics of 3-year Atmospheric Precipitation in Summer, Taiyuan	GUO Xiao-fang, CUI Yang, WANG Kai-yang, <i>et al.</i> (388)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Taiyuan	LIU Shan, PENG Lin, WEN Yan-ping, <i>et al.</i> (396)
Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Atmospheric Particulates in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China	LI Qiu-xu, HE Chang, MA Zhao-hui, <i>et al.</i> (402)
Particulate Matter Adsorption Capacity of 10 Evergreen Species in Beijing	WANG Bing, ZHANG Wei-kang, NIU Xiang, <i>et al.</i> (408)
Carbon Sources Metabolic Characteristics of Airborne Microbial Communities in Constructed Wetlands	SONG Zhi-wen, WANG Lin, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (415)
Spatial Distribution Characteristics of the Physical and Chemical Properties of Water in the Kunes River After the Supply of Snowmelt During Spring	LIU Xiang, GUO Ling-peng, ZHANG Fei-yun, <i>et al.</i> (421)
Composition Characteristics and Source Analysis of Major Ions in Four Small Lake-watersheds on the Tibetan Plateau, China	LI He, LI Jun, LIU Xiao-long, <i>et al.</i> (430)
Seasonal Stratification and Eutrophication Characteristics of a Deep Reservoir, Longtan Reservoir in Subtropical Area of China	ZHANG Lei, LI Qiu-hua, HUANG Guo-jia, <i>et al.</i> (438)
Phosphorus Fractions, Sorption Characteristics and Its Release in the Sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China	JIN Xiao-dan, WU Hao, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> (448)
Spatial-Temporal Distributions of Dissolved Inorganic Carbon and Its Affecting Factors in the Yellow River Estuary	GUO Xing-sen, LÜ Ying-chun, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (457)
Distributions of Phosphorus Fractions in Suspended Sediments and Surface Sediments of Tiaoxi Mainstreams and Cause Analysis	CHEN Hai-long, YUAN Xu-yin, WANG Huan, <i>et al.</i> (464)
Characteristics of Nitrogen Pollution and the Potential Mineralization in Surface Sediments of Dianchi Lake	MENG Ya-yuan, WANG Sheng-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (471)
Influence of Transient Storage on Solute Transport and the Parameter Sensitivity Analysis in a Suburban Drainage Ditch	LI Ru-zhong, QIAN Jing, DONG Yu-hong, <i>et al.</i> (481)
Sources, Pollution Statue and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Aibi Lake, Northwest China	ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwaili, JIANG Feng-qing (490)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments in Suburban Outfall of Industrial Oasis Region	ZANG Fei, WANG Sheng-li, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (497)
Assessment of Sources, Spatial Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in Soils in a Typical Industry-based City of Shandong Province, Eastern China	DAI Bin, LÜ Jian-shu, ZHAN Jin-cheng, <i>et al.</i> (507)
Removal of Triclosan with the Method of UV/ClO ₂ and Its Degradation Products	LI Yu-ying, HE Wen-long, LI Qing-song, <i>et al.</i> (516)
Mechanism of Groundwater As(V) Removal with Ferric Flocculation and Direct Filtration	KANG Ying, DUAN Jin-ming, JING Chuan-yong (523)
Preparation of Nano Zero-valent Iron/ <i>Sargassum horneri</i> Based Activated Carbon for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution	ZENG Gan-ming, WU Xiao, ZHENG Lin, <i>et al.</i> (530)
Adsorption of Cr(VI) on Magnetic Graphene from Aqueous Solution	LIU Wei, YANG Qi, LI Bo, <i>et al.</i> (537)
Adsorption of the TiO ₂ @Yeast Composite Microspheres for Adsorbing Fluorescent Whitening Agent-VBL in Fixed Bed	WU Fei, ZHANG Kai-qiang, BAI Bo, <i>et al.</i> (545)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of MnO ₂ /CFP Composite Electrode	LIU Fang-yuan, HU Cheng-zhi, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (552)
Preparation of Weak Light Driven TiO ₂ Multi Composite Photocatalysts via Adsorption Phase Synthesis	WANG Ting, ZHU Yi-chen, SUN Zhi-xuan, <i>et al.</i> (559)
Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A in Water by Fe Doped-TiO ₂ Nanotube Arrays Under Simulated Solar Light Irradiation	XIANG Guo-liang, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i> (568)
Oxidation of Cationic Red 3R in Water with H ₂ O ₂ Catalyzed by Mineral Loaded with Fe/Co	MA Nan, LIU Hua-bo, XIE Xin-yuan (576)
