

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第10期

Vol.33 No.10

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

淀山湖百年营养演化历史及营养物基准的建立	李小平, 陈小华, 董旭辉, 董志, 孙敦平 (3301)
矿化度作为蒙新高原湖泊营养物基准影响指标的可行性	席北斗, 张亚丽, 许秋瑾 (3308)
小波分析在湖泊常见浮游藻类荧光识别测定中的应用	张翠, 苏荣国, 宋志杰, 张珊珊, 王修林 (3314)
湖面亮温对巢湖水华影响的遥感监测分析	张红, 黄勇, 李堃 (3323)
基于地下水暴露途径的健康风险评价及修复案例研究	姜林, 钟茂生, 贾晓洋, 夏天翔, 姚珏君, 樊艳玲, 张丽娜, 唐振强 (3329)
基于多生物标志物污染指数法的北部湾潮间带污染程度评价	杜秀萍, 孟范平, 王志峰, 李祥蕾, 杨菲菲, 程凤莲, 杨跃志, 李正炎 (3336)
东海无机氮排海通量年际变化估算	吴家林, 方倩, 石晓勇, 李克强, 张传松, 王修林 (3344)
海洋酸化对大型海藻生长以及磷酸盐、硝酸盐吸收利用的影响	于娟, 张瑜, 杨桂朋, 田延旺 (3352)
北黄海表层沉积物中颗粒态磷的形态分布	孟佳, 姚庆祯, 陈洪涛, 于志刚 (3361)
湖泊疏浚对沉积物再悬浮及磷迁移影响的模拟研究	余居华, 钟继承, 张银龙, 范成新, 何伟, 张雷, 唐阵武 (3368)
降雨条件下岩溶泉水中悬浮颗粒物的运移特征及来源分析	杨平恒, 刘子琦, 贺秋芳 (3376)
三峡水库试验性蓄水前后大宁河富营养化状态比较	张佳磊, 郑丙辉, 刘录三, 王丽婧, 吴光应 (3382)
三峡库区不同土地利用类型氮磷流失特征及其对环境因子的响应	曾立雄, 黄志霖, 肖文发, 田耀武 (3390)
山地城市地表径流源区水质特征监测研究	李立青, 单保庆, 赵建伟, 郭树刚, 高勇 (3397)
唐山开滦煤矿区土壤及地表水中 Se 元素赋存状态及其生态效应研究	张秀芝, 马忠社, 王荫楠, 王志军, 谢伟民 (3404)
西藏地表水中砷的分布	王明国, 李社红, 王慧, 肖唐付, 郑宝山 (3411)
锡林河流域地表水痕量元素的时空分布	薛丽洋, 吴锦奎, 张明泉, 丁永建, 叶柏生 (3417)
天津滨海地区表层沉积物中持久性有机污染物的含量特征与生态风险	卢晓霞, 张姝, 陈超琪, 侯珍, 杨君君 (3426)
松花江流域河流沉积物中多氯联苯的分布、来源及风险评价	聂海峰, 赵传冬, 刘应汉, 彭敏, 李括, 杨柯, 刘飞 (3434)
长江口近岸表层沉积物中基质结合态磷化氢的分布特征	李涛, 侯立军, 刘敏, 赵迪, 尹国宇, 郑艳玲, 赵慧 (3443)
烟台四十里湾柱状沉积物氮形态地球化学特征	杨玉玮, 高学鲁, 李培苗 (3449)
黄河口湿地土壤中正构烷烃分子指标及物源指示意义	姚鹏, 尹红珍, 姚庆祯, 陈洪涛, 刘月良 (3457)
含藻水中壬基酚的光降解转化研究	彭章娥, 冯劲梅, 何淑英, 吴峰 (3466)
硝酸铁-过硫酸盐改性 GAC 催化 H_2O_2 氧化橙黄 IV	张瑛洁, 徐淑芬, 廖霞, 曹天静, 杨榕, 李大鹏 (3473)
Pd/CMK-3 的合成、表征及对甲酸的电催化氧化性能研究	还中科, 宗恩敏, 魏丹, 万海勤, 郑寿荣, 许昭怡 (3479)
曝气稳定塘处理农村生活污水曝气控制条件研究	李怀正, 姚淑君, 徐祖信, 陈卫兵 (3484)
以亲水化改性聚氨酯为多孔载体的生物膜移动床反应器处理污水中试研究	王玉晓, 孔秀琴, 冯权, 卢海涛, 王德源, 唐黎明, 邢新会 (3489)
光催化降解渗滤液 DOM 不同组分的相对分子量变化特征	贾陈忠, 王焰新, 张彩香 (3495)
短程硝化-反硝化生物滤池脱氮机制研究	孙迎雪, 徐栋, 田媛, 李燕飞 (3501)
CANON 反应器运行稳定性及温度冲击的影响	付昆明, 张杰, 曹相生, 李冬, 孟雪征 (3507)
MUCT 工艺全程硝化和短程硝化模式下反硝化除磷研究	曾薇, 王向东, 张立东, 李博晓, 彭永臻 (3513)
活性污泥胞外聚合物 (EPS) 的分层组分及其理化性质的变化特征研究	袁冬琴, 王毅力 (3522)
有机负荷条件对间歇式气提内循环反应器中好氧颗粒污泥形成的影响	刘孟媛, 周丹丹, 高琳琳, 马德方, 张予萌, 李克宇 (3529)
厌氧污泥降解蔡动力学与生物多样性研究	曹新垲, 杨琦, 郝春博 (3535)
雌二醇在土壤/沉积物中的吸附特征及猪粪 DOM 对吸附的影响	张丰松, 李艳霞, 黄泽春, 杨明 (3542)
近海沉积物对粪固醇的等温吸附和热力学研究	张晓蕾, 薛文平, 徐恒振, 马新东 (3547)
甲苯在北京褐潮土中的运移分布及其 STOMP 模拟研究	韩春媚, 冉娟, 张慧, 李发生, 李雁, 谷庆宝 (3554)
聚丙烯酸钠为结合相的梯度扩散薄膜技术预测甘蔗田土壤中镉的生物有效性	王芳丽, 宋宁宁, 赵玉杰, 张长波, 沈跃, 刘仲齐 (3562)
土壤改良剂及其组合原位钝化果园土壤中的 Pb、Cd	汤民, 张进忠, 张丹, 陈舜, 张训, 刘万平, 余建 (3569)
基于不同通车时间的路旁土壤重金属健康风险:以连霍高速郑州—商丘段为例	谷蕾, 全致琦, 宋博, 马建华 (3577)
生活污水污泥制备的生物质炭对红壤酸度的改良效果及其环境风险	卢再亮, 李九玉, 姜军, 徐仁扣 (3585)
沉积物中多环芳烃对反硝化功能基因垂直分布的影响	吴艳阳, 黄珊, 叶嘉欣, 张恒军, 张仁铎 (3592)
阴离子黏土(层状双氢氧化物)对鲱鱼精 DNA 在重金属作用下的保护作用研究	唐旖旎, 吴平霄, 朱能武 (3598)
预处理后生物成因施氏矿物的矿物学特征及对 As(III) 吸附的影响	梁剑茹, 李浙英, 刘奋武, 周立祥 (3606)
铜绿假单胞菌 ZGKD2 的重金属耐性机制研究	张玉秀, 王姣, 柴团耀, 张倩, 刘金光, 李霞, 白志强, 苏增健 (3613)
1 株 1,2-二氯乙烷降解菌的分离及降解特性研究	王小春, 陈东之, 金小君, 陈建孟 (3620)
PCBs 降解菌的筛选及其降解特性研究	史舜燕, 冯流, 龚吉 (3627)
青草沙水库蓄水期间细菌群落结构变化的初步研究	彭青, 谢冰, 袁琦, 黄智婷, 崔璐璐, 王文婷 (3634)
华北平原玉米-小麦轮作农田 N_2O 交换通量的研究	裴淑玮, 张圆圆, 刘俊锋, 伦小秀, 牟玉静 (3641)
影响南京地区的两次典型空气污染过程分析	王飞, 朱彬, 康汉清, 高晋徽, 王瑛, 江琪 (3647)
济南市夏季环境空气 VOCs 污染特征研究	刘泽常, 张帆, 侯鲁健, 刘玉堂, 吕波 (3656)
活性炭分解臭氧机制研究	刘海龙, 张智辉, 张忠明, 焦媛媛, 王瑞军 (3662)
大气 O_3 浓度升高对 2 种基因型矮菜豆丛枝菌根 (AM) 结构及球囊霉素蛋白产生的影响	王鹏腾, 刁晓君, 王曙光 (3667)
铝胁迫下外源钙对外生菌根真菌抗氧化保护酶活性的影响	王明霞, 黄建国, 袁玲, 周志峰 (3675)
锌冶炼不同群落生境蟋蟀汞污染	郑冬梅, 李昕馨, 罗庆 (3680)
《环境科学》征订启事 (3313) 《环境科学》征稿简则 (3322) 信息 (3328, 3512, 3561, 3640)	

