

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第2期

Vol.36 No.2

**2015**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目 次

霾与非霾期间汞在不同粒径颗粒物上的分布特征 ..... 朱琮宇,程金平,魏雨晴,薄丹丹,陈筱佳,江璇,王文华( 373 )  
大气传输路径对上甸子本底站气溶胶光学特性的影响 ..... 蒲维维,石雪峰,马志强,赵秀娟,张小玲,徐晓峰( 379 )  
近 3 年太原市夏季降水的化学特征研究 ..... 郭晓方,崔阳,王开扬,何秋生,王新明( 388 )  
太原市 PM<sub>2.5</sub> 中有机碳和元素碳的污染特征 ..... 刘珊,彭林,温彦平,白慧玲,刘凤娴,史美鲜,李丽娟( 396 )  
青海省西宁市和天峻县大气颗粒物中有机氯农药和类二噁英多氯联苯的水平与分布 .....  
..... 李秋旭,何畅,马召辉,马丽花,扎西卓玛,王英,金军( 402 )  
北京 10 个常绿树种颗粒物吸附能力研究 ..... 王兵,张维康,牛香,王晓燕( 408 )  
人工湿地空气微生物群落碳源代谢特征 ..... 宋志文,王琳,徐爱玲,吴等等,夏岩( 415 )  
春季融雪补给后巩乃斯河水物理化学性质空间分布特征研究 ..... 刘翔,郭玲鹏,张飞云,马杰,牟书勇,赵鑫,李兰海( 421 )  
青藏高原湖泊小流域水体离子组成特征及来源分析 ..... 李鹤,李军,刘小龙,杨曦,张伟,王洁,牛颖权( 430 )  
亚热带深水水库——龙滩水库季节性分层与富营养化特征分析 .....  
..... 张奎,李秋华,黄国佳,欧腾,李翎,吴迪,周黔兰,高廷进( 438 )  
长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性 ..... 金晓丹,吴昊,陈志明,宋红军,何义亮( 448 )  
黄河口溶解无机碳时空分布特征及影响因素研究 ..... 郭兴森,吕迎春,孙志高,王传远,赵全升( 457 )  
苕溪干流悬浮物和沉积物的磷形态分布及成因分析 ..... 陈海龙,袁旭音,王欢,李正阳,许海燕( 464 )  
滇池表层沉积物氮污染特征及其潜在矿化能力 .....  
..... 孟亚媛,王圣瑞,焦立新,刘文斌,肖焱波,祖维美,徐天敏,丁帅,周童( 471 )  
城郊排水沟渠溶质传输的暂态存储影响及参数灵敏性 ..... 李如忠,钱靖,董玉红,唐文坤,杨继伟( 481 )  
艾比湖表层沉积物重金属的来源、污染和潜在生态风险研究 ..... 张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清( 490 )  
工矿业绿洲城郊排污渠沉积物重金属的形态分布规律及风险评估 .....  
..... 臧飞,王胜利,南忠仁,王兆炜,任业萌,王德鹏,廖琴,周婷( 497 )  
山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评估 ..... 戴彬,吕建树,战金成,张祖陆,刘洋,周汝佳( 507 )  
UV 协同 ClO<sub>2</sub> 去除三氯生及其降解产物的研究 ..... 李玉瑛,何文龙,李青松,金伟伟,陈国元,李国新( 516 )  
氯化铁絮凝-直接过滤工艺对地下水中 As( V ) 的去除机制研究 ..... 康英,段晋明,景传勇( 523 )  
负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中 Cr( VI ) 的研究 ..... 曾淦宁,武晓,郑林,伍希,屠美玲,王铁杆,艾宁( 530 )  
磁性石墨烯吸附水中 Cr( VI ) 研究 ..... 刘伟,杨琦,李博,陈海,聂兰玉( 537 )  
TiO<sub>2</sub>@ 酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL 的研究 ..... 王菲,张凯强,白波,王洪伦,索有瑞( 545 )  
MnO<sub>2</sub>/CFP 复合电极的制备及电吸附 Pb<sup>2+</sup> 特性的研究 ..... 刘方园,胡承志,李永峰,梁乾伟( 552 )  
