

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第12期

Vol.36 No.12

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(卷终)

2014年APEC前后北京城区PM_{2.5}中水溶性离子特征分析 杨懂艳,刘保献,张大伟,石爱军,周健楠,景宽,富佳明(4325)

2013年北京市不同方位PM_{2.5}背景浓度研究 李云婷,程念亮,张大伟,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,陈晨(4331)

APEC期间北京空气质量改善对比分析 李文涛,高庆先,刘俊蓉,李亮,高文康,苏布达(4340)

嘉兴市春季PM、主要污染气体和气溶胶粒径分布的周末效应 沈利娟,王红磊,吕升,李莉,张孝寒,章国骏,王聿(4348)

烟花燃放对珠三角地区春节期间空气质量的影响 赵伟,范绍佳,谢文彰,孙家仁(4358)

典型钢铁行业汞排放特征及质量平衡 张雅惠,张成,王定勇,罗程钟,杨熹,徐凤(4366)

上海市公园绿地树叶对大气重金属污染的磁学响应 刘飞,褚慧敏,郑祥民(4374)

重庆金佛山降雪中飞灰颗粒物特征及来源解析 于正良,杨平恒,景伟力,袁道先,任坤,李林立(4381)

利用新型组合填料的生物滴滤塔净化混合废气研究 梅瑜,成卓韦,王家德,陆胤(4389)

低浓度CO₂在聚苯胺/Y分子筛复合材料上的吸附 刘凤玲,卢霞,张慧,葛鑫,刘杰,张泳真(4396)

红壤丘陵区冬季大气湿沉降化学特征及森林冠层对其截留作用机制 郝卓,高扬,张进忠,于贵瑞(4403)

中亚热带常绿阔叶林湿沉降过程中盐基离子变化特征 安思危,孙涛,马明,王定勇(4414)

基于Landsat 8影像估算新安江水库光合有效辐射漫射衰减系数 张毅博,张运林,查勇,施坤,周永强,刘明亮(4420)

白石水库颗粒有机物及沉积物中碳、氮稳定同位素的空间分布特征 郭凯,赵文,王珊,戴玉新,张荣坤,李东明(4430)

小关水库夏季浮游植物功能群对富营养化特征的响应 李磊,李秋华,焦树林,李钥,肖晶,邓龙,孙荣国,高永春,骆兰(4436)

湖泊基质客土改良的环境效应:对芦苇生长及光合荧光特性的影响 余居华,钟继承,范成新,黄蔚,商景阁,古小治(4444)

贵州纳朵洞洞穴水水文地球化学变化特征及其环境意义 沈蔚,王建力,王家录,蒋先淑,毛庆亚,陈挚秋,刘肖(4455)

碧水岩地下河中微量金属元素对降雨的响应特征及来源分析 邹艳娥,蒋萍萍,张强,汤庆佳,康志强,龚晓萍,陈长杰,俞建国(4464)

钱塘江(杭州段)表层水中全氟化化合物的残留水平及分布特征 张明,唐访良,俞雅雯,徐建芬,李华,吴敏华,张伟,潘见阳(4471)

长江中游沉积物中多溴联苯醚的污染特征及风险评价 田奇昌,唐洪波,夏丹,王莎莎,高丽荣(4479)

城市地表水表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评估:以永康市为例 齐鹏,余树全,张超,梁立成,车继鲁(4486)

柠檬酸对三峡水库消落区土壤中汞活化及甲基化的影响 覃蔡清,梁丽,游蕊,邓晗,王定勇(4494)

微生物对冰封期湖泊沉积物中有机磷降解释放的影响 左乐,吕昌伟,何江,王伟颖,颜道浩(4501)

扰动和加藻共同作用下太湖沉积物中形态磷变化规律 陈俊,李大鹏,朱培颖,黄勇,王忍(4509)

生态沟渠对氮、磷污染物的拦截效应 张树楠,肖润林,刘锋,吴金水(4516)

开放系统下方解石对磷的去除 李振炫,刁家勇,黄利东,陈艳芳,刘大刚,许正文(4523)

铜在壳核结构磁性颗粒上的吸附:效能与表面性质的关系 李秋梅,陈静,李海宁,张晓蕾,张高生(4531)

基于优质碳源提供的CAMBR复合工艺短程硝化-反硝化除磷研究 程继辉,吴鹏,程朝阳,沈耀良(4539)

ANAMMOX菌利用零价铁转化氨和硝酸盐实验 周健,黄勇,袁怡,刘忻,李祥,沈杰,杨朋兵(4546)

基于GIS的天津市饮用水水质健康风险评价 符刚,曾强,赵亮,张玥,冯宝佳,王睿,张磊,王洋,侯常春(4553)

北京自备井水源内毒素污染及与其他水质参数的相关分析 张灿,刘文君,敖澍,史云,安代志,刘治平(4561)

广州市小学生多环芳烃内暴露水平 苏慧,赵波,张素坤,刘珊,任明忠,李杰,石小霞(4567)

构建三元混合污染物的三维等效图 刘雪,刘树深,刘海玲(4574)

化学提取法表征污染土壤中PAHs老化规律和蚯蚓富集特征 张亚楠,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,刘总堂,李娇,王代长,蒋新(4582)

不同取样尺度下华北落叶松人工林土壤呼吸的空间变异性 严俊霞,梁雅南,李洪建,李君剑(4591)

基于环境效应的土壤重金属临界负荷制图 施亚星,吴绍华,周生路,王春辉,陈浩(4600)

土壤中铅锌的稳定化处理及机制研究 谢伟强,李小明,陈灿,陈寻峰,钟宇,钟振宇,万勇,王琰(4609)

纳米氧化锌、硫酸锌和AM真菌对玉米生长的影响 李帅,刘雪琴,王发园,苗艳芳(4615)

蜈蚣草中砷与铈的赋存特征及其相互作用 张玉秀,马旭,廖晓勇,阎秀兰,马栋,龚雪刚(4623)

纳米沸石对土壤Cd形态及大白菜Cd吸收的影响 熊仕娟,徐卫红,谢文文,陈蓉,陈永勤,迟芬琳,陈序根,张进忠,熊治庭,王正银,谢德体(4630)

黑麦草、丛枝菌根对番茄Cd吸收、土壤Cd形态的影响 陈永勤,江玲,徐卫红,迟芬琳,陈序根,谢文文,熊仕娟,张进忠,熊治庭(4642)

耐盐类固醇激素降解菌交替赤杆菌MH-B5的降解特性、降解途径及其固定化 马聪,秦丹,孙倩,于昌平(4651)

浙江省瓯江氨氧化古菌和氨氧化细菌分布及多样性特征 李虎,黄福义,苏建强,洪有为,俞慎(4659)

缙云山马尾松林和柑橘林土壤微生物PLFA沿海拔梯度的变化 曾清苹,何丙辉,毛巧芝,吴耀鹏,黄祺,李源(4667)

华北平原耕作土壤特性对基因工程菌迁移的影响 张静,刘平,刘春,陈晓轩,张磊(4676)