预处理后生物成因施氏矿物的矿物学特征及对As(Ⅲ)吸附的影响

梁剑茹, 李浙英, 刘奋武, 周立祥*

(南京农业大学资源环境学院环境工程系, 南京 210095)

摘要: 生物成因施氏矿物虽然在吸附 As(Ⅲ)能力上表现出较其它吸附剂更为优越的吸附性能,但其制备过程中细菌分泌的多糖类物质使得矿物颗粒间存在明显的团聚现象。本研究通过比较不同预处理方法对施氏矿物矿物学特征及吸附性能的影响,寻求一种最佳的矿物预处理方法,以期进一步改善矿物颗粒团聚现象和提高对 As(Ⅲ)吸附能力。采用 NaOH、NaCl、200℃灼烧及乙醇-超声方法对施氏矿物进行预处理,结果表明,处理后矿物的矿相均未发生变化,但其理化性质随处理方式的不同差异较大,矿物比表面积、Fe/S摩尔比、SEM图谱、As(Ⅲ)吸附性能与原始矿物相比均发生了明显的变化。经 pH 12 NaOH 处理后矿物的吸附性能最佳,在室温下最大吸附量从原来的 $101.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $143.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,比表面积从原来的 $45.63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $325.18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,矿物干燥时团聚现象明显减弱。

关键词: 生物成因; 施氏矿物; 预处理; 矿物学特征; As(Ⅲ); 吸附

中图分类号: X13; X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2012)10-3606-07

Mineralogical Characteristics of Biogenic Schwertmannite Amended with Different Pretreatment Methods and the Effects on As(Ⅲ) Absorption

LIANG Jian-ru, LI Zhe-ying, LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang

(Department of Environmental Engineering, College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Biogenic schwertmannite has better absorption performance for As(Ⅲ) than other adsorbents, but there is obvious agglomeration of mineral particles due to the polysaccharides secreted by the bacteria during the synthesis of schwertmannite. The aim of this study was to find out a best pretreatment method to further reduce the agglomeration of mineral particles and enhance the As(Ⅲ) absorption capacity by comparing the effects of different pretreatment methods on the mineralogical characteristics and adsorption performance of schwertmannite. The pretreatment methods of the biogenic schwertmannite including the treatments with NaOH, NaCl, thermal activation at 200℃ and ethanol-ultrasound. The results showed that the mineral phases were not altered after pretreatment, however, different physical and chemical properties of schwertmannite were found after different pretreatment methods were used. Compared with the original mineral, the mineral surface area, Fe/S molar ratio, SEM image and As(Ⅲ) adsorption were significantly changed. The highest As(Ⅲ) sorption capacity was obtained for the pH 12 NaOH treated schwertmannite with the maximum absorbance at room temperature increased from $101.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ to $143.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, and the surface area enhanced from $45.63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ to $325.18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Besides, aggregation of mineral particles was remarkably decreased.

Key words: biogenic; schwertmannite; pretreatment; mineralogy; As(Ⅲ); adsorption

砷被广泛用于制做杀虫剂、除草剂、木材防腐剂、半导体材料以及饲料添加剂等^[1,2]。这些人为途径将大量的砷引入生态环境中,增加了砷在环境水体的浓度^[3,4]。由于无机砷具有强毒性,对动物体有明显的致癌效应^[5]所以,水体中砷的去除一直是科学研究的热点问题^[6,7]。利用嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)休止细胞悬浮液(*A. ferrooxidans* LX5)氧化 Fe^{2+} 制备的施氏矿物在地下水除 As(Ⅲ)中表现出明显的优越性,在室温下其砷吸附量可达 $101.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[8,9]。本课题组前期研究表明,施氏矿物制备过程中颗粒间存在着明显的团聚现象,颗粒粒径随着合成时间的延长而增

大^[10-13]。Banfield等^[14]在研究生物成矿过程中也发现类似现象,究其原因是细胞物质和细胞分泌物含有丰富的多糖、有机酸以及肽的化合物,对矿物具有强烈的吸附作用,使得颗粒之间紧密黏接。施氏矿物作为一种新型矿物吸附材料,矿物粒径的大小关系着比表面积和表面活性点位的多少,进而直接影响到对重金属离子的吸附效果。研究结果表明某些矿物材料经过适当方法处理后,除砷能力明显

收稿日期: 2011-12-19; 修订日期: 2012-05-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21077053, 40930738)

作者简介: 梁剑茹(1968~),女,实验师,主要研究方向为环境污染化学和分析监测方面, E-mail: jrliang@njau.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: lxzhou@njau.edu.cn

增强,如天然沸石除砷能力较差,用十六烷基三甲基溴化铵改性后对砷吸附容量显著增大^[15]; Li 等^[16]利用同样的方法改性高岭石,吸附试验表明砷酸盐和亚砷酸盐的吸附容量分别达到 $9 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $4 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,而未改性的高岭石对亚砷酸盐的吸附容量仅为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$. 因此,在矿相不发生变化的前提下,对施氏矿物进行适当的预处理以减弱矿物颗粒之间的团聚现象,增强其吸附性能具有重要的环境意义.