吸附相反应技术制备微弱光响应的多组分掺杂 TiO<sub>2</sub> 催化剂 ..... 王挺,祝轶琛,孙志轩,吴礼光( 559 )  
掺铁 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列模拟太阳光光电催化降解双酚 A 的研究 ..... 项国梁,喻泽斌,陈颖,徐天佐,彭振波,刘钰鑫( 568 )  
天然矿物负载 Fe/Co 催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化降解阳离子红 3R ..... 马楠,刘华波,谢鑫源( 576 )  
臭氧微气泡处理酸性大红 3R 废水特性研究 ..... 张静,杜亚威,刘晓静,周玉文,刘春,杨景亮,张磊( 584 )  
碳源类型、温度及电子受体对生物除磷的影响 ..... 韩芸,许松,董涛,王斌帆,王显耀,彭党聪( 590 )  
低温低溶解氧 EBPR 系统的启动、稳定运行及工艺失效问题研究 ..... 马娟,李璐,俞小军,魏雪芬,刘娟丽( 597 )  
O 池溶解氧水平对石化废水 A/O 工艺污染物去除效果和污泥微生物群落的影响 .....  
..... 丁鹏元,初里冰,张楠,王星,王建龙( 604 )  
改善污泥脱水性能的丝状真菌的分离及其促进污泥脱水的机制初探 ..... 周雨璐,付豪逸,范先锋,王振宇,郑冠宇( 612 )  
热碱处理对污水处理厂污泥特性的影响研究 ..... 杨世东,陈霞,刘操,肖本益( 619 )  
不同退化程度羊草草原碳收支对模拟氮沉降变化的响应 .....  
..... 齐玉春,彭琴,董云社,肖胜生,贾军强,郭树芳,贺云龙,闫钟清,王丽芹( 625 )  
地表臭氧浓度升高对旱作农田 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 吴杨周,胡正华,李岑子,陈书涛,谢燕,肖启涛( 636 )  
亚热带次生林不同土壤呼吸组分的多年观测研究 ..... 刘义凡,陈书涛,胡正华,沈小帅,张旭( 644 )  
川中丘陵县域土壤氮素空间分布特征及其影响因素 ..... 罗由林,李启权,王昌全,李冰,张新,冯文颖,翁倩,吴冕( 652 )  
黄土丘陵区土地利用变化对深层土壤活性碳组分的影响 ..... 张帅,许明祥,张亚锋,王超华,陈盖( 661 )  
汶川地震灾区不同气候区土壤微生物群落碳源代谢多样性 ..... 张广帅,林勇明,马瑞丰,邓浩俊,杜锟,吴承祯,洪伟( 669 )  
土壤电动修复的电极空间构型优化研究 ..... 刘芳,付融冰,徐珍( 678 )  
有机氯农药污染场地挖掘过程中污染物的分布及健康风险 ..... 张石磊,薛南冬,杨兵,李发生,陈宣宇,刘博,孟磊( 686 )  
水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律 ..... 杨文骏,王英杰,周航,易开心,曾敏,彭佩钦,廖柏寒( 694 )  
植物根系体外溶液的提取方法研究:以多环芳烃为例 ..... 朱满党,都江雪,乐乐,李金凤,杨青青,陆守昆,占新华( 700 )  
垂序商陆叶细胞壁结合锰机制研究 ..... 徐向华,刘翠英,李平,郎漫,赵小艳,杨建军,官敏( 706 )  
1 株筛自柴油污染土壤的铜绿假单胞菌对萘的降解特性研究 ..... 刘文超,吴彬彬,李晓森,卢滇楠,刘永民( 712 )  
CdSe/ZnS 量子点对斑马鱼胚胎发育的毒性效应 ..... 陈慕飞,黄承志,蒲德永,郑朝依,袁开米,金星星,张耀光,金丽( 719 )  
锯齿新米虾对 Cu<sup>2+</sup> 和毒死蜱毒性的生理响应 ..... 李典宝,张玮,王丽卿,张瑞雷,季高华( 727 )  
同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物 ..... 田立勋,戴之希,王国栋,翁焕新( 736 )  
热水环境中 Na<sup>+</sup> 活化斜发沸石吸附钙离子除硬过程研究 ..... 张硕,王栋,陈远超,张兴文,陈贵军( 744 )  
区域经济-污染-环境三维评价模型的构建与应用 ..... 樊新刚,米文宝,马振宁( 751 )  
《环境科学》征订启事( 401 ) 《环境科学》征稿简则( 437 ) 信息( 489,522,726,735 )