再生铜冶炼过程多氯萘与二噁英类排放特征分析与控制技术评估 田亚静,姜晨,吴广龙,丁琼,王铁宇,吕永龙(4682)

《环境科学》第36卷(2015年)总目录 (4690)

《环境科学》征订启事(4347) 《环境科学》征稿简则(4454) 信息(4463,4530,4573,4581)

开放系统下方解石对磷的去除

李振炫^{1,2,3}, 刁家勇¹, 黄利东^{4*}, 陈艳芳¹, 刘大刚¹, 许正文¹

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044; 2. 江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室, 南京 210044; 3. 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京 210044; 4. 南京信息工程大学应用气象学院, 南京 210044)

摘要: 通过批量平衡法, 研究开放系统条件下方解石对磷的去除特性. 结果表明: ①方解石在开放系统中的预平衡过程, 在 24 h 左右便能完成; ②动力学的结果表明, 当初始浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磷去除在前 10 h 内便完成很大部分, 推测其去除行为主要由表面吸附进行; 当初始浓度为 $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磷去除主要是靠后期的磷沉淀方式来完成. ③当初始磷浓度 $\leq 2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应时间设为 10 h, 磷的去除过程可用 Langmuir 等温吸附模型来较好地拟合, 推测在该条件下, 表面吸附是磷去除过程中的主导作用方式. ④加入邻苯二甲酸的情况下, 当初始磷浓度 $< 2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磷的去除率下降了一些, 这是因为此时磷去除主要通过表面吸附完成, 而邻苯二甲酸与磷共同竞争表面上的吸附位点; 当初始磷浓度 $> 2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磷的去除率增大了一些, 这是因为邻苯二甲酸的加入促进了钙浓度的增加, 从而促进磷通过钙以沉淀的形式去除.

关键词: 磷; 方解石; 吸附; 动力学; 等温吸附

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2015)12-4523-08 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.2015.12.026

Removal of Phosphate by Calcite in Open-System

LI Zhen-xuan^{1,2,3}, DIAO Jia-yong¹, HUANG Li-dong^{4*}, CHEN Yan-fang¹, LIU Da-gang¹, XU Zheng-wen¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing 210044, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing 210044, China; 4. School of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: Batch methods were deployed to study the removal of phosphate by calcite in an open-system. Results showed that: ①The pre-equilibrium process of calcite in open system could be achieved within 24 hours ② The kinetic results showed that, at initial concentration of $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the phosphate removal was almost completed within 10 hours of the first phase. The observation may be attributed to surface adsorption. At initial concentration of $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the phosphate removal was mainly carried out by the precipitation of phosphate at later stage of the process; ③At initial concentration of $\leq 2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, setting 10 h as reaction time, the phosphate removal process was described well by the Langmuir model. It is hypothesized that surface adsorption was the principal removal way of phosphate; ④With the addition of phthalate, at initial concentration of $< 2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the phosphate removal rate experienced a small decrease. That was because phosphate was mainly removed by surface adsorption, and thus, phthalate was a competitor to phosphate for the same adsorption site. The phosphate removal rate increased a little at initial concentration of $> 2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, this was because the phosphate precipitation was reinforced by the increase of calcium concentration, which was caused by phthalate addition.

Key words: phosphate; calcite; sorption; kinetics; isotherm

磷是导致水体富营养化的主要原因之一^[1]. 方解石是容易获得且成本低廉的天然矿物, 相关研究表明方解石可有效去除水中的磷酸盐^[2]. 方解石除磷后的产物可直接用作酸性土壤的肥料^[3], 亦可被再次用于水中磷酸盐的去除^[4]. 为此, 探索利用廉价的方解石去除磷污染具有一定的实际价值.

不少学者对磷在方解石上的去除机制开展了大量的研究工作^[5-8], 一致认为: ①低磷浓度的条件下, 前期阶段磷去除主要通过表面吸附的方式进行, 相关研究通过吸附/解吸实验描述了该表面吸附过程^[9,10], 后期阶段是非晶态磷酸钙化合物向晶态磷

灰石转变的阶段, 但该转变过程非常缓慢. ②高磷浓度的条件下, 开始时少量的磷仍通过表面吸附的方式去除, 随后大量的磷是通过沉淀形成钙磷化合物(如透钙磷石、羟基磷灰石等)的形式去除, 相关工作借助光谱仪器表征了此类钙磷化合物^[11,12]. 对

收稿日期: 2015-05-19; **修订日期:** 2015-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(41303096, 41201515); 教育部留学回国科研启动基金项目(S131304001); 南京信息工程大学科研启动基金项目(S8111032001); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07204-002); 南京信息工程大学优秀本科毕业论文计划项目

作者简介: 李振炫(1981~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为矿物表面吸附过程, E-mail: zhenxuan325@163.com

* 通讯联系人, E-mail: ldhuangz@163.com

磷的去除机制达成以上共识的同时,学者们也发现,不同的平衡系统 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 条件(不同的平衡 pH 值)下,磷的去除行为规律是不同的^[10, 13]. 比如,赵雪松等^[14]的研究结果表明,相同的初始磷浓度条件下, pH 值为 7 时,磷的等温吸附曲线可用 Langmuir 模型来更好地拟合,而 pH 值为 9 时, Freundlich 模型则更好地拟合该等温吸附曲线.

自然的开放系统 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 是环境中含方解石的水溶液易达到的状态. 根据亨利定律,此开放系统中 CO_2 分压固定,溶液中 $[\text{CO}_2]$ 浓度也固定,平衡 pH 值接近等电点 (pH_{zpc})^[15, 16]. Li 等^[17]的研究表明,与其他平衡系统 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 条件(pH 远离等电点 pH_{zpc})相比,自然的开放系统 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ 条件(pH 接近等电点 pH_{zpc})下方解石的表面活性是最低的,相对而言,此条件下表面反应过程能被更清晰地描述. 然而,专门在该开放系统条件下研究磷去除行为的报道却很少. 为此,本文旨在研究开放系统条件下方解石对磷的去除行为.

另外,前期学者^[18~21]的研究工作表明,有机二羧酸会对磷的去除产生一定的影响,比如苹果酸、草酸、酒石酸等,但未提到邻苯二甲酸. 邻苯二甲酸是典型的芳香二羧酸,与上述有机二羧酸具有类似的结构,只不过是两个羧基之间的连接结构不同(一种是链烃结构,另一种是芳香烃结构). 同时,邻苯二甲酸是环境中常见的有机污染物,作者的前期工作^[22]也专门研究了邻苯二甲酸在方解石上的吸附特性. 鉴于此,本文也将研究邻苯二甲酸对磷去除的影响,以期研究其他芳香二羧酸对磷去除的影响提供借鉴.

1 材料与方法

1.1 实验材料

方解石(分析纯,西陇化工股份有限公司),粒径约 3 000 nm(粒径分析仪 Zetasizer Nano ZS90)、比表面积约为 $2.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (全自动气体吸附分析仪 Autosorb-iQ-AG-MP). 磷酸二氢钾、四水合钼酸铵、浓硫酸、抗坏血酸,均为分析纯;酒石酸锶钾为化学纯.