对吸附剂进行预处理不仅能使其表面去质子化,活化吸附点位,还能改善其化学性能. 目前常用的方法主要有酸碱处理^[9,17]、无机盐改性^[18]、热活化^[19~20]、有机溶剂及超声等. 酸碱处理适用于所有吸附剂,它可以清除孔穴和空洞内阻塞的杂质和易溶物,增大比表面积,提高吸附容量. 用表面张力小的有机溶剂(如乙醇)充分洗涤颗粒,可以置换颗粒表面吸附的水分,减小氢键和颗粒聚结的毛细管力作用,使颗粒团聚现象减弱,比表面积增大. 无机盐改性则能提高粒子表面点位的绝对值,从而产生很强的双电层静电斥力作用,同时吸附层还可以产生很强的空间排斥作用,从而改善颗粒团聚现象. 热活化预处理主要是通过改变吸附剂结构和性质,改善离子交换能力提高吸附量.

鉴于生物成因施氏矿物存在颗粒团聚现象严重、比表面积相对其它吸附材料较小等不足,在前人的研究基础上考察了采用不同的预处理方法对矿物矿相、比表面积、Fe/S 摩尔比、形貌及 As(Ⅲ) 吸附性能的影响,以期增加施氏矿物的吸附性能提供最佳的预处理方法.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Rigaku Rotaflex D/Max 型 X 射线衍射仪(XRD)(日本理学); Hitachi S-3000N 扫描电镜(SEM)(日立公司); 离子色谱仪(IC)(美国戴安); UV-754 分光光度计(中国上海); HYG-C 型多功能摇床(中国太仓); JW-004 型全自动氮吸附比表面积测定仪(中国北京); pHs-3C 数字型精密酸度计(中国上海); KQ-250B 型超声波清洗仪(中国昆山); SX2-4-10 马弗炉(中国上海); PF6-1 原子荧光光谱仪(中国北京)、NaOH、NaCl、乙醇等均为分析纯,购自上海化学试剂厂.

1.2 施氏矿物的制备及预处理

1.2.1 施氏矿物的制备

生物成因施氏矿物制备参考文献[1],矿物的基本理化性质见表 1.

表 1 生物成因施氏矿物基本理化性质

Table 1 Primary physicochemical properties of the

biogenic schwertmannite				
合成方法	矿物颜色	比表面积	粒径	Fe/S 摩尔比
生物法	红棕色	$45.56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$2 \sim 3 \text{ } \mu\text{m}$	4.06

1.2.2 施氏矿物的预处理

对生物成因施氏矿物分别进行碱、盐、有机溶剂洗涤-超声及热活化处理,具体步骤如下:①NaOH 处理在 pH 分别为 7.5、9、12 的 NaOH 溶液中分别加入 10 g 生物合成施氏矿物,置于 25°C 、 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 摇床中振荡 12 h,真空抽滤并超纯水洗涤至出水近中性, 50°C 烘干. ②NaCl 处理在 0.5 、 1 、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中分别加入 10 g 生物合成施氏矿物,置于 25°C 、 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 摇床中振荡 12 h,真空抽滤并洗涤至出水近中性,烘干. ③乙醇-超声处理将 10 g 生物合成施氏矿物在乙醇溶液中振荡 12 h,再超声 3 次,每次超声 5 min,真空抽滤并超纯水洗涤至出水近中性, 50°C 烘干. ④热活化处理称取一定量的生物合成施氏矿物在 200°C 和 400°C 马福炉中灼烧 2 h,前期试验表明矿物经 2 h 灼烧后比表面积最佳,且矿物矿相未改变.

1.3 预处理前后矿物的表征与鉴定

预处理后矿物的矿相鉴定在 Rigaku Rotaflex D/Max 型 X 射线衍射仪进行,测试条件为:管电压 50 kV,电流 150 mA,Cu 靶 $K\alpha$ 辐射;波长 $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$,衍射线束置石墨弯晶单晶器滤除 $K\beta$ 辐射. 防散射狭缝 $DS = 1^\circ$,接收狭缝 $RS = 0.15 \text{ mm}$,梭拉狭缝 $SS = 1^\circ$,扫描速度 $8^\circ (\text{min}^{-1})$,步长 0.02° ,扫描范围 2θ $10^\circ \sim 80^\circ$,连续扫描. 预处理后矿物的比表面积在 JW-004 型全自动氮吸附比表面积测定仪上测定. 测试前,将样品经充分研磨并在氮气保护下 105°C 烘干(2 h)后称重. 根据 77K 得到的氮吸附-解吸等温线计算 BET 比表面积. 预处理矿物的化学组分分析是将样品溶于 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中,Fe 用邻菲罗啉比色分光光度法测定, SO_4^{2-} 用 Dionex 320 型离子色谱仪测定. 预处理后矿物的表面特征及形貌观察在 Hitachi S-3000N 扫描电镜(SEM)上完成,干燥样品在玛瑙研钵中充分研磨后镀金,置于铜网上观察,其加速电压为 15 kV.

1.4 预处理后施氏矿物吸附 As(Ⅲ) 试验

1.4.1 As(Ⅲ) 溶液的制备

将在 110℃ 下干燥 2 h 的分析纯 As_2O_3 0.659 5 g 溶于 20 mL 质量分数为 40% 的 NaOH 溶液中,用超纯水 ($>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) 适度稀释,然后用优级纯 HCl 调节溶液 pH 至 7.0,定容至 500 mL,此储备液 As(Ⅲ) 浓度为 $1\,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,于 4℃ 冰箱中避光保存。

1.4.2 预处理前后矿物对高浓度 As(Ⅲ) 的动态吸附试验

准确称取 0.010 g 预处理前后矿物加入到体积为 40 mL、质量浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 As(Ⅲ) 溶液中,用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 调节溶液 pH 为 7.0,然后置于 25℃ 在 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 摇床中振荡,12 h 后倾出上清液测定 As(Ⅲ) 含量,并计算预处理前后矿物对 As(Ⅲ) 的去除率。

1.4.3 碱处理矿物对 As(Ⅲ) 等温吸附试验

准确称取 0.010 g 碱处理施氏矿物加入到体积为 40 mL 的系列浓度 As(Ⅲ) 溶液中,同时以未处理矿物作对照,用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 调节溶液 pH 为 7.0,然后置于 25℃ 在 $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 摇床中振荡,12 h 后倾出上清液测定 As(Ⅲ) 含量,并计算矿物对 As(Ⅲ) 的吸附容量。

1.5 分析测定方法

溶液 pH 用雷磁 pH-3C 精密 pH 计测定。As(Ⅲ) 采用氢化物发生-原子荧光光谱法 (HG-AFS) 测定^[21]。仪器为北京瑞利公司生产的 AF-610A 型原子荧光光谱仪,测定条件为:负高压 280 V,灯电流 80 mA,原子化器高度 7 mm,原子化器温度:室温,载气 (Ar: 99.999%) 流量为 $800 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。测量方法:标准曲线法,线性相关系数 $>0.999\,0$;用峰面积法进行定量,检测限为 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。载液为 4% 的优级纯 HCl;还原剂为 1.5% 的 KBH_4 和 0.5% 的 KOH。