Characteristics of Acid Red 3R Wastewater Treatment by Ozone Microbubbles	ZHANG Jing, DU Ya-wei, LIU Xiao-jing, <i>et al.</i> (584)
Effects of Carbon Sources, Temperature and Electron Acceptors on Biological Phosphorus Removal	HAN Yun, XU Song, DONG Tao, <i>et al.</i> (590)
Startup, Stable Operation and Process Failure of EBPR System Under the Low Temperature and Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (597)
Effects of Dissolved Oxygen in the Oxidative Parts of A/O Reactor on Degradation of Organic Pollutants and Analysis of Microbial Community for Treating Petrochemical Wastewater	DING Peng-yuan, CHU Li-bing, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (604)
Isolation of Filamentous Fungi Capable of Enhancing Sludge Dewaterability and Study of Mechanisms Responsible for the Sludge Dewaterability Enhancement	ZHOU Yu-jun, FU Hao-yi, FAN Xian-feng, <i>et al.</i> (612)
Impacts of Alkaline Thermal Treatment on Characteristics of Sludge from Sewage Treatment Plant	YANG Shi-dong, CHEN Xia, LIU Cao, <i>et al.</i> (619)
Responses of Ecosystem Carbon Budget to Increasing Nitrogen Deposition in Differently Degraded <i>Leymus chinensis</i> Steppes in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (625)
Impacts of Elevated Ozone Concentration on N ₂ O Emission from Arid Farmland	WU Yang-zhou, HU Zheng-hua, LI Cen-zi, <i>et al.</i> (636)
Multi-Year Measurement of Soil Respiration Components in a Subtropical Secondary Forest	LIU Yi-fan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (644)
Spatial Variability of Soil Nitrogen and Related Affecting Factors at a County Scale in Hilly Area of Mid-Sichuan Basin	LUO You-lin, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (652)
Effects of Land Use Change on Soil Active Organic Carbon in Deep Soils in Hilly Loess Plateau Region of Northwest China	ZHANG Shuai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (661)
Carbon Source Metabolic Diversity of Soil Microbial Community Under Different Climate Types in the Area Affected by Wenchuan Earthquake	ZHANG Guang-shuai, LIN Yong-ming, MA Rui-feng, <i>et al.</i> (669)
Optimization of Electrode Configuration in Soil Electrokinetic Remediation	LIU Fang, FU Rong-bing, XU Zhen (678)
Distribution and Health Risk of HCHs and DDTs in a Contaminated Site with Excavation	ZHANG Shi-lei, XUE Nan-dong, YANG Bing, <i>et al.</i> (686)
Transformation and Mobility of Arsenic in the Rhizosphere and Non-Rhizosphere Soils at Different Growth Stages of Rice	YANG Wen-tao, WANG Ying-jie, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (694)
Extraction of Plant Root Apoplast Solution; A Case Study with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	ZHU Man-dang, DU Jiang-xue, YUE Le, <i>et al.</i> (700)
Mechanism of Manganese Binding to Leaf Cell Wall of <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LIU Cui-ying, LI Ping, <i>et al.</i> (706)
Degradation Characteristics of Naphthalene with a <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain Isolated from Soil Contaminated by Diesel	LIU Wen-chao, WU Bin-bin, LI Xiao-sen, <i>et al.</i> (712)
Toxic Effects of CdSe/ZnS QDs to Zebrafish Embryos	CHEN Mu-fei, HUANG Cheng-zhi, PU De-yong, <i>et al.</i> (719)
Physiological Response of <i>Neocaridina denticulata</i> to the Toxicity of Cu ²⁺ and Chlorpyrifos	LI Dian-bao, ZHANG Wei, WANG Li-qing, <i>et al.</i> (727)
Determination of Anilines in Environmental Water Samples by Simultaneous Derivatization and Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction Combined with Gas Chromatography-Flame Ionization Detectors	TIAN Li-xun, DAI Zhi-xi, WANG Guo-dong, <i>et al.</i> (736)
Adsorption of Calcium Ion from Aqueous Solution Using Na ⁺ -Conditioned Clinoptilolite for Hot-Water Softening	ZHANG Shuo, WANG Dong, CHEN Yuan-chao, <i>et al.</i> (744)
Construction and Application of Economy-Pollution-Environment Three-Dimensional Evaluation Model for District	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning (751)

《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)

2015年2月15日 第36卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 2 Feb. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行