

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第1期

Vol.38 No.1

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊冬季挥发性有机物来源解析及苯系物健康评估	张玉欣, 安俊琳, 林旭, 王俊秀, 师远哲, 刘静达 (1)
南京冬季重污染过程中黑碳气溶胶的混合态及粒径分布	蒋磊, 汤莉莉, 潘良宝, 刘丹彤, 花艳, 张运江, 周宏仓, 崔玉航 (13)
基于 GAM 模型分析影响因素交互作用对 PM _{2.5} 浓度变化的影响	贺祥, 林振山 (22)
模拟烹饪油烟的粒径分布与扩散	李双德, 徐俊波, 莫胜鹏, 李文辉, 高佳佳, 曹亚裙, 陈运法 (33)
基于光谱分析仪的通量-梯度法测量小型池塘水-气界面温室气体交换通量	赵佳玉, 张弥, 肖薇, 王伟, 吴红艳, 张圳, 肖启涛, 胡诚, 于洲, 曹正达, 徐敬争, 刘寿东, 李旭辉 (41)
闽江口短叶茳茅 + 芦苇沼泽湿地大、小潮日土壤间隙水溶解性 CH ₄ 与 CO ₂ 浓度日动态	谭立山, 杨平, 何露露, 黄佳芳, 胡智强, 全川 (52)
河南鸡冠洞 CO ₂ 季节和昼夜变化特征及影响因子比较	张萍, 杨琰, 孙喆, 梁沙, 张娜, 田宁, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (60)
蠡湖表层沉积物荧光溶解性有机质 (FDOM) 荧光光谱特征	陈俊伊, 王书航, 姜霞, 黄晓峰, 赵丽 (70)
滇池沉积物有机质沉积特征与来源解析	韩秀秀, 黄晓虎, 余丽燕, 杨浩, 黄昌春, 黄涛, 余艳红, 罗玉 (78)
紫色土小流域浅层井水中胶体颗粒的季节变化	张维, 唐翔宇, 鲜青松 (87)
太湖湖滨带春季悬浮物沉降特征与水体营养盐响应	祁闯, 王国祥, 吴馨婷, 许晓光, 韩睿明, 吴松峻 (95)
基于 LDI 的土地利用类型与湿地水质的相关性: 以苏州太湖三山岛国家湿地公园为例	杨朝辉, 苏群, 陈志辉, 白俊武, 钱新强, 张志敏 (104)
基于分位数回归的洱海藻类对氮、磷及水温的响应特征	陈小华, 李小平, 钱晓雍, 胡双庆 (113)
深水型水库藻形态功能组 (MBFG) 的季节演替特征	杨毓, 卢金锁, 张颖 (121)
三峡库区水体中可溶性 C、N 变化及影响因素	范志伟, 郝庆菊, 黄哲, 柴雪思, 江长胜 (129)
三峡库区古夫河小流域氮磷排放特征	华玲玲, 李文超, 翟丽梅, 崔超, 刘宏斌, 任天志, 张富林, 雷秋良 (138)
黄土高原坝系流域干湿季交替下氮输出特征及其源解析: 以羊圈沟为例	贾珺杰, 高扬, 陈维梁, 郝卓, 汪亚峰, 陈利顶 (147)
5 种沉水植物的氮、磷吸收和水质净化能力比较	金树权, 周金波, 包薇红, 陈君, 李丹丹, 李洋 (156)
骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估	张芹, 张圣虎, 汪贞, 郭敏, 刘济宁, 石利利, 古文 (162)
大冶湖表层沉积物-水中多环芳烃的分布、来源及风险评价	张家泉, 胡天鹏, 邢新丽, 郑煌, 张丽, 占长林, 刘红霞, 肖文胜, 祁士华 (170)
pH 和络合剂对五价砷在水钠锰矿和水铁矿表面吸附行为的影响	王华伟, 李晓月, 李卫华, 孙英杰 (180)
紫外辐射对高岭土混凝过程的影响机制	王文东, 王昌鑫, 刘荟, 韩雨 (188)
水环境中溶解态腐殖酸对锌抗甲状腺激素干扰效应的影响	艾扬, 孔东东, 于畅, 沈扬, 李剑 (195)
污水中常见违禁药物分析方法优化及验证	高婷婷, 杜鹏, 徐泽琼, 杨军, 张华方, 李喜青 (201)
阴极电场增强活性炭纤维-臭氧体系去除水中硝基苯	赵纯, 张帅, 周宇, 李琨, 周炜, 黎鹏宇, 杨广, 孙志华, 郑怀礼 (212)
碳纳米管改性 PVDF 中空纤维超滤膜处理二级出水抗污染性能研究	王利颖, 石洁, 王凯伦, 关羽琪, 郭瑾 (220)
曝气生物滤池 (Fe ²⁺) -臭氧组合工艺强化处理石化二级出水	徐敏, 吴昌永, 周岳溪, 郭明昆, 王翼 (229)
4 种反应器中厌氧氨氧化菌完整梯烷脂的特异性	王晗, 方芳, 李凯, 邢晖, 郭劲松, 陈猷鹏, 曾前松 (238)
疏自养填充床反应器降解水中高浓度高氯酸盐的特性及菌群分析	张超, 陶华强, 宋圆圆, 逯彩彩, 郭延凯, 廉静, 郭建博 (247)
CANON 在 SBAF 中的快速启动及其微生物特征	刘竹寒, 岳秀, 于广平, 金腊华, 唐嘉丽, 吉世明 (253)
高浓度游离氨冲击负荷对生物硝化的影响机制	季民, 刘灵婕, 翟洪艳, 刘京, 苏晓 (260)
有机物对亚硝化颗粒污泥中功能菌活性的影响	王书永, 钱飞跃, 王建芳, 沈耀良 (269)
一种新型生物膜法除磷工艺中聚磷菌的富集培养过程	郑莹, 潘杨, 周晓华, 廖炬弘, 孟璇, 夏健伟 (276)
应用于矿山修复的高效菌株鉴定与溶岩机制: 基于增强回归树分析	吴雁雯, 张金池, 郭晓平, 刘鑫 (283)
镉对铜绿假单胞菌降解水体中壬基酚的影响	史广宇, 程媛媛, 施维林 (294)
华北平原不同农田管理措施对于土壤碳库的影响	石小霞, 赵诣, 张琳, 吴文良, 孟凡乔 (301)
缙云山柑橘林土壤微生物磷脂脂肪酸 (PLFAs) 及酶活性的季节变化特征	李南洁, 曾清苹, 何丙辉, 周飞 (309)
中条山十八河铜尾矿库微生物群落组成与环境适应性	刘晋仙, 李鑫, 景炬辉, 贾彤, 刘兴港, 王小云, 柴宝峰 (318)
安徽省部分城市土壤中全氯化物空间分布及来源解析	李法松, 倪卉, 黄涵宇, 徐志兵, 张倩, 李长霞, 黄文秀, 金陶胜 (327)
不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响: 对土壤活性有机碳的影响	赵世翔, 于小玲, 李忠徽, 杨艳, 刘丹, 王旭东, 张阿凤 (333)
水分管理模式与土壤 Eh 值对水稻 Cd 迁移与累积的影响	田桃, 曾敏, 周航, 徐珺, 杨文强, 辜娇峰, 邹佳玲, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (343)
砒、镉单一及复合污染胁迫下土壤生态功能稳定性的影响机制	陈欣瑶, 杨惠子, 李敏, 牛晓丛, 苏雨轩, 张园 (352)
生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响	高瑞丽, 唐茂, 付庆灵, 郭光光, 李晚, 胡红青 (361)
某电镀厂六价铬污染土壤还原稳定化试剂筛选与过程监测	李培中, 吕晓健, 王海见, 杨苏才, 魏文侠, 宋云 (368)
多孔 SBA-15 颗粒对 Cd(II) 的吸附缝合及其对土壤 Cd(II) 的修复潜力	黄辉, 宁西翠, 郭瞻宇, 郭堤, 张增强, 李荣华, 王力, Ali Amjad (374)
卤系阻燃剂在东江鱼体中的生物富集	何明靖, 杨婷, 李琦, 王登祥, 赵佳渊 (382)
广州市蔬菜中重金属污染特征研究与评价	陈志良, 黄玲, 周存宇, 钟松雄, 王欣, 戴玉, 蒋晓璐 (389)
蔬菜镉 (Cd) 富集因子变化特征及其影响因素	杨阳, 李艳玲, 陈卫平, 王美娥, 彭驰 (399)
施用污泥堆肥品对土壤和植物总汞及甲基汞的影响	余亚伟, 杨雨洽, 张成, 易建婷, 安思危, 王定勇 (405)
大气臭氧污染对冬小麦气孔吸收通量的影响机制及其时空格局	赵辉, 郑有飞, 曹嘉晨, 徐静馨, 黄积庆, 袁月 (412)
《环境科学》征稿简则 (12) 《环境科学》征订启事 (194) 信息 (21, 51)	