2 结果与讨论

2.1 预处理对矿物比表面积的影响

不同预处理得到的矿物比表面积见表 2。从中可知,经过各种预处理施氏矿物的比表面积均发生了较大的变化,尤其是在 pH 12 NaOH 溶液中振荡分散后,施氏矿物比表面积增加至 $325.18 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,较原始矿物比表面积 ($45.63 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 增加逾 7 倍,这与廖岳华^[9] 和 Jönsson 等^[22] 报道的结果相符。施氏矿物在稀碱溶液中分散后,其比表面积明显增加,究其原因可能是矿物孔穴和空洞内阻塞的杂质和易溶物被清除,进行氮气低温吸附过程时,气体更易在内部

渗透、反应,从而具有较强的吸附力和较大的比表面积。且随着 NaOH 溶液浓度增加,其比表面积增加越大,但考虑到施氏矿物是一种亚稳态物质,pH 升高易转变为结晶度更好的矿物如针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 或黄钾铁矾类物质,而矿物结晶程度越高,对吸附其他元素的能力则越低^[23~25],为保证预处理后矿物矿相仍为施氏矿物,因此 NaOH 溶液 pH 至 12 为最大值。

表 2 不同预处理对矿物比表面的影响

Table 2 Influences of different pretreatment methods on the surface area of biogenic schwertmannite

处理方法	BET $/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	处理方法	BET $/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
原始矿物	45.63	$0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 处理	103.6
pH 7.5 NaOH 处理	63.99	$1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 处理	109.6
pH 9.0 NaOH 处理	70.60	$2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 处理	88.63
pH 12.0 NaOH 处理	325.18	200℃ 热活化处理	137.37
乙醇-超声处理	110.82	400℃ 热活化处理	104.18

类似地,采用无机盐处理后,矿物比表面积也发生了较大变化,当 NaCl 溶液浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其处理效果最佳,比表面积增加至 $109.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,是未处理矿物的 2 倍多。这可能此时离子强度与矿物表面产生的双电层静电斥力作用最强,颗粒间分散效果最佳。而对矿物采用热活化处理,在 200℃ 活化 2 h 后其比表面积 ($137.37 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 反而高于 400℃ 处理 ($104.18 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),可能温度过高破坏了矿物微孔-介孔及 C 轴内部隧道结构,矿物颜色由红棕色变为褐色,猜测矿物矿相可能发生了变化,而 200℃ 热处理未使矿物发生明显变化,其比表面积增加可能与热活化过程清除了矿物内部微生物分泌的有机物,使颗粒间的空隙变大,在测定比表面积时相同质量矿物吸附的氮气的量增加,故所测值从 $45.63 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $137.37 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。另外,设置乙醇-超声处理则是为了消除氢键的作用,用表面张力小的有机溶剂 (如乙醇) 充分洗涤颗粒,可以置换颗粒表面吸附的水分,减小氢键和颗粒聚结的毛细管力作用,使颗粒团聚现象减弱,比表面积增大。从表 2 可知,采用 pH 12 的 NaOH 溶液、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl、200℃ 热活化及乙醇-超声处理效果较好,因此在后续试验中侧重比较以上几种处理对施氏矿物理化性质及吸附性能的影响。

2.2 预处理对矿物矿相的影响

XRD 图谱可从微观角度研究矿物预处理前后矿物相的变化。本研究不同处理得到的矿物 XRD 图谱见图 1。从 XRD 谱峰分布可看出,预处理后矿

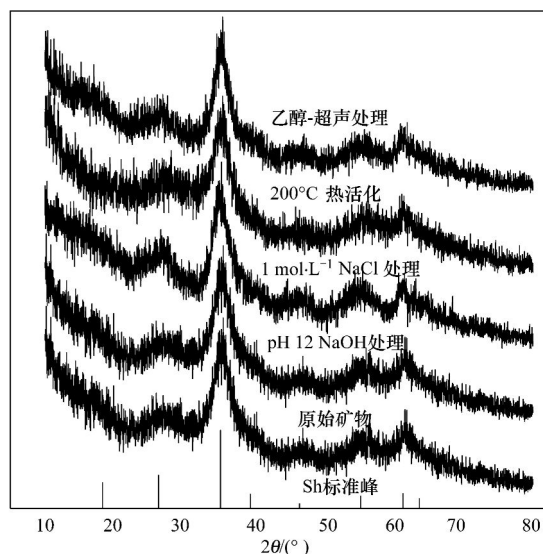


图1 矿物预处理前后 XRD 图谱对比

Fig. 1 Comparison of XRD spectra of schwertmannite before and after pretreatment

物所有的峰对应的层间距 d 值分别为 0.486、0.339、0.255、0.228、0.195、0.166、0.151、0.146 nm 处,与标准施氏矿物(PDF 47-1775)的 d 值相同,且 8 个宽峰出现位置与标准峰一致。盐、碱、超声和热活化后,施氏矿物的 XRD 图谱并没有明显变化。也就是说,这些处理过程中并没有形成新的矿物相。廖岳华^[9]试验表明,在恒定 pH 8.5、老化 90 条件下,施氏矿物矿相未发生任何变化。Jönsson 等^[22]试验也表明在稀碱溶液中分散后,矿物比表面积明显增大但其矿相未发生变化。周顺桂等^[12]对施氏矿物进行盐处理后其矿相也无任何变化,而乙醇-超声处理和 200℃ 热活化处理也只是减轻了矿物颗粒团聚现象,清除矿物内部有机物,对矿物结构没有造成任何影响。

2.3 预处理对矿物形貌的影响

图 2 给出了不同预处理后,施氏矿物的 SEM 图像。可以看出,不同预处理方法对矿物形貌影响不同。从矿物颗粒上来看,NaOH 处理后矿物的粒径明显小于其他处理,颗粒大小均匀,团聚现象明显减弱,矿物表面观察到明显的“针须”,颗粒呈“海胆”状,粒径约为 1 μm 明显小于原始矿物(粒径 2~3 μm);矿物经 200℃ 灼烧后颗粒空隙变大,呈松散状态,表面“针须”不明显,颗粒粒径在 1 μm ,团聚现象明显减弱;从 SEM 图像来看,矿物在 1 mol·L⁻¹ NaCl 溶液中振荡分散后,颗粒轮廓较其他处理圆滑,但表面“针须”不明显,粒径分布在 1~2 μm 之

间;施氏矿物在乙醇-超声的作用下,置换出颗粒表面吸附的水分,减小氢键和颗粒聚结的毛细管力作用,使颗粒团聚现象减弱,其颗粒间的分散程度较其他处理明显,仍能观察到颗粒表面针须,粒径也在 1 μm 左右。

从处理后施氏矿物的 SEM 图谱可以看出,不同处理使得矿物形貌发生明显变化,形态各异,但其颗粒粒径均比原始矿物小,团聚现象明显减弱,从材料学的观点来看,有利于发挥其吸持污染物的能力。