1.2 测试方法与仪器

磷酸盐浓度采用钼锑抗比色法测定,仪器为分光光度计(美国安捷伦科技有限公司, CARY-50)、pH 计(上海仪电科学仪器有限公司, PHSJ-4F)、恒温振荡器(太仓强乐实验设备有限公司, SHZ-82A)、原子吸收分光光度计(安捷伦上海分析仪器公司,

3150G, Ca 检测限为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司, TDZ5-WS)、恒温磁力搅拌器(金坛市医疗仪器厂, Feb-85).

1.3 实验方法

1.3.1 开放系统的预平衡实验

取 2 个 1 L 的高脚烧杯(2 个重复),加入 20 g 碳酸钙和 800 mL 水,通入经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤的空气,持续搅拌溶液,分别在 0、0.5、1.5、3、5、8.5、18.5、25、28、32、43、48 h 进行取样,取样前测 pH 和电导率,每次取样 10 mL,离心过滤($0.45 \mu\text{m}$ 水系滤膜)后测钙.

1.3.2 动力学实验

取 2 个 1 L 的高脚烧杯(2 个重复),按照 1.3.1 节的方法完成预平衡后,加入磷酸二氢钾溶液(使磷初始浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)后持续搅拌,并开始计时,分别在 0.5、1.5、3、5、10、23.5、28、33、47.5、72 h 取样,取样之前测 pH 和电导率,每次取 10 mL 样,离心过滤后测试磷和钙. 另设初始浓度为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷溶液,重复上述步骤.

1.3.3 等温吸附实验

与 1.3.2 节实验中保持相同的固液比,在 250 mL 玻璃瓶中加入 2.5 g 方解石和 100 mL 蒸馏水,采用 1.3.1 节中的方法对实验体系进行预平衡. 加入磷酸二氢钾溶液,配制不同的初始浓度(0.1、0.2、0.5、1、2.5、5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),重复 2 次. 根据 1.3.2 节的实验结果,以 10 h 作为磷的反应时间. 恒温振荡 10 h 后取样分析,取样操作条件同 1.3.2 节. 另外,温度设为:10、20 和 30°C ,分别进行上述实验步骤.

1.3.4 邻苯二甲酸对磷去除的影响实验

常温 25°C 下,在 250 mL 玻璃瓶中加入 2.5 g 方解石和 100 mL 蒸馏水,预平衡后加入邻苯二甲酸溶液(初始浓度为 $1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),恒温振荡 24 h,再加入磷酸二氢钾溶液,继续振荡 10 h 后取样,取样操作条件同 1.3.2 节. 磷的初始浓度设置为 0.5、1、2.5、5、10、20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 重复 2 次. 另外设置不加邻苯二甲酸的作为对照.

1.3.5 数据处理

计算磷的去除率(或吸附率) $R(\%)$,采用公式(1); 计算磷的去除量(或吸附量) $q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$,采用公式(2).

$$R = (c_0 - c_e) / c_0 \quad (1)$$

$$q_e = (c_0 - c_e) \times V / m \quad (2)$$

式中, c_0 和 c_e 分别为反应前、后溶液中的磷浓度

($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); q_e 为平衡时的磷吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); V 为溶液体积(L); m 为方解石的质量(g).

一、二级动力学方程见公式(3)和(4).

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303 \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 \times q_e^2) + (1/q_e) \times t \quad (4)$$

式中, q_e 代表平衡时的磷吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_t 代表在时间为 t 时的磷吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 、 k_2 分别表示一、二级吸附速率常数; t 为吸附时间(h).

2 结果与讨论

2.1 开放体系的预平衡

开放体系 $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的预平衡过程中, 钙浓度、pH 及电导率随时间变化的结果见图 1、图 2. 钙浓度的结果表明, 开始时不断上升, 24 h 后趋向稳定, 维持在 $32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右; 电导率的变化趋势与钙浓度的变化趋势相似, 24 h 后电导率维持在 $110 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. pH 的结果显示, 开始时 pH 值很高(约为 10), 随后逐渐下降, 24 h 后趋向稳定. 这由于开始阶段方解石溶解时, 大量的 CO_3^{2-} 释放到溶液中, 空气中 CO_2 不能迅速补给到溶液中来, 整个体系有点类似“封闭体系”^[15], pH 值很高, 随着反应的进行, CO_2 不断参与进来, pH 值不断下降. 根据研究报告^[23], 开放体系 $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡时的 pH 值接近 8.3, 该理论值与本实验结果相一致. 由此可见, 经过 24 h 的预平衡过程, 开放体系 $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 接近平衡状态.

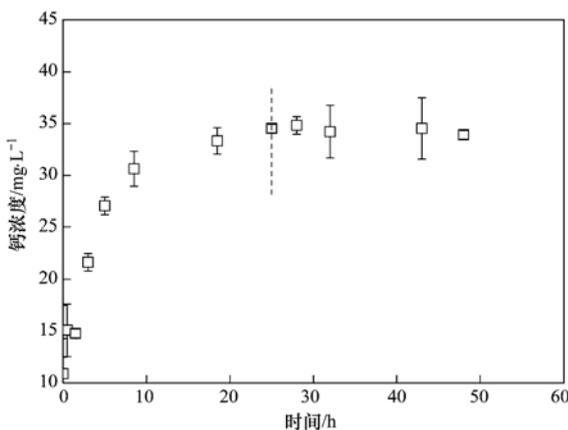


图 1 开放体系预平衡过程中钙浓度结果

Fig. 1 Calcium concentration during pre-equilibrium of the open system

2.2 磷去除的动力学研究

磷去除的动力学结果见图 3. 当初始浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 前 10 h 去除的速率很快, 磷的去除量已接近总去除量的 75%, 后期磷去除速率缓慢,

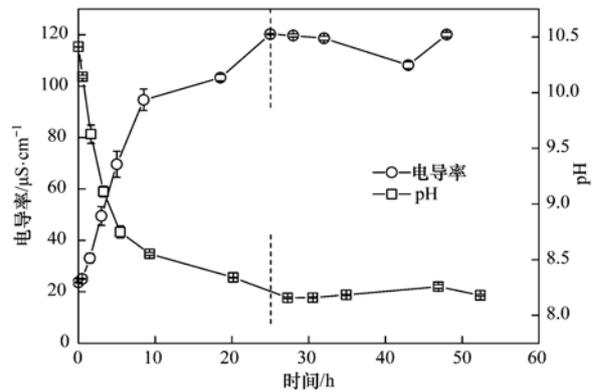


图 2 开放体系预平衡过程中 pH 及电导率结果

Fig. 2 The pH and conductivity during pre-equilibrium of the open system

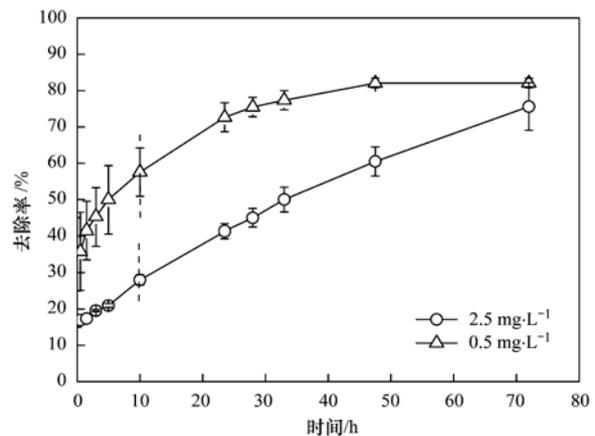


图 3 方解石去除磷的动力学结果

Fig. 3 Removal kinetics of phosphate by calcite

到 24 h 磷的去除已基本完成; 当初始浓度为 $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 前 10 h 去除的速率虽然也很快, 但磷去除的量仅占总去除量的 25%, 10 h 以后磷去除的量呈线性增加, 至 72 h 磷去除仍在继续.