pH和络合剂对五价锑在水钠锰矿和水铁矿表面吸附行为的影响

王华伟, 李晓月, 李卫华, 孙英杰*

(青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛 266033)

摘要: 研究了pH和络合剂对Sb(V)在水钠锰矿和水铁矿表面吸附性能的影响。结果表明,水钠锰矿和水铁矿对Sb(V)有良好的去除效果,初始pH显著影响水钠锰矿和水铁矿对Sb(V)的去除效率。随着初始pH值的降低,水钠锰矿和水铁矿对Sb(V)的去除率显著增加。在初始pH 5.0时,Sb(V)的去除率、吸附速率和吸附量要优于pH 7.0和9.0。Sb(V)在水钠锰矿和水铁矿表面的吸附行为符合准二级动力学模型。在初始pH 5.0时,Langmuir模型可以较好地描述Sb(V)在水钠锰矿和水铁矿表面的吸附过程。柠檬酸和乙二胺四乙酸(EDTA)两种络合剂显著抑制了Sb(V)在水钠锰矿和水铁矿表面的吸附效果。

关键词: 五价锑; 吸附行为; 水铁矿; 水钠锰矿; pH; 络合剂

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)01-0180-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201606165

Effects of pH and Complexing Agents on Sb(V) Adsorption onto Birnessite and Ferrihydrite Surface

WANG Hua-wei, LI Xiao-yue, LI Wei-hua, SUN Ying-jie*

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China)

Abstract: Effects of pH and complexing agents on Sb(V) adsorption onto birnessite and ferrihydrite surface were investigated. The results indicated that birnessite and ferrihydrite had strong ability to adsorb Sb(V). The removal efficiencies of Sb(V) by birnessite and ferrihydrite were dependent on the initial pH in solution. The removal efficiency of Sb(V) increased with the decrease of solution pH. At pH 5.0, the removal efficiencies, adsorption rate and adsorption capacity were better than those at pH 7.0 or 9.0. The adsorption process of Sb(V) on birnessite and ferrihydrite could be well described by the pseudo-second-order model. The Langmuir model best described the adsorption behavior of Sb(V) by birnessite and ferrihydrite at pH 5.0. The presence of citric acid or EDTA had significant effect on Sb(V) adsorption onto birnessite and ferrihydrite.

Key words: Sb(V); adsorption behaviour; ferrihydrite; birnessite; pH; complexing agents

锑(Sb)是一种有毒类金属元素,锑和锑化合物广泛用来生产阻燃剂、合金、催化剂、颜料等^[1]。锑和锑化合物因其具有高毒性被USEPA、EU和中国环境保护部列为优先控制污染物。中国是世界范围内锑储量最多的国家,也是最大的锑生产国家。由于锑矿的过度开采和含锑产品的消耗,大量的含锑废物释放到大气、土壤和水体环境中^[1~5]。有研究表明,我国湖南锡矿山矿物附近土壤锑的含量高达5 045 mg·kg⁻¹^[6]。水体和土壤中锑的存在形态、价态与污染环境的pH和Eh密切相关,主要以无机的三价锑和五价锑为主。当pH大于2.7时,五价锑主要以含氧负阴离子形式存在[Sb(OH)₆]⁻,而在pH为2.0~10.4时三价锑主要以中性分子存在[Sb(OH)₃]^[7]。在锑污染表层土壤中,锑主要以氧化态的五价锑为主^[8,9]。

锑在土壤环境中的迁移转化与土壤类型密切相关^[10,11]。Fan等^[10]研究了五价锑在7种土壤上的吸

附行为,五价锑的最大吸附量在134~1 333 mg·kg⁻¹之间,同时也证实土壤中铁、铝矿物在五价锑的吸附过程中起到重要作用。李璐璐等^[11]对比研究了五价锑在我国红壤和棕色石灰土表面的吸附行为,结果表明,红壤对五价锑的吸附量和吸附速率均大于棕色石灰土,五价锑在红壤表面吸附是一个快速不可逆过程。通过形态分析进一步证实了锑在土壤中的存在形式主要以金属氧化物结合为主。此外,李璐璐等^[12]和Cai等^[13]也通过柱实验研究了锑在土壤中的迁移行为。可见,不同土壤类型对五价锑的吸附效果之间差异性可能与土壤的矿物组成密切相关。

收稿日期: 2016-06-23; 修订日期: 2016-08-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(51678315)

作者简介: 王华伟(1984~),男,博士,讲师,主要研究方向为重金属在铁、锰氧化物表面的环境化学行为, E-mail: wanghuawei210@163.com

* 通信作者, E-mail: yjsun1971@126.com

铁、锰氧化物是土壤中普遍存在的金属氧化物之一. 由于它们很高的反应活性, 在固定重金属^[14~18]、降解有机物^[19~21]、减少温室气体产生^[22,23]等方面起到重要作用. Belzile 等^[14]对比研究了三价铈在铁和锰氧化物表面的氧化和吸附行为, 三价铈在铁氧化物和锰氧化物表面的吸附性能存在差异. Guo 等^[15]对比研究了 α -FeOOH、 β -FeOOH 和 α -Fe₂O₃ 等 6 种铁氧化物对三价铈和五价铈的吸附行为, 表明无定型的水铁矿对五价铈的吸附效果远高于其他五种铁氧化物. Xi 等^[16]证明了磷酸盐的存在对三价铈在针铁矿表面的吸附效果有显著影响. 季海冰等^[17]研究了三价铈在 δ 、 α 和 β 态这 3 种不同形态 MnO₂ 表面的吸附特征, 结果表明, 三价铈在晶形较差的 δ 态 MnO₂ 表面的吸附速率较 β 态 MnO₂ 快, 吸附过程符合一级反应动力学, 而 β 态 MnO₂ 吸附过程符合二级反应动力学曲线. 此外, 铁、锰复合氧化物对五价铈也有良好的去除效果^[24,25]. 从以前的研究报道可以看出, 矿物晶形存在一定缺陷的铁、锰氧化物(如水钠锰矿和水铁矿等)在吸附五价铈的方面表现出良好的性

能^[26~28]. 可见, 五价铈在这类铁、锰氧化物表面的吸附行为会直接影响铈的迁移与转化, 但该方面的研究还不深入. 本文主要研究五价铈在水钠锰矿和水铁矿表面的吸附行为, 重点为水钠锰矿和水铁矿对五价铈的吸附动力学和吸附等温线, 及初始 pH 和络合剂对五价铈吸附效果的影响. 该方面的研究有利于进一步理解重金属铈在土壤矿物表面的环境行为.