2.4 预处理对矿物化学组分及外观颜色的影响

施氏矿物经过不同方法处理后,虽然其矿相没有发生变化,但其化学组分、外观色泽与原始矿物相比存在一定的区别(表 3)。如经 NaOH 处理后,施氏矿物中 SO_4^{2-} 含量降低,Fe/S 摩尔比从 4.06 升高到 6.6,这可能是在 NaOH 溶液中振荡后,矿物表面的 SO_4^{2-} 被 OH^- 所取代,使 SO_4^{2-} 含量降低,矿物干燥时颗粒间团聚程度减弱,这也与 Jönsson 等^[22]报道的试验结果相一致。NaCl 处理后矿物 Fe/S 摩尔比亦增加,矿物颜色由原先的红棕色变为暗棕红,与矿物 Fe/S、颗粒大小变化有关。施氏矿物经 200℃ 热活化处理后,其 Fe/S 摩尔比由 4.06 降低到 3.5,矿物颜色变为棕褐色,矿物经 200℃ 灼烧后,不仅清除了矿物孔道内的杂质,也可能使部分 Fe 的形态发生了变化,而邻菲罗啉比色法只能与测定 Fe(Ⅱ)或 Fe(Ⅲ)有关。乙醇-超声处理对矿物的 Fe/S 摩尔比及外观颜色未造成明显影响。

表 3 不同预处理对矿物化学组分及外观颜色的影响

Table 3 Influences of different pretreatments on the chemical

formula and color of the biogenic schwertmannite

处理方法	Fe/S 摩尔比	分子式	外观颜色
原始矿物	4.06	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{4.06}(\text{SO}_4)_{1.97}$	红棕色
NaOH 处理	6.6	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.58}(\text{SO}_4)_{1.21}$	红褐色
NaCl 处理	7.3	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.82}(\text{SO}_4)_{1.09}$	红褐色
200℃ 热活化	3.5	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{3.42}(\text{SO}_4)_{2.29}$	棕褐色
乙醇-超声处理	4.1	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{4.1}(\text{SO}_4)_{1.95}$	红棕色

2.5 预处理对矿物吸附 As(Ⅲ) 的影响

当 As(Ⅲ) 初始浓度为 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附剂投加量为 0.25 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 pH 7.0 和 25℃、180 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下, As(Ⅲ) 在预处理施氏矿物上的吸附去除动态变化如图 3 所示。

由图 3 可知,施氏矿物经过不同处理后,其吸附性能均明显提高。这与前人利用上述不同方法处理吸附剂,进而提高吸附剂重金属吸附量的研究结果相一致。廖岳华^[9]对矿物进行碱处理后,矿物比表

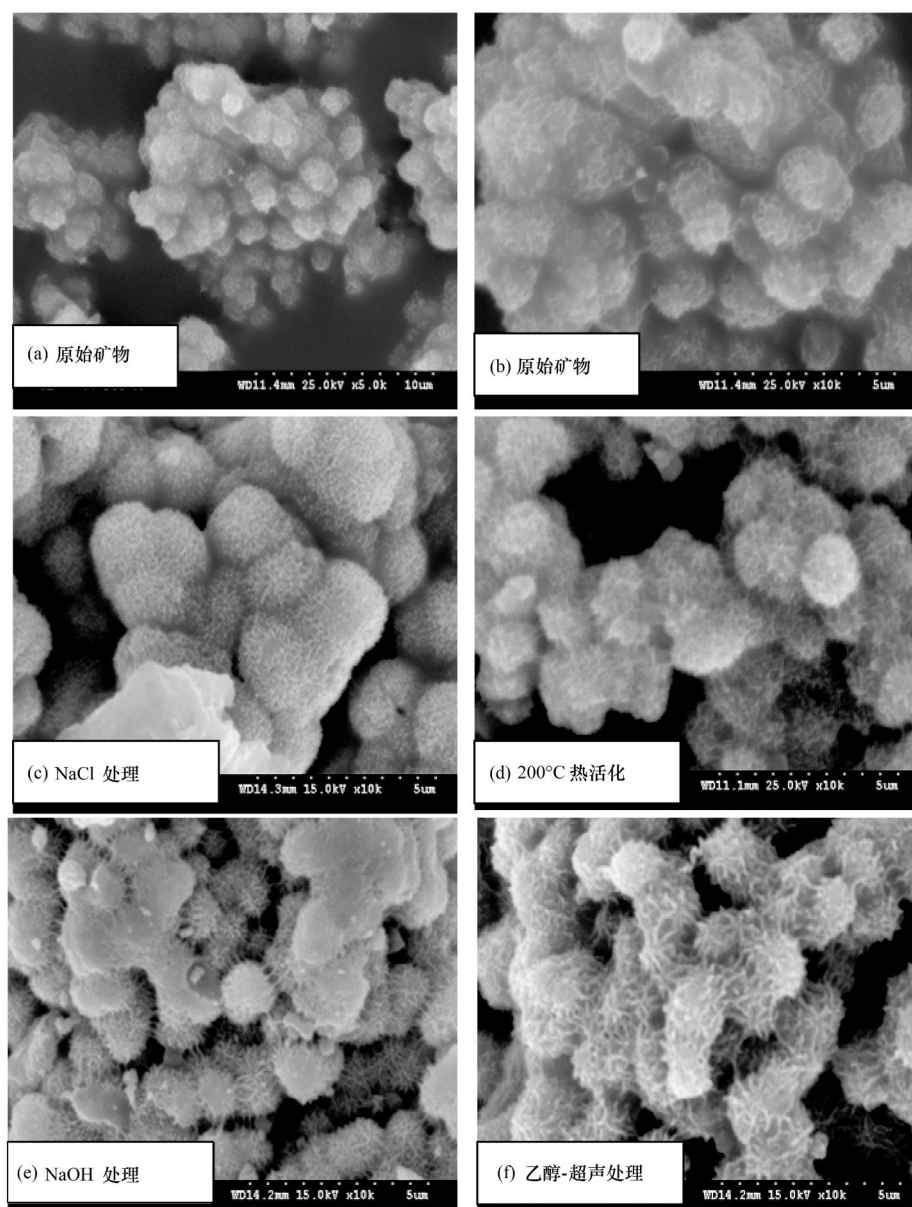


图2 不同预处理施氏矿物的 SEM 图谱比较

Fig. 2 Comparison of SEM images of schwertmannite after different treatments

面积、 pH_{pzc} 及 Fe/S 摩尔比等理化性质发生了较大变化,其砷最大吸附量达到 $114 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;李清彪^[17]用碱处理后的白腐真菌菌丝球吸附 Pb^{2+} ,吸附量增加了 65 ~ 95%。李虎杰等^[19]对天然沸石在 100 ~ 500℃ 进行热活化后,其对 Pb^{2+} 的去除率提高了 32.7% ~ 46.7%;李方文等^[20]对粉煤灰进行热活化处理后,其对 Pb^{2+} 的吸附量是原状粉煤灰的 31.4 倍。本研究中,效果最佳的矿物对 As(Ⅲ) 的去除率达到 75% 左右,换算成吸附量约为 $150 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。各矿物吸附 As(Ⅲ) 能力大小为:NaOH 处理矿物 > 200℃ 热活化处理矿物 > 乙醇-超声处理矿物 > NaCl 处理矿物。但各矿物对 As(Ⅲ) 的吸附明显分为两