前人的研究表明^[24,25], 磷在方解石上的去除行为呈现出两种方式: ①低磷浓度的条件下, 磷的去除主要通过前期表面吸附的方式进行, 其完成时间相对较快; ②高磷浓度的条件下, 磷主要通过后期以钙磷化合物沉淀形式来去除, 持续时间相对较长. 结合该研究结果, 笔者推测本实验中, 当初始浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磷的去除大部分是要靠前期的表面吸附来完成的, 且在 10 h 内完成了很大部分; 当初始浓度为 $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磷的去除主要通过磷沉淀的方式进行, 且大部分是在后期阶段完成(10 h 后). S_0 等^[10]关于磷在方解石上的去除动力学研究表明, 当初始浓度小于 $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磷的去除在 3 h 内便全部完成, 主要通过表面吸附来完成; 当初始浓度为 $3.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 磷的去除主要通过后期的

磷沉淀的方式进行,持续时间长达 70 h. 虽然该研究是在 pH 为 7.5 的平衡系统条件下进行的,但该研究结果与本实验结果较类似.

磷去除过程中,对应的钙浓度、pH 及电导率变化结果见图(图 4~6). 整体看来,钙浓度、pH、电导率开始时迅速上升,后期慢慢趋于稳定. 关于此整体变化趋势,笔者推测加入磷后,溶液中原有的平衡体系将受干扰,磷酸盐离子可能与 Ca^{2+} 发生络合作用,方解石将进一步溶解,为此 Ca 浓度, pH, 电导率将上升,直至新的平衡体系建立. 但上述这些仅仅是推测,具体的影响机制仍需深入研究. 具体的变化趋势阐述如下:①当初始浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,钙浓度、pH、电导率,10 h 之前迅速上升,10 h 后便渐趋稳定. 该变化趋势,从侧面佐证的去除反应在 10 h 内便基本完成. ②当初始浓度为 $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,钙浓度、pH、电导率,10 h 前上升迅速,10 h 后上升速率缓慢,但仍持续上升,一直到 72 h. 此后期的变化趋势从侧面辅证了磷的去除主要是在后期阶段完成(10 h 后).

磷的去除动力学模拟结果表明(见图 7),初始浓度为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,一级、二级动力学模型都能很好地模拟该动力学过程(相关系数均接近 0.99); 而初始浓度为 $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,一级动力学模型能很好地模拟(相关系数约 0.99),但二级动力学模型模拟的结果稍差(相关系数约 0.90). 此模拟结果从侧面暗示了,以上两种浓度下,磷的主导去除机制不一样.

但是,必须指出的是,本研究中引入 10 h 这个时间点,主要是从宏观角度来描述在某个时段内哪种去除机制更占主导地位,10 h 并不是一个绝对的可用于严格区分两种去除机制的时间点. Griffin 等^[26]的结果也表明,严格地选择一个时间点来界定磷的两种去除机制行为是不太可能的.

2.3 方解石对磷的等温吸附研究

结合前面 2.2 节中的结果,本实验中设定 10 h 作为磷去除的反应时间,从而尝试研究磷的等温吸附过程. 磷的等温吸附曲线见图 8. 结果表明,随着初始浓度增加,磷的吸附量上升,当增加到 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,不管在哪个温度条件下,磷的吸附量都有陡增的现象(图中虚框表示). 结合李祖荫等^[27]的研究结果,该“陡增”现象可解释如下:随着浓度的增加,磷去除的机制由表面吸附为主导反应,开始转变为以磷沉淀为主导反应. 不同温度下的磷去除量对比发现,随着温度的升高,磷的去除量也在增

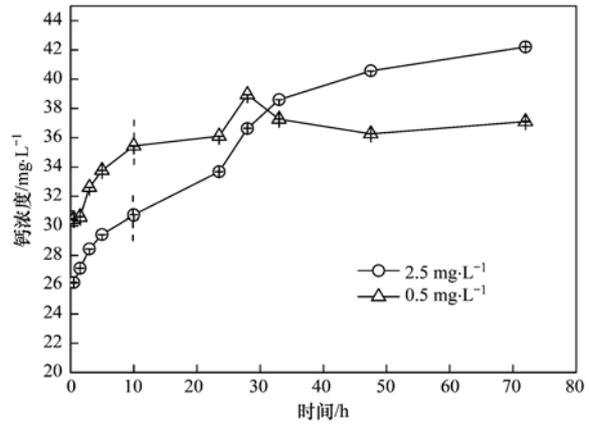


图 4 磷去除动力学过程中钙浓度结果

Fig. 4 Calcium concentration during phosphate removal kinetics

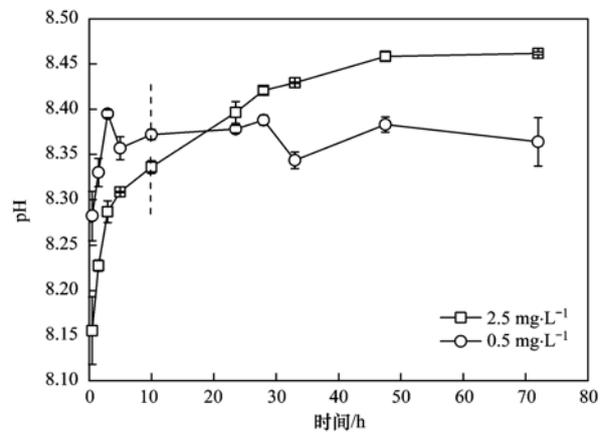


图 5 磷去除动力学过程中 pH 结果

Fig. 5 The pH during phosphate removal kinetics

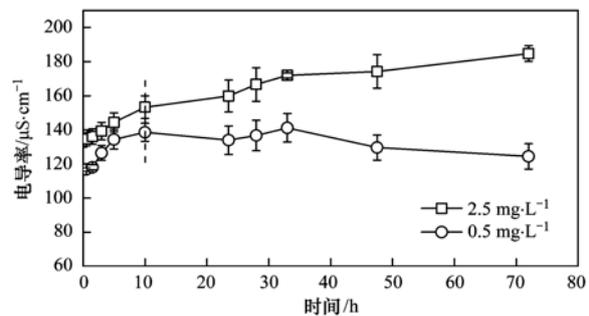


图 6 磷去除动力学过程中电导率结果

Fig. 6 Conductivity during phosphate removal kinetics

大. 许虹等^[13]的研究表明,即使在磷浓度很低的情况下,提高温度也有利于磷的去除. 王里奥等^[12]的研究也表明,温度上升,磷的去除率显著提高. 本实验结果与以上研究相吻合.