1 材料与方法

1.1 水钠锰矿和水铁矿的制备和表征

1.1.1 合成水钠锰矿

本实验所用的水钠锰矿合成方法见文献[29]. 具体过程为: ① 将 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液的烧杯置于磁力搅拌器上, 缓慢加入 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高锰酸钾溶液, 搅拌 0.5 h; ② 用滴管逐滴加入 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化锰于上述溶液中, 继续反应 0.5 h, 静置 1 h, 弃去上清液, 用一次水洗涤沉淀 3 次, 置于 85℃ 烘干, 所得棕黑色沉淀即为水钠锰矿.

水钠锰矿结构特征如图 1 所示. 水钠锰矿的粒径在 100 μm 左右[图 1(a)]. X 射线衍射(XRD)结

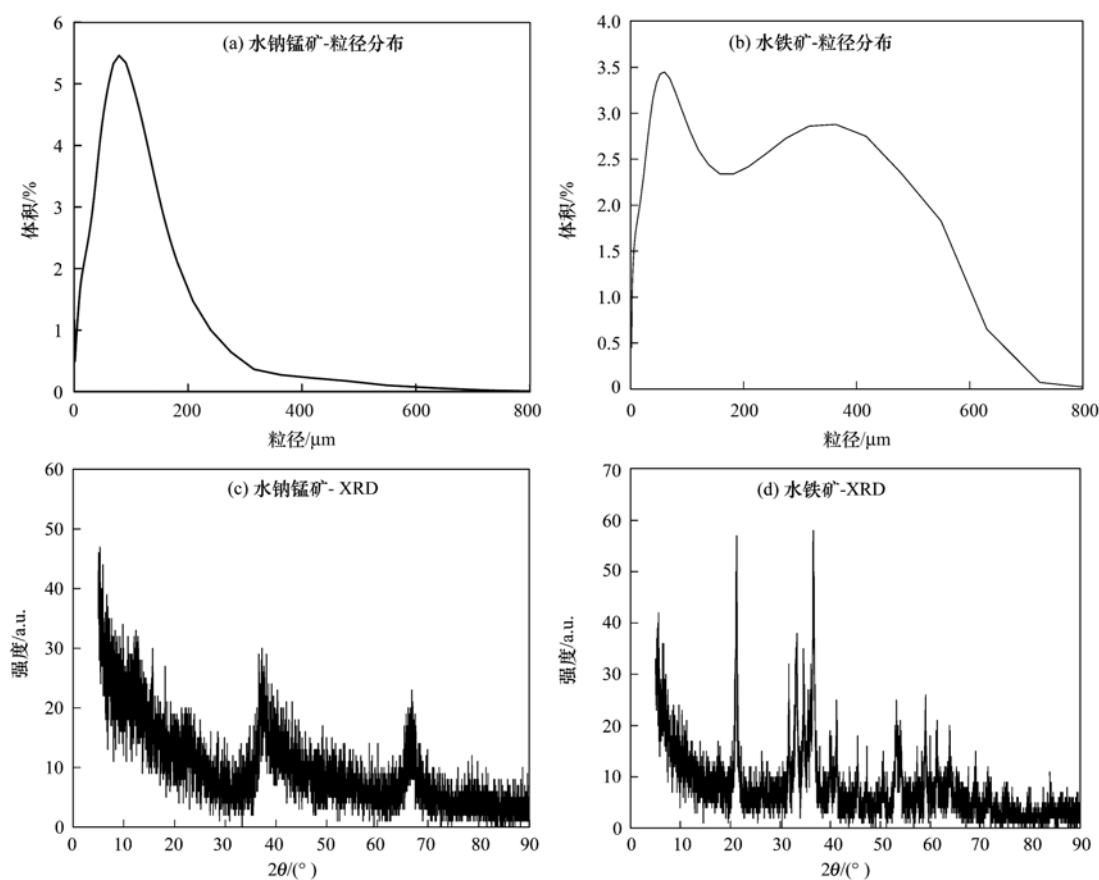


图 1 水钠锰矿和水铁矿表征

Fig. 1 Characterization of birnessite and ferrihydrite

果表明,谱图在 37° 和 $66^\circ(2\theta)$ 附近处有明显的特征峰,这些特征峰均属于水钠锰矿[图 1(c)]. Zeta 电位结果显示,pH 在 3.3 ~ 10.0 时,水钠锰矿表面均带有明显的负电性^[29]. 水钠锰矿的 BET 表面积为 $130.84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

1.1.2 合成水铁矿

称取 40 g 九水硝酸铁溶于 500 mL 一次水中,置于磁力搅拌器搅拌,以 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度加入 310 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾,继续用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾将溶液 pH 值调节至 7.5,剧烈搅拌 1 h 后,弃去上清液,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠洗涤 3 次,以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 10 min, 80°C 烘干 12 h,即为水铁矿^[30].

水钠锰矿结构特征如图 1 所示. 粒径分析显示,水铁矿的粒径在 $60 \sim 400 \mu\text{m}$ 左右[图 1(b)]. XRD 衍射图谱在 22° 和 $36^\circ(2\theta)$ 处有明显吸收峰,这与 2-线水铁矿结果基本吻合[图 1(d)]. 水铁矿的 BET 表面积为 $29.62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

1.2 吸附实验

1.2.1 pH 值对五价锑吸附效果的影响

(1) 吸附动力学

本实验在 100 mL 具塞的离心管中进行. 实验开始前,将水钠锰矿和水铁矿悬浊液置于磁力搅拌器,预平衡 12 h,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠或 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸分别调节溶液 pH 至 5.0、7.0、9.0,随后,按实验要求同时加入 Sb(V) 溶液,将离心管置于气浴摇床振荡 ($220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 25°C). 实验背景电解液为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠. 水钠锰矿或水铁矿的用量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Sb(V) 的初始浓度为 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 计时开始后的不同时间进行取样 ($0 \sim 720 \text{ min}$),用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤头过滤,测定溶液中 Sb(V) 的浓度. 每个实验设 3 个平行样.

(2) 吸附等温线

将预平衡好的 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 水钠锰矿或水铁矿用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠或 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸分别调节溶液 pH 至 5.0、7.0、9.0,向 100 mL 离心管加入不同的初始浓度的 Sb(V) 溶液,调节 Sb(V) 浓度分别为 $0.121 \sim 24.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,将离心管置于气浴摇床振荡 ($220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 25°C) 12 h,用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤头过滤,测定溶液中 Sb(V) 的浓度.

1.2.2 络合剂对五价锑吸附效果的影响

(1) 吸附动力学

预平衡时,向 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 水钠锰矿或水铁矿加入络合剂(柠檬酸钠或 EDTA),络合剂浓度为 1

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,置于磁力搅拌器平衡 12 h,之后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠或 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸分别调节溶液 pH 至 7.0,加入 Sb(V) 使用液,将三角瓶置于气浴摇床振荡 ($220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 25°C). 实验背景电解液为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠. 水钠锰矿或水铁矿的用量为 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Sb(V) 的初始浓度为 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 计时开始后的不同时间进行取样 ($0 \sim 120 \text{ min}$),用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤头过滤,测定溶液中 Sb(V) 的浓度.

(2) 吸附等温线

将预平衡好并含有 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 络合剂的 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 水钠锰矿或水铁矿用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠或 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸分别调节溶液 pH 至 7.0,向 100 mL 离心管加入不同的初始浓度的 Sb(V) 溶液,调节 Sb(V) 浓度分别为 $0.121 \sim 24.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,以不添加的实验组作为对照(CK). 将离心管置于气浴摇床振荡 ($220 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 25°C) 480 min,用 $0.22 \mu\text{m}$ 滤头过滤,测定溶液中 Sb(V) 的浓度.