个阶段,即开始的快速吸附阶段和随后的慢吸附阶段。尤其是经 NaOH 和 200℃ 处理矿物,至反应 15 min 时,去除率将近 68%,乙醇-超声和 NaCl 处理矿物也达到了 60% 左右;至反应 480 min 时,各处理矿物对 As(Ⅲ) 吸附基本达到平衡,NaOH、NaCl、乙醇-超声及 200℃ 热活化处理对 As(Ⅲ) 的去除率分别为 75.4%、64.43%、75.16% 和 74.61%。

2.6 pH 12 NaOH 处理前后矿物等温吸附量

由上述结果可知,采用 pH 12 NaOH 和 200℃ 灼烧对施氏矿物进行处理,对 As(Ⅲ) 的吸附性能增加较另外两种处理明显,但矿物经 200℃ 灼烧后质量减少了 14.5%,而采用 pH 12 NaOH 处理后矿物量

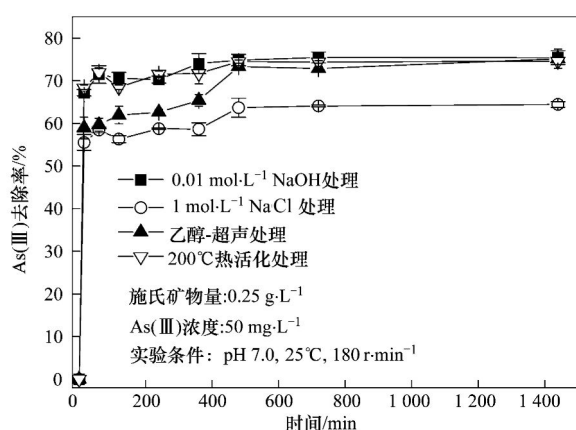


图3 不同处理施氏矿物对 As(Ⅲ) 吸附性能的比较

Fig. 3 As(Ⅲ) adsorption capability of schwertmannite after different treatments

没有发生明显变化,因此结合 As(Ⅲ) 吸附性能改善及矿物损失量的情况来看,采用碱处理施氏矿物最为适宜,在后续试验中均采用此方法对矿物进行预处理。

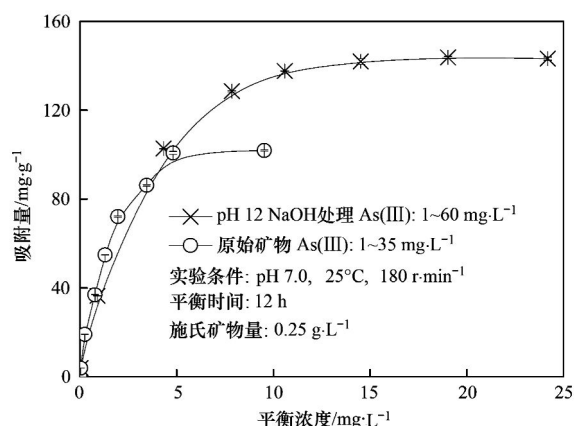


图4 pH 12 NaOH 处理前后生物成因施氏矿物吸附等温线

Fig. 4 As(Ⅲ) adsorption isotherms of schwertmannite before or after treatment with pH 12 NaOH

从图4可知,生物成因施氏矿物经 pH 12 NaOH 处理后其吸附量明显提高,在室温下(25℃)对 As(Ⅲ)最大吸附量达到 $143.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与处理前相比,吸附性能提高了 41.8%,究其原因经 pH 12 NaOH 处理后施氏矿物比表面积大幅度提高,从原来的 $45.63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到了 $325.18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,巨大的比表面积增加了 As(Ⅲ) 与矿物表面接触的机会,吸附量明显增加;同时,经碱处理后,矿物孔穴和空洞内阻塞的杂质和易溶物被清除,As(Ⅲ) 与矿物表面和隧道结构内的 SO_4^{2-} 配位体交换作用增强。廖岳华^[9]报道,As(Ⅲ)在施氏矿物上的吸附属于专性吸附,形成内层络合物,其吸附机理包括 As(Ⅲ) 与

矿物表面金属羟基的表面络合、As(Ⅲ) 与矿物表面及隧道结构内 SO_4^{2-} 的配位体交换作用。

3 结论

(1)XRD 图谱表明,经 NaOH、NaCl、200℃ 灼烧及乙醇-超声处理后,没有新的矿相生成,处理后产物仍为施氏矿物。

(2)SEM 及比表面积分析表明,各处理矿物比表面积、颗粒粒径与处理前相比发生了较大变化,尤其是经 NaOH 处理后,其比表面积增大为 $325.18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,约是原始矿物的 7 倍,粒径减小至 $1 \mu\text{m}$ 左右,从吸附材料的角度来说,利于吸附污染物。

(3)矿物化学组分分析表明,矿物在 NaOH、NaCl 溶液中振荡分散后, SO_4^{2-} 含量降低,Fe/S 摩尔比增大,使得矿物干燥时颗粒间的团聚程度减弱;而经 200℃ 灼烧后 Fe/S 摩尔比降低,可能与少量 Fe 形态发生变化有关;乙醇-超声处理对矿物 Fe/S 摩尔比没有产生任何影响。

(4)As(Ⅲ) 吸附试验表明,矿物预处理后其吸附性能明显改善,经 pH 12 NaOH 处理后矿物的吸附效果最佳,在室温下预处理后矿物的最大吸附量达到 $143.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,吸附量增加了 41.8%,在后续试验中,采用此方法对矿物进行预处理,以提高其吸附性能。

参考文献:

- [1] 彭长宏,唐谟堂. 砷污染防治与含砷木材防腐剂的开发应用[J]. 安全与环境学报, 2011, 1(4): 10-13.
- [2] 袁涛,管恩平,何桂华,等. 砷制剂作为畜禽促生长剂的作用及其危害分析[J]. 中国家禽, 2010, 32(22): 51-53.
- [3] Bhattacharya P, Welch A H, Stollenwerk K G *et al.* Arsenic in the environment: biology and chemistry[J]. Science of the Total Environment, 2007, 379(2-3): 109-120.
- [4] 姚娟娟,高乃云,夏圣骥,等. 饮用水除砷技术研究新进展[J]. 工业用水与废水, 2007, 38(4): 1-5.
- [5] 朱蓓蓓. 砷的发育毒性和致癌性[J]. 动物营养学报, 1997, 9(2): 15-18.
- [6] Mohan D, Pittman Jr C U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-a critical review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1-2): 1-53.
- [7] 沙静,韩珀,康雅,等. 复合污染地下水强化除砷生产性试验研究[J]. 给水排水, 2011, 37(12): 24-26.
- [8] 李浙英,梁剑茹,柏双友,等. 生物与化学成因施氏矿物吸附去除水中 As(Ⅲ) 效果的比较研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(5): 912-918.
- [9] 廖岳华. 施氏矿物的生物合成及去除水中砷的效果与机理研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2008.
- [10] 李浙英,梁剑茹,柏双友,等. 生物成因与化学成因施氏矿物的合成、表征及其对 As(Ⅲ) 的吸附[J]. 环境科学学报,