# 负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中 Cr(VI) 的研究

曾淦宁<sup>1</sup>, 武晓<sup>2,3</sup>, 郑林<sup>2</sup>, 伍希<sup>2,3</sup>, 屠美玲<sup>2</sup>, 王铁杆<sup>4</sup>, 艾宁<sup>2,3\*</sup>

(1. 浙江工业大学海洋学院, 杭州 310014; 2. 浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014; 3. 浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室, 杭州 310014; 4. 浙江省海洋水产养殖研究所, 温州 325005)

**摘要:** 以铜藻为原料, 采用氯化锌活化法、初湿含浸法制备了负载纳米零价铁铜藻基活性炭 (NZVI/SAC), 并采用 X 射线衍射、扫描电镜和 X 射线光电子能谱等方法对材料进行了分析. 结果表明, 纳米零价铁颗粒以 50 ~ 150 nm 粒径的球形形态负载在铜藻基活性炭上, 且 NZVI/SAC 表面具有一层以铁的氧化物形态存在的核壳结构. 对水中 Cr(VI) 的去除实验表明, NZVI/SAC 是一种适用于高浓度 Cr(VI) 废水的处理材料; NZVI/SAC 去除水中 Cr(VI) 的机制是还原反应与吸附共同作用, pH < 4 时 NZVI/SAC 对 Cr(VI) 的去除以还原作用为主, pH > 4 时材料对 Cr(VI) 的去除主要以 NZVI 和 SAC 的吸附作用决定; 当载铁量为 30%、pH = 2、温度为 30℃ 时, 2 g·L<sup>-1</sup> 的 NZVI/SAC 能将 100 mg·L<sup>-1</sup> Cr(VI) 在 10 min 内快速降解, 此时以还原反应为主, 最终去除率达 100%.

**关键词:** 铜藻; 活性炭; 纳米零价铁; Cr(VI); 吸附; 还原

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0530-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.2015.02.021

## Preparation of Nano Zero-valent Iron/*Sargassum horneri* Based Activated Carbon for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution

ZENG Gan-ning<sup>1</sup>, WU Xiao<sup>2,3</sup>, ZHENG Lin<sup>2</sup>, WU Xi<sup>2,3</sup>, TU Mei-ling<sup>2</sup>, WANG Tie-gan<sup>4</sup>, AI Ning<sup>2,3\*</sup>

(1. Ocean College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 3. Zhejiang Province Key Laboratory of Biofuel, Hangzhou 310014, China; 4. Zhejiang Mariculture Research Institute, Wenzhou 325005, China)

**Abstract:** Nanoscale zero-valent iron supported on *Sargassum horneri* activated carbon (NZVI/SAC) was synthesized by zinc chloride activation and incipient wetness method, and characterized with X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XRD confirmed the existence of nano zero-valent iron, and SEM revealed that the material consisted of mainly 30-150 nm spherical particles aggregated into chains of individual units. The valence state of iron conformed with the nuclear-shell model. The effects of NZVI loading on AC, pH and the initial concentration of Cr(VI) on the removal of Cr(VI) were investigated. The final Cr(VI) removal percentage was up to 100% under the following conditions: 30℃, pH = 2, NZVI/SAC dosage of 2 g·L<sup>-1</sup> and the amounts of NZVI loaded on SAC of 30%. And the equilibrium time was 10 minutes. These results showed that NZVI/SAC could be potentially applied for removal of high concentration Cr(VI). By analyzing the chemical change of NZVI/SAC, we demonstrated that Cr(VI) was mainly reduced to insoluble Cr(III) compound in the reaction when pH was less than 4, and adsorbed by NZVI and SAC when pH was over 4.