1.3 分析方法

五价锑的测定采用北京吉天 AFS-830 双道原子荧光光度计进行测定. 仪器条件:负高压,270 V;灯电流,40 mA;原子化器预热温度, 200°C ;载气流量, $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;屏蔽气流量, $900 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Sb(V) 标准曲线的浓度范围为 $0 \sim 20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 pH 对水钠锰矿和水铁矿吸附 Sb(V) 的影响

不同初始 pH 条件下水钠锰矿和水铁矿对 Sb(V) 的去除效率和吸附等温线变化曲线如图 2 所示. 从中可以看出,在 3 种不同初始 pH 条件下 (5.0、7.0、9.0),水钠锰矿和水铁矿对 Sb(V) 去除率均随反应时间的延长而升高,最后趋于稳定. 可以看出,水钠锰矿和水铁矿对 Sb(V) 去除率与溶液初始 pH 呈现密切关系. 随着初始 pH 值的升高,水钠锰矿对 Sb(V) 的去除率逐渐降低,与水铁矿的变化规律一致. 在初始为 pH 5.0 时,反应 30 min 后水钠锰矿和水铁矿对的 Sb(V) 去除率分别为 78.7% 和 76.4%. 当 pH 升高 9.0 时,反应 30 min 后水钠锰矿和水铁矿对的 Sb(V) 去除率下降至 41.5% 和 33.9%,较 pH 5.0 时,去除率分别减少了 37.2% 和 42.9%. 反应 720 min 后,水钠锰矿在 pH 5.0、7.0、9.0 时对 Sb(V) 的去除率分别 93.3%、88.1% 和 69.7%,较 30 min 时提高了 14.6%、21.4% 和 28.2%. 水铁矿对 Sb(V) 的去除率变化规律与水钠锰矿基本一致.

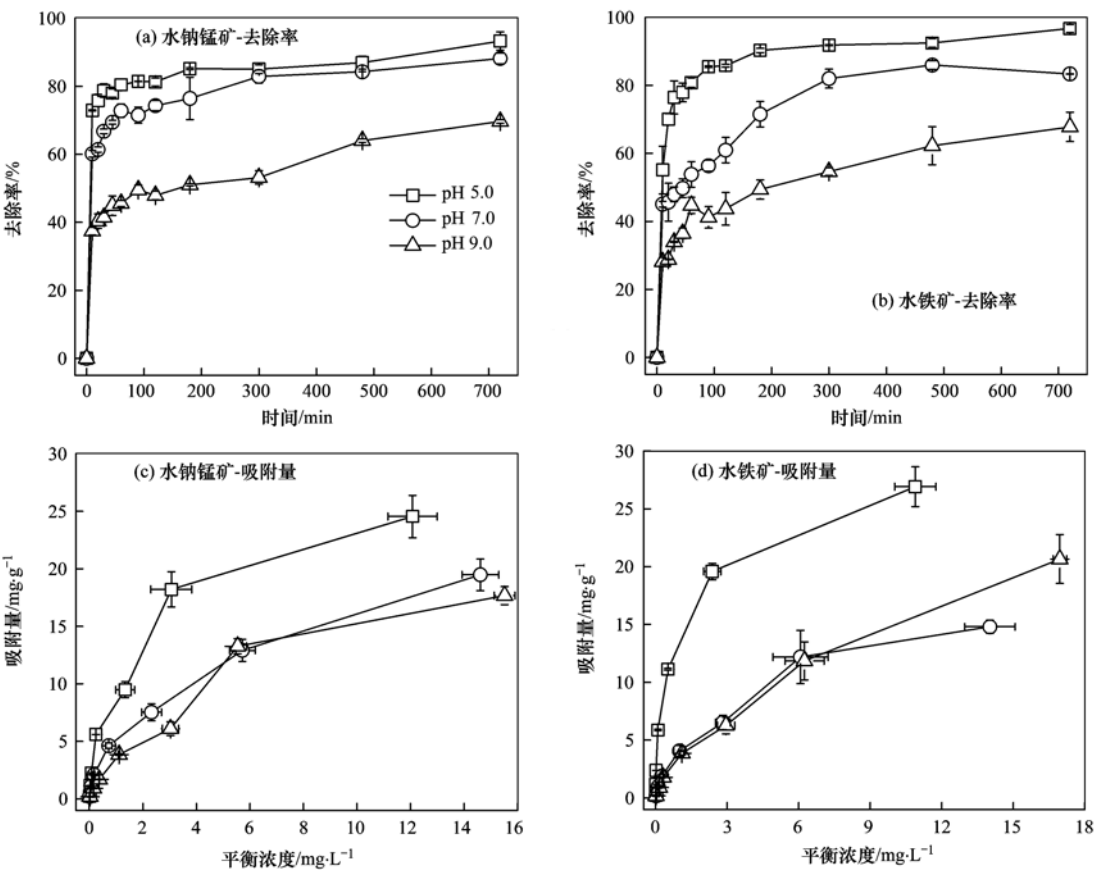


图 2 初始 pH 对水钠锰矿和水铁矿吸附Sb(V)效果的影响
Fig. 2 Effect of initial pH on the adsorption of Sb(V) onto birnessite and ferrihydrite

水钠锰矿和水铁矿对Sb(V)吸附过程采用准一级动力学和准二级动力学方程进行拟合,结果如表 1 所示. 从相关系数 R^2 值判断,准二级动力学模型对Sb(V)的拟合效果明显要优于准一级动力学模型. 水钠锰矿和水铁矿吸附Sb(V)过程中准一级动力学模型的相关系数 R^2 在 0.574 ~ 0.936 之间,而准二级动力学的相关系数 R^2 均大于 0.98. 特别是在 pH 5.0,水钠锰矿和水铁矿吸附Sb(V)过程的相关系数均为 0.999. 可见,准二级动力学能更好地表征水钠锰矿和水铁矿对Sb(V)的吸附过程. 吸附平衡时,准二级动力学拟合吸附量随溶液初始 pH

的增加而减少. pH 在 5.0、7.0、9.0 时水钠锰矿平衡吸附量 (Q_e) 分别为 0.919、0.897 和 0.57 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 水铁矿在 pH 5.0、7.0、9.0 时的 Q_e 分别为 0.989、0.935 和 0.661 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与水钠锰矿相差较小. 从准二级动力学模型参数 k_2 和 h_0 可以判断吸附速率快慢. 吸附的初始速率 h_0 和吸附速率 k_2 均与初始 pH 呈密切相关,水钠锰矿和水铁矿对Sb(V)的吸附速率均随 pH 的升高而下降,但水钠锰矿对Sb(V)的吸附速率明显高于水铁矿. 在 pH 5.0 时,水钠锰矿对Sb(V)的吸附速率和吸附初始速率分别为 0.267 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 0.227 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$,

表 1 不同 pH 条件下水钠锰矿和水铁矿吸附Sb(V)动力学拟合结果

类型		准一级动力学模型			准二级动力学模型			
		Q_e	k_1	R^2	Q_e	k_2	h_0	R^2
	pH	$/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$/\text{min}^{-1}$		$/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	
水钠锰矿	5.0	0.179	0.009	0.633	0.919	0.267	0.227	0.999
	7.0	0.337	0.010	0.839	0.897	0.116	0.093	0.998
	9.0	0.298	0.004	0.574	0.657	0.080	0.035	0.984
水铁矿	5.0	0.374	0.014	0.917	0.989	0.143	0.141	0.999
	7.0	0.601	0.008	0.936	0.935	0.057	0.033	0.986
	9.0	0.388	0.005	0.842	0.661	0.031	0.023	0.985

明显高于水铁矿的 $0.143 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $0.141 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. 当溶液 pH 上升至 9.0 时,水钠锰矿和水铁矿对 Sb(V) 的吸附速率下降至 $0.080 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $0.031 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$,仅为 pH 5.0 时的 1/3 和 1/5.