- 2011, **31**(3): 460-467.
- [11] 廖岳华, 周立祥. 极端酸性环境下形成的施威特曼石 (schwertmannite) 及其环境学意义 [J]. 岩石矿物学杂志, 2007, **26**(2): 177-183.
- [12] 周顺桂, 周立祥, 陈福星. 施氏矿物 Schwertmannite 的微生物法合成、鉴定及其对重金属的吸附性能 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(2): 367-37.
- [13] 陈福星. 施氏矿物对污染水体中六价铬及三价砷的吸附去除研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2006.
- [14] Banfield J F, Zhang H. Nanoparticles in the environment [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2001, **44**(1): 1-58.
- [15] 张晖, 周明达, 张利民, 等. 改性沸石处理水中砷的研究 [J]. 贵州化工, 2006, **31**(2): 7-9.
- [16] Li Z H, Beachner R, McManama Z, *et al.* Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, **105**(3): 291-297.
- [17] 李清彪, 吴涓, 杨宏泉, 等. 白腐真菌菌丝球形成的物化条件及其对铅的吸附 [J]. 环境科学, 1999, **20**(1): 33-38.
- [18] Panayotova M I. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite [J]. Waste Management, 2000, **21**(7): 671-676.
- [19] 李虎杰, 田煦, 易发成. 活化沸石对 Pb^{2+} 的吸附性能研究 [J]. 非金属矿, 2001, **24**(2): 49-51.
- [20] 李方文, 魏先勋, 马淞江, 等. 粉煤灰改性吸附材料的研究 [J]. 重庆环境科学, 2003, **25**(6): 25-28.
- [21] Guo X J, Chen P H. Removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide from groundwater [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(17): 6808-6818.
- [22] Jönsson J, Persson P, Sjöberg S, *et al.* Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties [J]. Applied Geochemistry, 2005, **20**(1): 179-191.
- [23] Knorr K H, Blodau C. Controls on schwertmannite transformation rates and products [J]. Applied Geochemistry, 2007, **22**(9), 2006-2015.
- [24] Kashefi K, Lovley D R. Reduction of $Fe(III)$, $Mn(IV)$, and toxic metals at $100^{\circ}C$ by *Pyrobaculum islandicum* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, **66**(3): 1050-1056.
- [25] Labrenz M, Druschel G K, Thomsen-Ebert T, *et al.* Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate reducing bacteria [J]. Science, 2000, **290**(5497): 1744-1747.