根据以上分析结果,高初始浓度条件下($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)已经出现磷沉淀现象,因此尝试描述磷的等温吸附过程时,主要针对图 7 中低初始浓度($\leq 2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的相关数据进行模型拟合. 运用

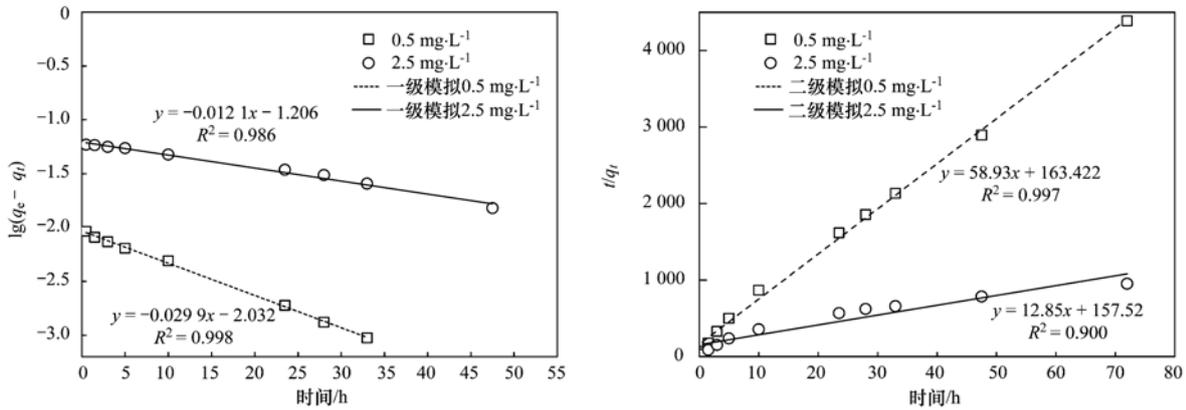


图 7 方解石去除磷的动力学过程模拟

Fig. 7 Removal kinetic model of phosphate removal by calcite

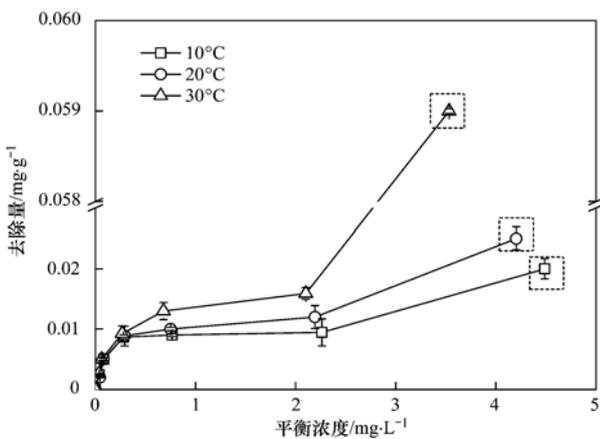


图 8 磷等温吸附曲线

Fig. 8 Phosphate sorption isotherm

Langmuir 等温吸附方程式 (5) 和 Freundlich 等温吸附方程式 (6) 来进行拟合.

$$c_e/q_e = 1/(Q_m \times K_b) + (1/Q_m) \times c_e \quad (5)$$

$$\lg q_e = \lg a + \frac{1}{n} \times \lg c_e \quad (6)$$

式中, q_e 为平衡时磷的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e 代表平

衡时溶液中磷浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); Q_m 为饱和时磷的吸附量; K_b 、 a 、 n 均为常数.

拟合结果见图 9 和表 1. 结果表明, 3 种温度下, Langmuir 模型拟合的相关系数均达到 0.99 以上, 且拟合所得的最大吸附量与实测值很接近, 但是用 Freundlich 模型拟合的相关系数相对较差. Griffin 等^[26]的研究也表明, 当 pH 为 8.4 左右, 磷浓度 $\leq 0.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 磷在方解石上的吸附能够运用 Langmuir 模型来拟合. 该研究结果与本实验结果相一致.

由此可见, 在开放系统条件下, 反应时间设为 10 h, 温度 10 ~ 30°C 范围内, 当初始磷浓度 $\leq 2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 磷的去除过程可以用 Langmuir 等温吸附模型很好地来拟合. 鉴于如此好的模型拟合, 推测在此条件下, 磷去除的方式, 是以表面吸附作为其主导方式.

以上磷去除过程中的钙浓度结果见图 10. 相同的温度条件下, 随着磷初始浓度增大 ($0 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 溶液中的钙浓度变化不大, 此现象表明,

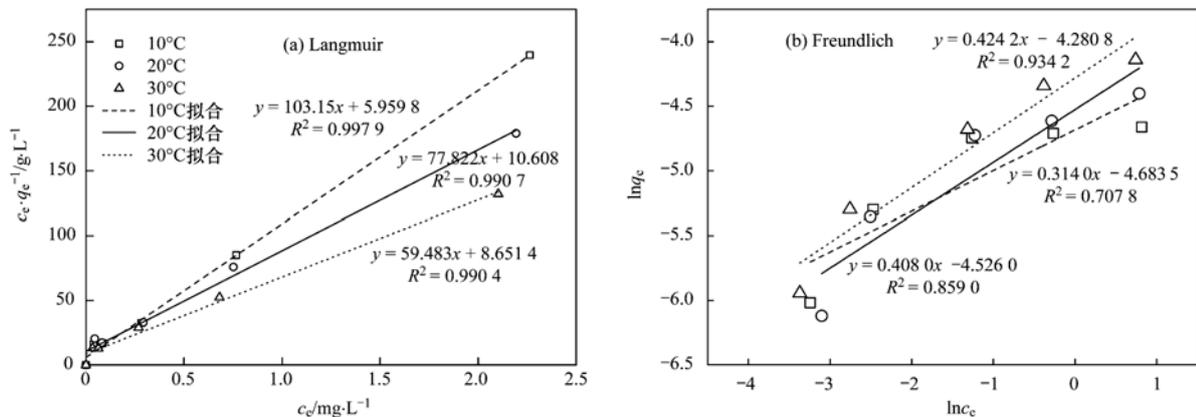


图 9 磷等温吸附曲线的线性拟合

Fig. 9 Langmuir and Freundlich linear fittings for phosphate adsorption isotherm

表 1 等温线拟合特征值

Table 1 Isotherm fitting characteristic values

温度/°C	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	Q_m	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2
10	0.009 7	17.3	0.997 9	0.013 8	0.424 2	0.934 2
20	0.012 9	7.34	0.990 7	0.009 2	0.314 0	0.707 8
30	0.016 8	6.88	0.990 4	0.010 8	0.408 0	0.859 0