水钠锰矿和水铁矿对 Sb(V) 吸附等温线如图 2(c) 和 2(d) 所示. 随着溶液中 Sb(V) 平衡浓度的增加,平衡吸附量也逐渐增加,当 Sb(V) 浓度增加到一定程度后,平衡吸附量趋于不变. 整体上,在溶液初始 pH 5.0 时,水钠锰矿和水铁矿对 Sb(V) 的吸附量要明显高于其余两种 pH 条件. 分别用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型对水钠锰矿和水铁矿吸附 Sb(V) 过程进行数据拟合,以揭示水钠锰矿和水铁矿对 Sb(V) 潜在的吸附机制,拟合结果见表 2. Langmuir 和 Freundlich 吸附模型的相关系数与初始 pH 存在一定的关系. 从相关系数 R^2 可以判断,在初始 pH 5.0 时,Langmuir 吸附模型拟合

Sb(V) 吸附在水钠锰矿和水铁矿表面等温线要优于 Freundlich 吸附模型. 而在初始 pH 7.0 和 9.0 时,Freundlich 吸附模型对水钠锰矿和水铁矿吸附 Sb(V) 的效果更佳. 这表明,在 pH 5.0 时,Sb(V) 在水钠锰矿和水铁矿表面的吸附接近单分子层吸附,而在 pH 7.0 和 9.0 时,Sb(V) 在水钠锰矿和水铁矿表面的吸附接近多分子层吸附^[24,25]. 在初始 pH 5.0 时,Langmuir 模型对水钠锰矿和水铁矿吸附 Sb(V) 所获得的最大吸附量 (Q_m) 分别为 $26.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $27.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,要明显高于其他 pH 条件下的最大吸附量. 在 pH 7.0 和 9.0 时,Freundlich 吸附模型中参数 n 表征吸附性能的优劣. $1/n$ 的数值一般在 0 与 1 之间,其值越小,表示吸附性能越好. $1/n$ 在 0.1 ~ 0.5 之间时表示易于吸附,而 $1/n > 2$ 时则表示难以吸附. 由表 2 的拟合结果可知, $1/n$ 值整体在 0.5 左右,表示 Sb(V) 易于吸附在水钠锰矿和水铁矿表面.

表 2 不同 pH 条件下 Sb(V) 吸附等温线拟合结果

Table 2 Fitting results of Sb(V) adsorption isotherm under different pH conditions

类型	pH	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		Q_m / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_1 / $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	K_f / $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-n}$	$1/n$	R^2
水钠锰矿	5.0	26.8	0.788	0.982	8.409	0.521	0.967
	7.0	21.6	0.997	0.950	4.929	0.535	0.995
	9.0	19.2	0.253	0.701	3.285	0.669	0.983
水铁矿	5.0	27.9	1.843	0.995	12.003	0.458	0.951
	7.0	17.7	0.334	0.965	3.740	0.574	0.988
	9.0	16.1	0.327	0.880	3.329	0.660	0.993

溶液 pH 是影响污染物在溶液中存在形式以及矿物表面带电性的关键因素. 在实验过程中,pH 在 5.0 ~ 9.0 之间,Sb(V) 主要以负阴离子形式 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 存在. 当溶液 pH 较低时,有助于水钠锰矿或水铁矿表面的质子化作用. 质子化作用可以提高水钠锰矿或水铁矿表面的正电荷,进而增强矿物表面与 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 离子之间的静电引力,增加 Sb(V) 的吸附性能^[31]. 相比而言,在较高的 pH(7.0 和 9.0) 时,水钠锰矿或水铁矿表面的负电性增强,会使矿物表面去质子化作用降低,同时 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 在溶液也带有负电性,会使矿物与 Sb(V) 之间的静电引力降低,静电斥力增强^[24,31],进而影响 Sb(V) 在水钠锰矿和水铁矿表面的吸附效果.

2.2 络合剂对水钠锰矿和水铁矿吸附 Sb(V) 的影响

络合剂对水钠锰矿和水铁矿吸附 Sb(V) 的去除效率和吸附等温线的影响如图 3 所示. 随着反应

时间的延长,Sb(V) 的去除效率逐渐升高,但体系存在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸或 EDTA 等络合剂时,Sb(V) 的去除效率明显受到抑制. 反应进行 10 min 时,水钠锰矿对 Sb(V) 的去除率为 45.8%,当存在柠檬酸和 EDTA 时,Sb(V) 的去除效率降至 17.4% 和 24.0%. 反应 120 min 时,水钠锰矿对 Sb(V) 的去除率升高至 66.3%,而存在柠檬酸和 EDTA 时去除仅为 26.4% 和 45.6%. 整体上,存在相同浓度的络合剂时,柠檬酸对 Sb(V) 的去除率的抑制程度明显要高于 EDTA. 与水钠锰矿类似的是,体系中存在柠檬酸和 EDTA 时也同样抑制水铁矿对 Sb(V) 的去除率[图 3(b)]. 在反应初期(5 ~ 15 min),可能由于体系未达到完全平衡,去除率出现先升高后下降的趋势. 当反应 120 min 时,水铁矿对 Sb(V) 的去除率为 72.5%,而存在柠檬酸和 EDTA 时去除仅为 13.1% 和 21.7%. 此外,对比分析图 3(c) 和 3(d) 可知,柠檬酸和 EDTA 的存在对平衡时吸附量

也有显著抑制影响,柠檬酸对五价锑的吸附效果的影响要强于 EDTA. 由表 3 的拟合结果可知,体系中不添加络合剂时,水钠锰矿对五价锑的最大吸附量为 $17.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,然而添加柠檬酸和 EDTA 时最大吸附量降至 $6.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $12.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 整体来说,络合剂均影响水钠锰矿和水铁矿对 Sb(V) 的去除效率,但抑制程度存在一定差异. 柠檬酸在水钠锰矿对 Sb(V) 吸附的抑制程度明显高于 EDTA,但柠檬

酸和 EDTA 在水铁矿对 Sb(V) 吸附的抑制程度相差不大. 柠檬酸对五价锑在水钠锰矿的吸附效果的影响,可能与柠檬酸易与水钠锰矿发生溶解反应,将水钠锰矿中的四价锰转变为溶解性三价锰^[32,33],水钠锰矿的比表面积减少,降低水钠锰矿对五价锑的吸附效果有关. 此外,柠檬酸和 EDTA 可以与 Sb(V) 发生络合反应,使 Sb(V) 在水钠锰矿和水铁矿表面的吸附量减少,最终影响吸附效果^[34,35].