**Key words:** *Sargassum horneri*; active carbon; nano zero-valent iron; hexa-valent chromium; adsorption; reduction

在水污染处理领域, 零价金属还原技术的去除率、能耗及二次污染风险等指标均较工业上普遍采用的化学还原法、离子交换法、电还原法有显著提高<sup>[1]</sup>. 其中, 还原铁粉价廉易得且对人体无害, 极大地推动了零价金属还原技术在处理水中污染物方面的应用<sup>[2,3]</sup>. 纳米零价铁更是由于粒径小、比表面积大、还原性强等特点<sup>[4]</sup>, 可通过吸附、还原和共沉淀作用, 有效去除包括 Cr(VI) 在内的多种重金属<sup>[5-8]</sup>, 已成为高效处理水体中重金属污染的研究热点. 但是, 纳米材料固有的生物毒性以及在水中的迁移问题均在一定程度上限制了纳米零价铁的直

接使用<sup>[9-11]</sup>. 针对这一问题, 研究指出, 将纳米零价铁负载在某种载体上(最为常见的载体是活性炭), 既可有效解决其生物毒性<sup>[12]</sup>和迁移问题<sup>[13]</sup>, 又可和载体协同提高去除重金属的反应速率<sup>[14-16]</sup>, 还避免了活性炭单独作用时主要将 Cr(VI) 吸附到孔隙内的问题, 降低了二次污染风险. 已有的研究结果中, 负载纳米零价铁活性炭处理的 Cr(VI) 污水一般

收稿日期: 2014-07-23; 修订日期: 2014-09-23

基金项目: 浙江省科技厅公益项目(2013C33005)

作者简介: 曾淦宁(1977~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为海洋生化资源开发与环境保护, E-mail: gnzeng@zjut.edu.cn

\* 通讯联系人, E-mail: aining@zjut.edu.cn

为生活污水或地下水, 浓度偏低, 基本为  $10 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而实际工业生产的废水多为  $90 \sim 120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的高浓度 Cr(VI) 废水<sup>[17]</sup>, 因此需寻找一种合适的活性炭载体和纳米零价铁共同作用, 同时开发最优的工艺, 以去除高浓度的 Cr(VI) 废水.

基于此, 本研究首先选取了已被证实为较佳去除 Cr(VI) 能力的铜藻基活性炭<sup>[18]</sup>作为基质, 将纳米零价铁以初湿含浸法<sup>[19]</sup>负载在铜藻基活性炭上, 获得一种高性能的复合吸附材料. 其次, 利用该材料在模拟工业含 Cr(VI) 废水体系内开展了 Cr(VI) 去除试验, 考察了 NZVI 负载量、pH、Cr(VI) 初始浓度等因素的影响, 同时对 Cr(VI) 的去除机制进行了分析.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料的制备

#### 1.1.1 铜藻基活性炭(SAC)的制备

采用  $\text{ZnCl}_2$  法制备铜藻基活性炭<sup>[20]</sup>. 将铜藻洗净、干燥、粉碎后过 80 目筛; 以质量比 1:4 与  $\text{ZnCl}_2$  混合, 加入一定量的去离子水浸渍 2 h; 转入裂解炉中在  $\text{N}_2$  气氛下活化 2 h; 冷却后用  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 加热煮沸 30 min, 再依次用煮沸的 HCl 和去离子水洗涤, 干燥备用.