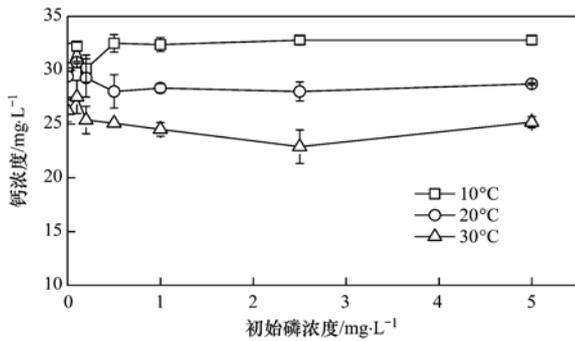


图 10 磷等温吸附过程中的 Ca 浓度结果

Fig. 10 Calcium concentration during phosphate adsorption isotherms

在该磷浓度范围内,尽管有钙磷化合物的沉淀反应发生,但对于溶液中钙浓度的影响不是很大. 不同温度下的钙浓度结果对比发现,溶液中的钙浓度随着温度的升高而降低. 这是因为在通常大气压条件下,方解石溶解度随着温度升高而降低^[28].

2.4 邻苯二甲酸对方解石去除磷的影响

邻苯二甲酸对磷去除率的影响结果见图 11, 钙浓度的结果见图 12. 钙浓度的结果表明,加入 1 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的邻苯二甲酸后,溶液中的钙浓度明显增大了很多. 结合李振炫等^[22]的研究结果来解释,这是由于邻苯二甲酸络合 Ca^{2+} 的能力相对较强,为了维持方解石的溶度积常数 K_{sp} 不变,溶液中的 Ca 浓度增大.

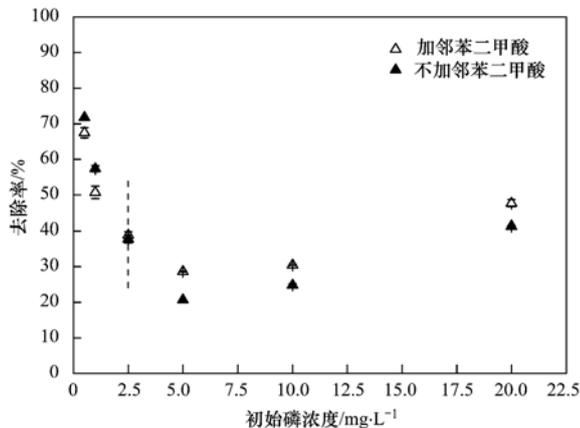


图 11 邻苯二甲酸对磷的去除率的影响

Fig. 11 Effects of phthalate on phosphate removal

磷的去除率结果表明,当初始磷浓度 $< 2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,发现在加入邻苯二甲酸的情况下,磷的去除率下降了一些. 其结果解释如下:如 2.3 节中的结论所述,当磷浓度 $< 2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,磷的去除是以表面吸附作为主导方式,当溶液中加入邻苯二甲酸后,邻苯二甲酸会对磷吸附构成竞争作用. 何振立等^[18]的研究表明,二羧酸离子能够与磷酸根竞争吸附点位,一般来说,二羧酸离子的浓度应 $> 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其竞争作用才显著. 印红伟等^[29]的研究结果表明,当溶液中加入 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙二酸,会对磷的去除产生抑制作用. 这些结果都与本实验结果相吻合.

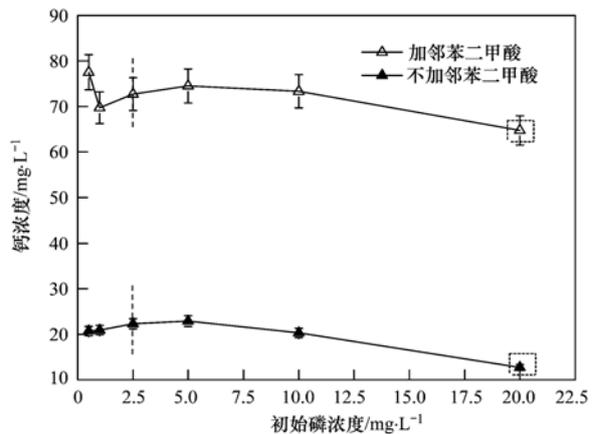


图 12 钙浓度的结果

Fig. 12 Calcium concentration

磷的去除率结果还表明,当初始磷浓度 $\geq 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在加入邻苯二甲酸的情况下,磷的去除率反而上升了一些. 其结果解释如下:结合 2.3 节中的结论所述,当磷浓度 $\geq 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,磷沉淀为磷去除过程中的主导反应. 加入邻苯二甲酸后溶液中的钙浓度明显上升,而根据林建伟等^[2]的研究结果,钙浓度的上升,会更加促进磷通过钙磷化合物的沉淀形式去除. 因此,本实验中磷的去除率比原先增大了很多. 而且,图 12 中钙浓度结果表明,当磷浓度从 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的过程中,不管加不加邻苯二甲酸,溶液中的 Ca 浓度都有下降的趋势,这从侧面反映了在此浓度范围内,磷的去除更

多是通过钙磷化合物沉淀的形式来进行的。Plant 等^[30]的研究也表明,当加入的磷浓度达到 $7.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,随着磷去除过程的推进,钙的浓度开始下降,此结果与本实验结果类似。

3 结论

(1) 开放体系 $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 经过 24 h 的预平衡过程,将接近平衡状态。

(2) 动力学的研究结果表明,在本开放系统条件下,当初始浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,磷的去除在前 10 h 便大部分完成了,推测其去除行为主要是由表面吸附进行;当初始浓度为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,前 10 h 仅去除了总磷的 20% 左右,其去除主要过程是在后期进行,其去除机制主要是通过磷沉淀的方式进行。

(3) 在开放系统条件下,反应时间设为 10 h,温度 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 范围内,当初始磷浓度 $\leq 2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,磷的等温吸附过程可以用 Langmuir 等温吸附模型很好地拟合。这也进一步说明,在该条件下,磷去除的过程中,表面吸附作用占据着主导地位。

(4) 加入邻苯二甲酸的情况下,当初始磷浓度 $< 2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,磷的去除率下降了一些,这是因为磷去除主要通过表面吸附完成,邻苯二甲酸与磷共同竞争表面上的吸附位点;当初始磷浓度 $> 2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,磷的去除率增大了一些,这是因为邻苯二甲酸的加入促进了钙浓度的增加,从而促进磷通过钙磷化合物的沉淀形式去除。

参考文献:

- [1] 钟山, 王里奥, 刘元元, 等. 方解石去除水体中高浓度磷酸盐的反应动力学[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, **41**(5): 2039-2045.
- [2] 林建伟, 朱志良, 赵建夫, 等. 方解石去除水中磷酸盐的影响因素研究[J]. 中国给水排水, 2006, **22**(15): 67-70.
- [3] Karageorgiou K, Paschalis M, Anastassakis G N. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **139**(3): 447-452.
- [4] Song Y H, Weidler P G, Berg U, et al. Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery[J]. Chemosphere, 2006, **63**(2): 236-243.
- [5] Freeman J S, Rowell D L. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite[J]. Journal of Soil Science, 1981, **32**(1): 75-84.
- [6] Yagi S, Fukushi K. Removal of phosphate from solution by adsorption and precipitation of calcium phosphate onto monohydrocalcite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, **384**(1): 128-136.
- [7] Liu Y, Sheng X, Dong Y H, et al. Removal of high-

concentration phosphate by calcite: effect of sulfate and pH[J]. Desalination, 2012, **289**: 66-71.