CONTENTS

Nutrient Dynamics over the Past 100 Years and Its Restoration Baseline in Dianshan Lake	LI Xiao-ping, CHEN Xiao-hua, DONG Xu-hui, <i>et al.</i> (3301)
Possibility of Total Dissolved Solid as one of Nutrient Baselines in Inner Mongolia-Xinjiang Plateau	XI Bei-dou, ZHANG Ya-li, XU Qiu-jin (3308)
Fluorescence Discrimination Technique for Phytoplankton Based on the Wavelet Analysis	ZHANG Cui, SU Rong-guo, SONG Zhi-jie, <i>et al.</i> (3314)
Analysis of Algae Bloom and Lake Surface Bright Temperature in Chaohu Lake Based on Remote Sensing Data	ZHANG Hong, HUANG Yong, LI Kun (3323)
Case Study on Groundwater Health Risk Assessment and Remediation Strategy Based on Exposure Pathway	JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, JIA Xiao-yang, <i>et al.</i> (3329)
Pollution Assessment in the Intertidal Zone of Beibu Gulf Using Multi-biomarker Pollution Index	DU Xiu-ping, MENG Fan-ping, WANG Zhi-feng, <i>et al.</i> (3336)
Estimation of the Flux of Inorganic Nitrogen Flowing into the East China Sea	WU Jia-lin, FANG Qian, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (3344)
Effects of Ocean Acidification on Growth, Phosphate and Nitrate Uptake of Macroalgae	YU Juan, ZHANG Yu, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (3352)
Forms and Distributions of Particulate Phosphorus in the Surface Sediments of North Yellow Sea	MENG Jia, YAO Qing-zhen, CHEN Hong-tao, <i>et al.</i> (3361)
Influence of Dredging on Sediment Resuspension and Phosphorus Transfer in Lake; A Simulation Study	YU Ju-hua, ZHONG Ji-cheng, ZHANG Yin-long, <i>et al.</i> (3368)
Transportation and Sources of the Suspended Particle in a Karst Spring During a Storm Event	YANG Ping-heng, LIU Zi-qi, HE Qiu-fang (3376)
Comparison of Trophic Status Analysis of the Daning River Within the Three Gorges Reservoir Before and After Experimental Impoundment	ZHANG Jia-lei, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (3382)
Nitrogen and Phosphorus Loss in Different Land Use Types and Its Response to Environmental Factors in the Three Gorges Reservoir Area	ZENG Li-xiong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3390)
Research on Stormwater Runoff Quality of Mountain City by Source Area Monitoring	LI Li-qing, SHAN Bao-qing, ZHAO Jian-wei, <i>et al.</i> (3397)
Occurrence Form and Ecological Effect of Selenium in Soil and Surface Water of Kailuan Coalfield of Tangshan	ZHANG Xiu-zhi, MA Zhong-she, WANG Yin-nan, <i>et al.</i> (3404)
Distribution of Arsenic in Surface Water in Tibet	WANG Ming-guo, LI She-hong, WANG Hui, <i>et al.</i> (3411)
Spatial and Temporal Distribution of Trace Elements in Surface Water in the Xilin River Basin	XUE Li-yang, WU Jin-kui, ZHANG Ming-quan, <i>et al.</i> (3417)
Concentration Characteristics and Ecological Risk of Persistent Organic Pollutants in the Surface Sediments of Tianjin Coastal Area	LU Xiao-xia, ZHANG Shu, CHEN Chao-qi, <i>et al.</i> (3426)
Distribution, Sources and Ecological Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyl in Sediments from Songhua River Basin	NIE Hai-feng, ZHAO Chuan-dong, LIU Ying-han, <i>et al.</i> (3434)
Distributions of Matrix-Bound Phosphine in Surface Sediments of the Yangtze Estuary	LI Tao, HOU Li-jun, LIU Min, <i>et al.</i> (3443)
Geochemical Characteristics of Nitrogen in Core Sediments from Sishili Bay, China	YANG Yu-wei, GAO Xue-lu, LI Pei-miao (3449)
Composition of <i>n</i> -Alkanes in Soils of the Yellow River Estuary Wetlands and Their Potential as Organic Matter Source Indicators	YAO Peng, YIN Hong-zhen, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (3457)
Study on the Degradation and Transformation of Nonylphenol in Water Containing Algae	PENG Zhang-e, FENG Jin-mei, HE Shu-ying, <i>et al.</i> (3466)
Degradation of Orange IV Dye Solution Catalyzed by Fe(NO ₃) ₃ ·(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ Modified GAC in the Presence of H ₂ O ₂	ZHANG Ying-jie, XU Shu-fen, LIAO Xia, <i>et al.</i> (3473)
Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Performance of Pd/CMK-3 for Formic Acid Oxidation	HUAN Zhong-ke, ZONG En-min, WEI Dan, <i>et al.</i> (3479)
Research of Controlling Condition for Aeration Stabilization Pond Dealing with Sanitary Waste of Countryside	LI Huai-zheng, YAO Shu-jun, XU Zu-xin, <i>et al.</i> (3484)
Pilot-Scale Study on Treatment of Municipal Sewage by Moving-Bed Biofilm Reactor with the Hydrophobically Modified Polyurethane Cubes as Biofilm Carriers	WANG Yu-xiao, KONG Xiu-qin, FENG Quan, <i>et al.</i> (3489)
Variation Characteristics of Relative Molecular Mass of Different Fractions of Dissolved Organic Matter from Landfill Leachate During Photocatalytic Degradation	JIA Chen-zhong, WANG Yan-xin, ZHANG Cai-xiang (3495)
Mechanism of Nitrogen Removal by Partial Nitrification-Denitrification Biological Filter	SUN Ying-xue, XU Dong, TIAN Yuan, <i>et al.</i> (3501)
Performance Stability of CANON Reactor and Temperature Impact	FU Kun-ming, ZHANG Jie, CAO Xiang-sheng, <i>et al.</i> (3507)
Denitrifying Phosphorus Removal in a Modified University of Cape Town (MUCT) Process Treating Domestic Wastewater Under Nitrification and Nitritation	ZENG Wei, WANG Xiang-dong, ZHANG Li-dong, <i>et al.</i> (3513)
Study on the Stratification Components of Extracellular Polymeric Substances (EPS) in Activated Sludge and Their Variation Characteristics in Physicochemical Properties	YUAN Dong-qin, WANG Yi-li (3522)
Influence of Organic Loading Rate on the Start-up of a Sequencing Airlift Aerobic Granular Reactor	LIU Meng-yuan, ZHOU Dan-dan, GAO Lin-lin, <i>et al.</i> (3529)
Degradation Kinetics of Naphthalene by Anaerobic Sludge and Analysis of the Bacterial Biodiversity	CAO Xin-kai, YANG Qi, HAO Chun-bo (3535)
Sorption of 17 β -estradiol to Soils and Sediment and Influence of Pig Manure DOM	ZHANG Feng-song, LI Yan-xia, HUANG Ze-chun, <i>et al.</i> (3542)
Sorption Isotherms and Sorption Thermodynamics of Faecal Sterols on Offshore Sediment	ZHANG Xiao-lei, XUE Wen-ping, XU Heng-zhen, <i>et al.</i> (3547)
Research on the Characteristic of Toluene Migration and Distribution in Fluvio-Aquic Soil and Its Simulation Using STOMP Model	HAN Chun-mei, RAN Juan, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (3554)
Predicting the Cadmium Bioavailability in the Soil of Sugarcane Field Based on the Diffusive Gradients in Thin Films with Binding Phase of Sodium Polycrylate	WANG Fang-li, SONG Ning-ning, ZHAO Yu-jie, <i>et al.</i> (3562)
<i>In Situ</i> Immobilization of Pb and Cd in Orchard Soil Using Soil Ameliorants	TANG Min, ZHANG Jin-zhong, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3569)
Health Assessment of Heavy Metals in Roadside Soils at Different Operation Time; A Case Study of Zhengzhou-Shangqiu Section Along the Lianyungang-Horgas Highway	GU Lei, TONG Zhi-qi, SONG Bo, <i>et al.</i> (3577)
Amelioration Effects of Wastewater Sludge Biochars on Red Soil Acidity and Their Environmental Risk	LU Zai-liang, LI Jiu-yu, JIANG Jun, <i>et al.</i> (3585)
Effect of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Vertical Distribution of Denitrifying Genes in River Sediments	WU Yan-yang, WU Qun-he, HUANG Shan, <i>et al.</i> (3592)
Role of Layered Double Hydroxide (LDH) in the Protection of Herring Testis DNA from Heavy Metals	TANG Yi-ni, WU Ping-xiao, ZHU Neng-wu (3598)
Mineralogical Characteristics of Biogenic Schwertmannite Amended with Different Pretreatment Methods and the Effects on As(Ⅲ) Absorption	LIANG Jian-ru, LI Zhe-ying, LIU Fen-wu, <i>et al.</i> (3606)
Mechanism of Heavy-Metal Tolerance in <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ZGKD2	ZHANG Yu-xin, WANG Jiao, CHAI Tuan-yao, <i>et al.</i> (3613)
Isolation, Degradation Characteristics of a 1,2-Dichloroethane-Degrading Strain	WANG Xiao-chun, CHEN Dong-zhi, JIN Xiao-jun, <i>et al.</i> (3620)
Isolation and Degradation Characteristics of PCB-degrading Strain	SHI Shun-yan, FENG Liu, GONG Ji (3627)
Preliminary Study on the Changes of Bacterial Community Structure in Qingcaosha Reservoir During Water Storage Period	PENG Qing, XIE Bing, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3634)
N ₂ O Exchange Fluxes from Wheat-Maize Crop Rotation System in the North China Plain	PEI Shu-wei, ZHANG Yuan-yuan, LIU Jun-feng, <i>et al.</i> (3641)
Analysis of the Impact of Two Typical Air Pollution Events on the Air Quality of Nanjing	WANG Fei, ZHU Bin, KANG Han-qing, <i>et al.</i> (3647)
Pollution Characteristics of VOCs in Ambient Air of Ji'nan City in Summer	LIU Ze-chang, ZHANG Fan, HOU Lu-jian, <i>et al.</i> (3656)
Effects and Mechanism of Catalytic Decomposition of Ozone by Activated Carbon	LIU Hai-long, ZHANG Zhi-ye, ZHANG Zhong-ming, <i>et al.</i> (3662)
Effect of Elevated O ₃ on the Arbuscular Mycorrhizal (AM) Structure and Glomalin Production in Two Genotypes of Snap Bean	WANG Peng-teng, DIAO Xiao-jun, WANG Shu-guang (3667)
Effect of Exogenous Calcium on the Activities of Antioxidative Protective Enzymes in Ectomycorrhizal Fungi Under Aluminum Stress	WANG Ming-xia, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3675)
Mercury Pollution in Cricket in Different Biotopes Suffering from Pollution by Zinc Smelting	ZHENG Dong-mei, LI Xin-xin, LUO Qing (3680)

《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)

2012年10月15日 33卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 10 Oct. 15, 2012

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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行