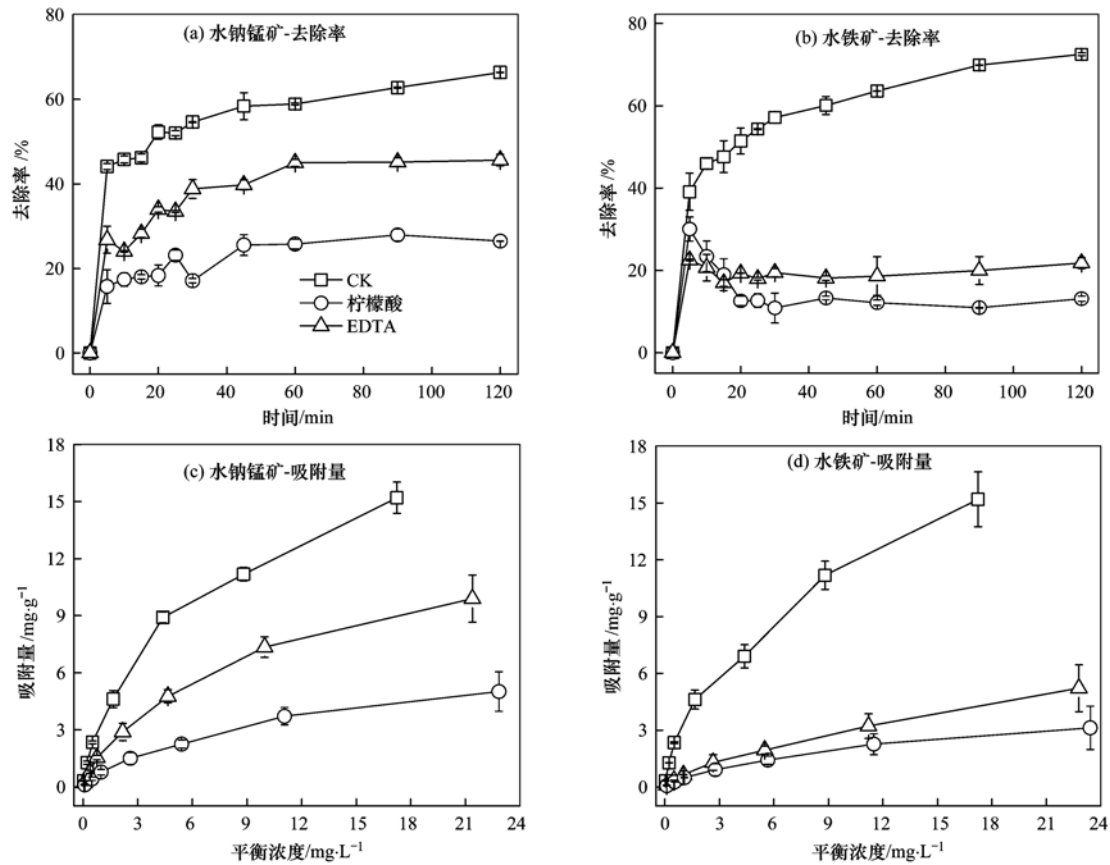


图 3 络合剂对水钠锰矿和水铁矿去除 Sb(V) 的影响

Fig. 3 Effect of complexing agents on Sb(V) removal by birnessite and ferrihydrite

表 3 不同络合剂存在条件下 Sb(V) 吸附等温线拟合结果

Table 3 Fitting results of Sb(V) adsorption isotherm in the presence of different complexing agents

类型	络合剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		Q_m / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_1 / $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	K_f / $\text{mg}^{1-n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-n}$	$1/n$	R^2
水钠锰矿	CK	17.2	0.306	0.962	3.195	0.598	0.995
	柠檬酸	6.5	0.132	0.966	0.678	0.698	0.991
	EDTA	12.1	0.179	0.971	1.574	0.664	0.991
水铁矿	CK	17.3	0.274	0.929	3.086	0.587	0.996
	柠檬酸	4.1	0.117	0.968	0.392	0.715	0.991
	EDTA	7.2	0.089	0.907	0.561	0.739	0.995

3 结论

(1) 溶液 pH 显著影响水钠锰矿和水铁矿对

Sb(V) 的去除效率. 从吸附动力学而言,水钠锰矿和水铁矿对 Sb(V) 的去除率随 pH 的升高而降低. 准二级动力学模型能够较好地描述 Sb(V) 在水钠

锰矿和水铁矿表面的吸附过程。

(2) 在 pH 5.0 时, Langmuir 吸附模型 (R^2 为 0.982 和 0.995) 拟合 Sb(V) 吸附在水钠锰矿和水铁矿表面等温线要优于 Freundlich 吸附模型, 吸附机制接近单分子层吸附。而在 pH 7.0 和 9.0 时, Freundlich 吸附模型对水钠锰矿和水铁矿吸附 Sb(V) 的效果更佳, 接近多分子层吸附。

(3) 柠檬酸和 EDTA 两种络合剂的存在显著抑制了 Sb(V) 在水钠锰矿和水铁矿表面的吸附效率和吸附量。

参考文献:

- [1] He M C, Wang X Q, Wu F C, *et al.* Antimony pollution in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **421**-**422**: 41-50.
- [2] Tian H Z, Zhou J R, Zhu C Y, *et al.* A comprehensive global inventory of atmospheric antimony emissions from anthropogenic activities, 1995- 2010 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(17): 10235-10241.
- [3] 莫昌琰, 吴丰昌, 符志友, 等. 湖南锡矿山锑矿区农用土壤锑、砷及汞的污染状况初探[J]. *矿物学报*, 2013, **33**(3): 344-350.
Mo C L, Wu F C, Fu Z Y, *et al.* Antimony, arsenic and mercury pollution in agricultural soil of antimony mine area in Xikuangshan, Hunan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2013, **33**(3): 344-350.
- [4] 向猛, 黄益宗, 蔡立群, 等. 硼锑交互作用对水稻吸收积累锑和硼的影响[J]. *环境科学*, 2015, **36**(4): 1474-1480.
Xiang M, Huang Y Z, Cai L Q, *et al.* Effect of boron-antimony interaction on the uptake and accumulation of antimony and boron by rice seedling [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(4): 1474-1480.
- [5] 张许州, 任景玲, 刘宗广, 等. 浙闽沿海岸域总溶解态无机锑的分布及影响因素研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 547-554.
Zhang X Z, Ren J L, Liu Z G, *et al.* Distributions and influencing factors of total dissolved inorganic antimony in the coastal area of Zhejiang and Fujian[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(2): 547-554.
- [6] He M C. Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2007, **29**(3): 209-219.
- [7] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry[J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, **59**(1-4): 265-285.
- [8] Wu F C, Fu Z Y, Liu B J, *et al.* Health risk associated with dietary co-exposure to high levels of antimony and arsenic in the world's largest antimony mine area [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(18): 3344-3351.
- [9] 朱静, 吴丰昌, 邓秋静, 等. 湖南锡矿山周边水体的环境特征[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(3): 655-661.
Zhu J, Wu F C, Deng Q J, *et al.* Environmental characteristics of water near the Xikuangshan antimony mine, Hunan Province [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, **29**(3): 655-661.
- [10] Fan J X, Wang Y J, Cui X D, *et al.* Sorption isotherms and kinetics of Sb(V) on several Chinese soils with different physicochemical properties[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, **13**(2): 344-353.
- [11] 李璐璐, 张华, 周世伟, 等. 中国南方两类典型土壤对五价锑的吸附行为研究[J]. *土壤学报*, 2014, **51**(2): 278-285.
Li L L, Zhang H, Zhou S W, *et al.* Pentavalent antimony adsorption behavior in two types of soils typical to South China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, **51**(2): 278-285.
- [12] 李璐璐, 张华, 周世伟, 等. 五价锑在中国南方两类典型土壤中的迁移特征[J]. *土壤学报*, 2015, **52**(2): 321-328.
Li L L, Zhang H, Zhou S W, *et al.* Migration of pentavalent antimony in two types of soils typical to South China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, **52**(2): 321-328.
- [13] Cai Y B, Mi Y T, Zhang H. Kinetic modeling of antimony (III) oxidation and sorption in soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **316**: 102-109.
- [14] Belzile N, Chen Y W, Wang Z J. Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides[J]. *Chemical Geology*, 2001, **174**(4): 379-387.
- [15] Guo X J, Wu Z J, He M C, *et al.* Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: adsorption behavior and surface structure [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **276**: 339-345.
- [16] Xi J H, He M C, Wang K P, *et al.* Adsorption of antimony (III) on goethite in the presence of competitive anions[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, **132**: 201-208.
- [17] 季海冰, 何孟常, 潘荷芳, 等. Sb(III) 在不同形态 MnO_2 表面的吸附特征[J]. *环境污染与防治*, 2008, **30**(8): 56-60, 72.
Ji H B, He M C, Pan H F, *et al.* Adsorption of Sb(III) on three types of manganese dioxide [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2008, **30**(8): 56-60, 72.
- [18] Ehlert K, Mikutta C, Kretzschmar R. Effects of manganese oxide on arsenic reduction and leaching from contaminated floodplain Soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(17): 9251-9261.
- [19] 肖少丹, 刘露, 姜理英, 等. 锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2175-2184.
Xiao S D, Liu L, Jiang L Y, *et al.* Removal kinetics and mechanism of aniline by manganese-oxide-modified diatomite [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 2175-2184.
- [20] 宋敏, 张琳萍, 钟毅, 等. 微球负载双核锰配合物作为新型非均相 CWPO 催化剂对活性蓝 P-3R 的脱色应用[J]. *环境科学*, 2015, **36**(3): 989-994.
Song M, Zhang L P, Zhong Y, *et al.* Decolorization of reactive blue P-3R with microsphere-supported binuclear manganese complex as a novel heterogeneous CWPO catalyst [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(3): 989-994.
- [21] 牛鹏举, 魏世勇, 方敦, 等. 高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的吸附特性[J]. *环境科学*, 2016, **37**(6): 2220-2228.
Niu P J, Wei S Y, Fang D, *et al.* Adsorption characteristics for humic acid by binary systems containing kaolinite and goethite [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(6): 2220-2228.