- [8] Perassi I, Borgnino L. Adsorption and surface precipitation of phosphate onto CaCO_3 -montmorillonite: effect of pH, ionic strength and competition with humic acid[J]. Geoderma, 2014, **232-234**: 600-608.
- [9] van der Weijden R D, Meima J, Comans R N J. Sorption and sorption reversibility of cadmium on calcite in the presence of phosphate and sulfate[J]. Marine Chemistry, 1997, **57**(1-2): 119-132.
- [10] Sørensen H U, Postma D, Jakobsen R, et al. Sorption of phosphate onto calcite; results from batch experiments and surface complexation modeling[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, **75**(10): 2911-2923.
- [11] Xu N, Yin H W, Chen Z G, et al. Mechanisms of phosphate retention by calcite: effects of magnesium and pH[J]. Journal of Soils and Sediments, 2014, **14**(3): 495-503.
- [12] 王里奥, 钟山, 刘元元, 等. 方解石去除废水中高浓度磷酸盐机理与影响因素[J]. 土木建筑与环境工程, 2009, **31**(4): 107-111.
- [13] 许虹, 张静, 高一鸣. 利用矿物方解石进行水体除磷实验研究[J]. 地学前缘, 2008, **15**(4): 138-141.
- [14] 赵雪松, 胡小贞, 卢少勇, 等. 不同粒径方解石在不同 pH 值时对磷的等温吸附特征与吸附效果[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(9): 1872-1877.
- [15] 王晓蓉. 环境化学[M]. 南京: 南京大学出版社, 1993. 18-36.
- [16] van Cappellen P, Charlet L, Stumm W, et al. A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, **57**(15): 3505-3518.
- [17] Li Z, Hofmann A, Wolthers M, et al. Reversibility of cadmium sorption to calcite revisited[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, **368**(1): 434-442.
- [18] 何振立, 袁可能, 朱祖祥. 有机阴离子对磷酸根吸附的影响[J]. 土壤学报, 1990, **27**(4): 377-384.
- [19] Lopez-Hernandez D, Siebert G, Rodriguez J V. Competitive adsorption of phosphate with malate and oxalate by tropical soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1986, **50**: 1460-1462.
- [20] 胡红青, 贺纪正, 李学垣. 多种有机酸共存对可变电荷土壤吸附磷的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 1999, **5**(2): 122-128.
- [21] 陈宇晖, 李方敏. 有机酸对土壤磷吸附的影响[J]. 湖北农学院学报, 1998, **18**(2): 121-124.
- [22] 李振炫, 黄利东, 陈艳芳, 等. 开放系统下方解石对邻苯二甲酸的吸附[J]. 环境科学, 2015, **36**(7): 2547-2553.
- [23] Michard G. Chimie des eaux naturelles[M]. Paris, France: Publisud, 2002. 145-180.
- [24] Cole C V, Olsen S R, Scott C O. The nature of phosphate sorption by calcium carbonate[J]. Soil Science Society of America Journal, 1953, **17**(4): 352-356.

- [25] Stumm W, Leckie J O. Phosphate exchange with sediments: its role in the productivity of surface water[A]. In: Jenkins S H. *Advances in Water Pollution Research* [M]. Oxford: Pergamon Press, 1970, **2**: 1-16.
- [26] Griffin R A, Jurinak J J. The interaction of phosphate with calcite[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1973, **37** (6): 847-850.
- [27] 李祖荫, 吕家珑. 碳酸钙与物理粘粒固磷特性的研究[J]. *土壤*, 1995, **27**(6): 304-310.
- [28] 闫志为, 张志卫. 氯化物对方解石和白云石矿物溶解度的影响[J]. *水文地质工程地质*, 2009, (1): 113-118.
- [29] 印红伟, 陈志刚, 张杰, 等. 影响方解石去除水体中高浓度磷酸盐的因素[J]. *苏州科技学院学报(自然科学版)*, 2014, **31**(1): 48-52.
- [30] Plant L J, House W A. Precipitation of calcite in the presence of inorganic phosphate [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, **203** (1-3): 143-153.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2015年10月21日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了2014年度中国科技论文统计结果.统计结果显示2014年度《环境科学》多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.

《环境科学》综合评价总分76.00,排名第一,总被引频次7733,影响因子1.294.

综合评价总分是根据中国科技期刊综合评价指标体系,计算多项科学计量指标(总被引频次、影响因子、他引率、基金论文比、引文率等),采用层次分析法确定重要指标的权重,分学科对每种期刊进行综合评定,计算出每个期刊的综合评价总分.这项指标屏蔽了各个学科之间总体指标背景值的差异,使科技期刊可以进行跨学科比较.根据发布的统计结果,2014年度《环境科学》综合评价总分76.00,在被统计的33种环境科学技术及资源科学技术类期刊中名列第一.