- [22] 张天娇, 汤佳, 庄莉, 等. 干湿交替条件下不同晶型铁氧化物对水稻土甲烷排放的影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 901-907.
Zhang T J, Tang J, Zhuang L, *et al.* Effects of different iron oxides on methane emission in paddy soil as related to drying/wetting cycles[J]. Environmental Science, 2014, **35**(3): 901-907.
- [23] 杨露露, 岳正波, 陈天虎, 等. 针铁矿对城市生活垃圾有机组分厌氧发酵的影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1988-1993.
Yang L L, Yue Z B, Chen T H, *et al.* Influence of goethite on anaerobic fermentation of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW)[J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1988-1993.
- [24] 徐伟, 刘锐平, 曲久辉, 等. 铁锰复合氧化物吸附去除五价锑性能研究[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(2): 270-275.
Xu W, Liu R P, Qu J H, *et al.* The adsorption behaviors of Fe-Mn binary oxide towards Sb(V) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, **32**(2): 270-275.
- [25] Liu R P, Xu W, He Z, *et al.* Adsorption of antimony (V) onto Mn(II)-enriched surfaces of manganese-oxide and Fe-Mn binary oxide[J]. Chemosphere, 2015, **138**: 616-624.
- [26] Mitsunobu S, Muramatsu C, Watanabe K, *et al.* Behavior of antimony (V) during the transformation of ferrihydrite and its environmental implications [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(17): 9660-9667.
- [27] 张林静, 张琼, 郑袁明, 等. 环境修复中锰氧化物与变价重金属交互作用的研究进展[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(6): 1519-1526.
Zhang L J, Zhang Q, Zheng Y M, *et al.* Interaction of manganese oxides with multiple valences heavy metals in environmental remediation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(6): 1519-1526.
- [28] 孟佑婷, 郑袁明, 张丽梅, 等. 环境中生物氧化锰的形成机制及其与重金属离子的相互作用[J]. 环境科学, 2009, **30**(2): 574-582.
Meng Y T, Zheng Y M, Zhang L M, *et al.* Formation and reactions of biogenic manganese oxides with heavy metals in environment[J]. Environmental Science, 2009, **30**(2): 574-582.
- [29] Wang H W, Zhang D Y, Mu S Y, *et al.* Simultaneous removal of tetracycline hydrochloride and As(III) using poorly-crystalline manganese dioxide[J]. Chemosphere, 2015, **136**: 102-110.
- [30] Raven K P, Jain A, Loeppert R H. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes[J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(3): 344-349.
- [31] Zhang G S, Liu H J, Liu R P, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe-Mn binary oxide/water interface [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **168**(2-3): 820-825.
- [32] Stone A T, Morgan J J. Reduction and dissolution of manganese (III) and manganese (IV) oxides by organics: 2. Survey of the reactivity of organics[J]. Environmental Science & Technology, 1984, **18**(8): 617-624.
- [33] Neaman A, Mouélé F, Trolard F, *et al.* Improved methods for selective dissolution of Mn oxides: applications for studying trace element associations[J]. Applied Geochemistry, 2004, **19**(6): 973-979.
- [34] 毕峰, 朱丽珺, 张金池, 等. 水体中 δ -MnO₂表面质子交换规律及影响因素[J]. 环境化学, 2012, **31**(11): 1775-1781.
Bi F, Zhu L J, Zhang J C, *et al.* Laws and influence factors of surface proton exchange of δ -MnO₂ in water[J]. Environmental Chemistry, 2012, **31**(11): 1775-1781.
- [35] Dai R N, Liu J, Yu C Y, *et al.* A comparative study of oxidation of Cr(III) in aqueous ions, complex ions and insoluble compounds by manganese-bearing mineral (birnessite) [J]. Chemosphere, 2009, **76**(4): 536-541.