CONTENTS

Characterization of Water-soluble Ions in PM _{2.5} of Beijing During 2014 APEC	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (4325)
PM _{2.5} Background Concentration at Different Directions in Beijing in 2013	LI Yun-ting, CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (4331)
Comparative Analysis on the Improvement of Air Quality in Beijing During APEC	LI Wen-tao, GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, <i>et al.</i> (4340)
Weekend Effect in Distributions of Particulate Matters, Main Gas Pollutants and Aerosol Size in Spring of Jiaying	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (4348)
Influence of Burning Fireworks on Air Quality During the Spring Festival in the Pearl River Delta	ZHAO Wei, FAN Shao-jia, XIE Wen-zhang, <i>et al.</i> (4358)
Characteristic of Mercury Emissions and Mass Balance of the Typical Iron and Steel Industry	ZHANG Ya-hui, ZHANG Cheng, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4366)
Magnetic Response of Dust-loaded Leaves in Parks of Shanghai to Atmospheric Heavy Metal Pollution	LIU Fei, CHU Hui-min, ZHENG Xiang-min (4374)
Characteristics and Resources of Fly Ash Particles in the Snowpack of Jinfo Mountain, Chongqing	YU Zheng-liang, YANG Ping-heng, JING Wei-li, <i>et al.</i> (4381)
Removal of Mixed Waste Gases by a Biotrickling Filter Packed with a Novel Combined Packing Material	MEI Yu, CHENG Zhuo-wei, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (4389)
Low-Concentration CO ₂ Adsorption on Polyaniline/Zeolite Y Composites	LIU Feng-ling, LU Xia, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4396)
Chemical Characteristics of Atmospheric Wet Deposition in Winter and Its Forestry Canopy Interception Mechanism in Red Soil Hilly Area	HAO Zhuo, GAO Yang, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (4403)
Dynamic Characteristics of Base Cations During Wet Deposition in Evergreen Broad-leaf Forest Ecosystem	AN Si-wei, SUN Tao, MA Ming, <i>et al.</i> (4414)
Estimation of Diffuse Attenuation Coefficient of Photosynthetically Active Radiation in Xin'anjiang Reservoir Based on Landsat 8 Data	ZHANG Yi-bo, ZHANG Yun-lin, ZHA Yong, <i>et al.</i> (4420)
Spatial Distribution of Stable Isotopes in Particle Organic Matters and Sediments from Baishi Reservoirs	GUO Kai, ZHAO Wen, WANG Shan, <i>et al.</i> (4430)
Response of Phytoplankton Functional Groups to Eutrophication in Summer at Xiaoguan Reservoir	LI Lei, LI Qiu-hua, JIAO Shu-lin, <i>et al.</i> (4436)
Environmental Effect of Substrate Amelioration on Lake; Effects on <i>Phragmites communis</i> Growth and Photosynthetic Fluorescence Characteristics	YU Ju-hua, ZHONG Ji-cheng, FAN Cheng-xin, <i>et al.</i> (4444)
Variation Characteristics of Cave Water Hydrogeochemistry in Naduo Cave of Guizhou and Its Implications for Environment Research	SHEN Wei, WANG Jian-li, WANG Jia-lu, <i>et al.</i> (4455)
Response Mechanism of Trace Metals in the Bishuiyan Subterranean River to the Rainfall and Their Source Analysis	ZOU Yan-e, JIANG Ping-ping, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (4464)
Residue Concentration and Distribution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Surface Water from Qiantang River in Hangzhou Section	ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, <i>et al.</i> (4471)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Surface Sediments from Middle Reaches of the Yangtze River	TIAN Qi-chang, TANG Hong-bo, XIA Dan, <i>et al.</i> (4479)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Urban Surface Water Sediments from Yongkang	QI Peng, YU Shu-quan, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4486)
Effects of Citric Acid on Activation and Methylation of Mercury in the Soils of Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	QIN Cai-qing, LIANG Li, YOU Rui, <i>et al.</i> (4494)
Impacts of Microorganisms on Degradation and Release Characteristics of Organic Phosphorus in Lake Sediments During Freezing Season	ZUO Le, LÜ Chang-wei, HE Jiang, <i>et al.</i> (4501)
Sedimentary Phosphorus Forms Under Disturbances and Algae in Taihu Lake	CHEN Jun, LI Da-peng, ZHU Pei-ying, <i>et al.</i> (4509)
Interception Effect of Vegetated Drainage Ditch on Nitrogen and Phosphorus from Drainage Ditches	ZHANG Shu-nan, XIAO Run-lin, LIU Feng, <i>et al.</i> (4516)
Removal of Phosphate by Calcite in Open-System	LI Zhen-xuan, DIAO Jia-yong, HUANG Li-dong, <i>et al.</i> (4523)
Adsorption of Cu on Core-shell Structured Magnetic Particles: Relationship Between Adsorption Performance and Surface Properties	LI Qiu-mei, CHEN Jing, LI Hai-ning, <i>et al.</i> (4531)
Shortcut Nitrosation-Denitrifying Phosphorus Removal Based on High-quality Carbon Source in Combined Process of CAMBR	CHENG Ji-hui, WU Peng, CHENG Chao-yang, <i>et al.</i> (4539)
Simultaneous Biotransformation of Ammonium and Nitrate via Zero-Valent Iron on Anaerobic Conditions	ZHOU Jian, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4546)
Health Risk Assessment of Drinking Water Quality in Tianjin Based on GIS	FU Gang, ZENG Qiang, ZHAO Liang, <i>et al.</i> (4553)
Endotoxin Contamination and Correlation with Other Water Quality Parameters of Groundwater from Self-Contained Wells in Beijing	ZHANG Can, LIU Wen-jun, AO Lu, <i>et al.</i> (4561)
Internal Exposure Levels of PAHs of Primary School Students in Guangzhou	SU Hui, ZHAO Bo, ZHANG Su-kun, <i>et al.</i> (4567)
Construction of Three-Dimensional Isobologram for Ternary Pollutant Mixtures	LIU Xue, LIU Shu-shen, LIU Hai-ling (4574)
Aging Law of PAHs in Contaminated Soil and Their Enrichment in Earthworms Characterized by Chemical Extraction Techniques	ZHANG Ya-nan, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, <i>et al.</i> (4582)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Larch Plantation of North China at Different Sampling Scales	YAN Jun-xia, LIANG Ya-nan, LI Hong-jian, <i>et al.</i> (4591)
Mapping Critical Loads of Heavy Metals for Soil Based on Different Environmental Effects	SHI Ya-xing, WU Shao-hua, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (4600)
Stabilization Treatment of Pb and Zn in Contaminated Soils and Mechanism Studies	XIE Wei-qiang, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (4609)
Effects of ZnO Nanoparticles, ZnSO ₄ and Arbuscular Mycorrhizal Fungus on the Growth of Maize	LI Shuai, LIU Xue-qin, WANG Fa-yuan, <i>et al.</i> (4615)
Occurrence Characteristics of Pyrene and Arsenate and Their Interaction in <i>Pteris vittata</i> L.	ZHANG Yu-xiu, MA Xu, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (4623)
Effect of Nano Zeolite on Chemical Fractions of Cd in Soil and Its Uptake by Cabbage	XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, XIE Wen-wen, <i>et al.</i> (4630)
Effect of Ryegrass and Arbuscular Mycorrhizal on Cd Absorption by Varieties of Tomatoes and Cadmium Forms in Soil	CHEN Yong-qin, JIANG Ling, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (4642)
Degradation of Steroidal Hormones by Salt-tolerant <i>Altererythrobacter</i> Strain MH-B5; Degradation Characteristics, Metabolites and Its Immobilization	MA Cong, QIN Dan, SUN Qian, <i>et al.</i> (4651)
Distribution and Diversity of Ammonium-oxidizing Archaea and Ammonium-oxidizing Bacteria in Surface Sediments of Oujiang River	LI Hu, HUANG Fu-yi, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4659)
Effects of Different Altitudes on Soil Microbial PLFA and Enzyme Activity in Two Kinds of Forests	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, MAO Qiao-zhi, <i>et al.</i> (4667)
Effects of Cultivation Soil Properties on the Transport of Genetically Engineered Microorganism in Huabei Plain	ZHANG Jing, LIU Ping, LIU Chun, <i>et al.</i> (4676)
Assessment of Emission and Co-Reduction of PCDD/Fs and PCNs in the Secondary Copper Production Sector	TIAN Ya-jing, JIANG Chen, WU Guang-long, <i>et al.</i> (4682)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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12月15日 第36卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 12 Dec. 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

国内外公开发行人