CONTENTS

Source Apportionment of Volatile Organic Compounds and Health Assessment of Benzene Series in Northern Suburb of Nanjing in Winter	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, LIN Xu, <i>et al.</i> (1)
Size Distribution and Mixing State of Black Carbon Aerosol in Nanjing During a Heavy Winter Pollution Event	JIANG Lei, TANG Li-li, PAN Liang-bao, <i>et al.</i> (13)
Interactive Effects of the Influencing Factors on the Changes of PM _{2.5} Concentration Based on GAM Model	HE Xiang, LIN Zhen-shan (22)
Particle Size Distribution and Diffusion for Simulated Cooking Fume	LI Shuang-de, XU Jun-bo, MO Sheng-peng, <i>et al.</i> (33)
Greenhouse Gas Fluxes at Water-Air Interface in Small Pond Using Flux-Gradient Method Based on Spectrum Analyzer	ZHAO Jia-yu, ZHANG Mi, XIAO Wei, <i>et al.</i> (41)
Diurnal Variations of Concentration of Porewater Dissolved CH ₄ and CO ₂ in a Brackish Marsh Dominated by <i>Cyperus malaccensis</i> and <i>Phragmites australis</i> During Neap and Spring Tidal Days in the Minjiang River Estuary	TAN Li-shan, YANG Ping, HE Lu-lu, <i>et al.</i> (52)
Comparisons Between Seasonal and Diurnal Patterns of Cave Air CO ₂ and Control Factors in Jiguan Cave, Henan Province, China	ZHANG Ping, YANG Yan, SUN Zhe, <i>et al.</i> (60)
Fluorescence Spectral Characteristics of Fluorescent Dissolved Organic Matter (FDOM) in the Surface Sediments from Lihu Lake	CHEN Jun-yi, WANG Shu-hang, JIANG Xia, <i>et al.</i> (70)
Sedimentary Characteristics and Sources of Organic Matter in Sediments of Dianchi Lake	HAN Xiu-xiu, HUANG Xiao-hu, YU Li-yan, <i>et al.</i> (78)
Seasonal Variation of Colloid Particles in the Shallow Well Water of a Small Watershed of Purple Soil	ZHANG Wei, TANG Xiang-yu, XIAN Qing-song (87)
Deposition Characteristics of Suspended Solids and the Response of Dissolved Nutrients in Spring in the Western Lakeside of Taihu Lake	QI Chuang, WANG Guo-xiang, WU Xin-ting, <i>et al.</i> (95)
Correlation Between LDI-based Land Use Types and Water Quality in Sanshan Island of Taihu Lake National Wetland Park, Suzhou	YANG Zhao-hui, SU Qun, CHEN Zhi-hui, <i>et al.</i> (104)
Response Characteristics of Algal Chlorophyll-a to Nitrogen, Phosphorus and Water Temperature in Lake Erhai Based on Quantile Regression	CHEN Xiao-hua, LI Xiao-ping, QIAN Xiao-yong, <i>et al.</i> (113)
Seasonal Succession Characteristics of the Morphologically-based Functional Groups (MBFG) in Deep-water Reservoir	YANG Yu, LU Jin-suo, ZHANG Ying (121)
Change and Influencing Factors of Dissolved Carbon and Dissolved Nitrogen in Water of the Three Gorges Reservoir	FAN Zhi-wei, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (129)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions in the Gufu River Small Watershed of the Three Georges Reservoir Area	HUA Ling-ling, LI Wen-chao, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (138)
Characteristics of Nitrogen Transport and Its Source Trace in Loess Plateau's Dam Watershed in Alternating Wet and Dry Seasons: A Case Study of Yangjuangou Watershed	JIA Jun-jie, GAO Yang, CHEN Wei-liang, <i>et al.</i> (147)
Comparison of Nitrogen and Phosphorus Uptake and Water Purification Ability of Five Submerged Macrophytes	JIN Shu-quan, ZHOU Jin-bo, BAO Wei-hong, <i>et al.</i> (156)
Pollution Level, Distribution Characteristics and Risk Assessment of 32 PPCPs in Surface Water of Luomahu Lake	ZHANG Qin, ZHANG Sheng-hu, WANG Zhen, <i>et al.</i> (162)
Distribution, Sources and Risk Assessment of the PAHs in the Surface Sediments and Water from the Daye Lake	ZHANG Jia-quan, HU Tian-peng, XING Xin-li, <i>et al.</i> (170)
Effects of pH and Complexing Agents on Sb(V) Adsorption onto Birnessite and Ferrihydrite Surface	WANG Hua-wei, LI Xiao-yue, LI Wei-hua, <i>et al.</i> (180)
Effects of UV Radiation on the Coagulation Process of Kaolin and Involved Mechanisms	WANG Wen-dong, WANG Chang-xin, LIU Hui, <i>et al.</i> (188)
Effect of Dissolved Humic Acid on Thyroid Receptor Antagonistic Activity of Zinc in Aquatic Environment	AI Yang, KONG Dong-dong, YU Chang, <i>et al.</i> (195)
Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect Common Illicit Drugs in Wastewater	GAO Ting-ting, DU Peng, XU Ze-qiong, <i>et al.</i> (201)
Cathode Electric Field Enhanced Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solution Based on Activated Carbon Fibers (ACF)-Ozone Technique	ZHAO Chun, ZHANG Shuai, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (212)
Effect of PVDF Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Modification with Carbonnanotube on Membrane Fouling Control During Ultrafiltration of Sewage Effluent	WANG Li-ying, SHI Jie, WANG Kai-lun, <i>et al.</i> (220)
Enhanced Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Biological Aerated Filter (Fe ²⁺)-Ozonation Process	XU Min, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (229)
Specificity of Intact Ladderane Lipids in Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria from Four Reactors	WANG Han, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> (238)
Characteristics of Perchlorate Reduction and Analysis of Consortium Structure in a Sulfur-Based Reactor at a High Perchlorate Concentration	ZHANG Chao, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (247)
Fast Start-up of SBAF System Assisted CANON Process and the Microbial Analysis	LIU Zhu-han, YUE Xiu, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (253)
Mechanism for Effects of High Free Ammonia Loadings on Biological Nitrification	JI Min, LIU Ling-jie, ZHAI Hong-yan, <i>et al.</i> (260)
Impact of Biodegradable Organic Matter on the Functional Microbe Activities in Partial Nitrification Granules	WANG Shu-yong, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (269)
Process of Enrichment and Culture of PAOs on a Novel Biofilm Process of Dephosphorization	ZHENG Ying, PAN Yang, ZHOU Xiao-hua, <i>et al.</i> (276)
Identification of Efficient Strain Applied to Mining Rehabilitation and Its Rock Corrosion Mechanism: Based on Boosted Regression Tree Analysis	WU Yan-wen, ZHANG Jin-chi, GUO Xiao-ping, <i>et al.</i> (283)
Effect of Cadmium on Biodegradation of Nonylphenol by <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	SHI Guang-yu, CHENG Yuan-yuan, SHI Wei-lin (294)
Effects of Different Agricultural Practices on Soil Carbon Pool in North China Plain	SHI Xiao-xia, ZHAO Yi, ZHANG Lin, <i>et al.</i> (301)
Seasonal Variations of Soil Microbial PLFAs and Soil Enzyme Activity Under the Citrus Plantation in Mt. Jinyun, Chongqing	LI Nan-jie, ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (309)
Composition and Environmental Adaptation of Microbial Community in Shibaohe Copper Tailing in Zhongtiao Mountain in Shanxi	LIU Jin-xian, LI Cui, JING Jun-hui, <i>et al.</i> (318)
Spatial Distribution and Source of Perfluorinated Compounds in Urban Soil from Part of Cities in Anhui Province, China	LI Fa-song, NI Hui, HUANG Han-yu, <i>et al.</i> (327)
Effects of Biochar Pyrolyzed at Varying Temperatures on Soil Organic Carbon and Its Components; Influence on the Soil Active Organic Carbon	ZHAO Shi-xiang, YU Xiao-ling, LI Zhong-hui, <i>et al.</i> (333)
Effects of Different Water Managements and Soil Eh on Migration and Accumulation of Cd in Rice	TIAN Tao, ZENG Min, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (343)
Mechanism of Soil Eco-Functional Stability Under Pyrene/Cadmium Simplex and Combined Pollution Stress	CHEN Xin-yao, YANG Hui-zi, LI Min, <i>et al.</i> (352)
Fractions Transformation of Heavy Metals in Compound Contaminated Soil Treated with Biochar, Montmorillonite and Mixed Addition	GAO Rui-li, TANG Mao, FU Qing-ling, <i>et al.</i> (361)
Screening of the Reduction/Stabilization Reagent for Cr(VI) Contaminated Soil in a Planting Site and Reaction Process Monitoring	LI Pei-zhong, LÜ Xiao-jian, WANG Hai-jian, <i>et al.</i> (368)
Cd(II) Ion Adsorption and Sealing onto SBA-15 Mesoporous Particles and the Related Potential on Cd(II) Polluted Soil Remediation	HUANG Hui, NING Xi-cui, GUO Zhan-yu, <i>et al.</i> (374)
Bioaccumulation of Halogenated Flame Retardants in Fish of Dongjiang River	HE Ming-jing, YANG Ting, LI Qi, <i>et al.</i> (382)
Characteristics and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Vegetables in Guangzhou	CHEN Zhi-liang, HUANG Ling, ZHOU Cun-yu, <i>et al.</i> (389)
Variation Characteristics of Vegetables Cadmium Uptake Factors and Its Relations to Environmental Factors	YANG Yang, LI Yan-ling, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (399)
Effect of Sewage Sludge Compost Products Application on Total Mercury and Methylmercury in Soil and Plants	YU Ya-wei, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (405)
Influencing Mechanism and Spatio-temporal Pattern of Stomatal Ozone Flux of Winter Wheat Under Ozone Pollution	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, CAO Jia-chen, <i>et al.</i> (412)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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)

2017年1月15日 第38卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 38 No. 1 Jan. 15, 2017

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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	北京宝昌彩色印刷有限公司	Printed	by	Beijing Baochang Color Printing Co., Ltd.
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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: 140.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人

ISSN 0250-3301