#### 1.1.2 负载纳米零价铁-铜藻基活性炭(NZVI/SAC)的制备

采用初湿含浸法<sup>[19]</sup>制备负载纳米零价铁铜藻基活性炭. 取一定量的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶解于去离子水中, 与一定量的铜藻基活性炭充分浸渍 24 h; 再在  $\text{N}_2$  气氛、 $300^\circ\text{C}$  下于真空管式炉中焙烧 4 h; 冷却后用冰无水氧水配置的  $\text{NaBH}_4$  溶液在  $\text{N}_2$ 、冰水浴下还原反应 2 h; 过滤, 用无氧的无水乙醇和无氧水依次分别洗涤 3 次; 于  $75^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥, 保存在  $\text{N}_2$  气氛中.

### 1.2 NZVI/SAC 的表征

样品的相组成用荷兰 PANalytical (帕纳科) 公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪检测(XRD), 检测条件为管电压 40 kV、管电流 40 mA, X 射线源为 Cu 靶  $\text{K}\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ), 扫描范围 ( $2\theta$ ) 为  $0^\circ \sim 90^\circ$ . 样品的表面形态和尺寸用日本 Hitachi 公司 HitachiS-4700 扫描电子显微镜检测. 样品表面的元素价态及组成采用日本岛津-KRATOS 公司的 Kratos AXIS Ultra DLD 型号 X 射线光电子能谱仪检测, 结合能用污染碳  $\text{C}1s$  (结合能 =  $284.6 \text{ eV}$ ) 进行校正, 谱图采用 XPS Peak 分峰软件处理,

峰形用洛仑兹-高斯混合型, 二者之比为 1:5; 处理中对同一样品中同元素不同价态的各个峰的峰宽保持相同, 且最大不超过  $2.7 \text{ eV}$ ; 同种价态元素不同轨道 ( $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$ ) 强度比保持 2:1, 且两峰间距固定在一定值.

### 1.3 吸附实验

取 50 mL 一定浓度的 Cr(VI) 溶液于 100 mL 锥形瓶中, 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 后, 加入 0.1 g 制备好的 NZVI/SAC, 于  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  恒温摇床上振荡反应至平衡. 实验主要考察 NZVI 负载量 (0%、5%、10%、15%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%)、pH (1、2、3、4、5、6、7、8、9、10) 和 Cr(VI) 初始浓度 (50、100、200、400  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 对 Cr(VI) 去除过程的影响. 每组实验平行实验 3 组. 采用二苯碳酰二肼分光光度法<sup>[21,22]</sup>测定不同时刻和条件下溶液中 Cr(VI)、总铬的含量, 并采用邻菲罗啉分光光度法<sup>[23]</sup>测定水中总铁的含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 NZVI/SAC 的表征

#### 2.1.1 X 射线衍射和扫描电镜分析

图 1 为 SAC 和 NZVI/SAC 两种材料的 XRD 图像. 和 SAC 相比, NZVI/SAC 在  $2\theta = 44.772^\circ$  处的峰证明了铜藻基活性炭上零价铁的存在, 且其尖峰表明了 NZVI/SAC 的高晶态化. 图 2 为 SAC 和不同载铁量的 NZVI/SAC 材料在扫描电镜下的图像. 从中可以清晰地看到铜藻基活性炭表面纳米零价铁颗粒的存在, 单独的  $\text{Fe}^0$  粒子为球形, 其粒径基本在  $50 \sim 150 \text{ nm}$  之间, 且以  $50 \text{ nm}$  为主, 并依靠强结合力聚集形成热力学稳定的结构.

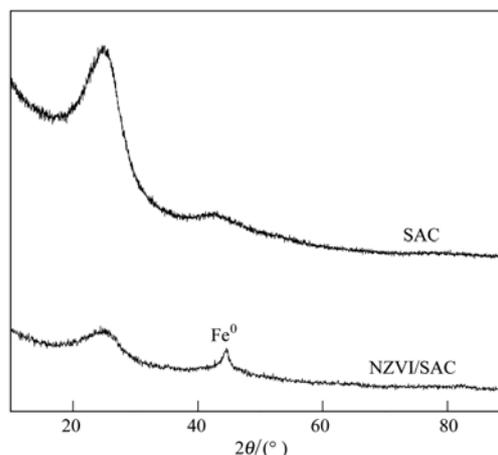
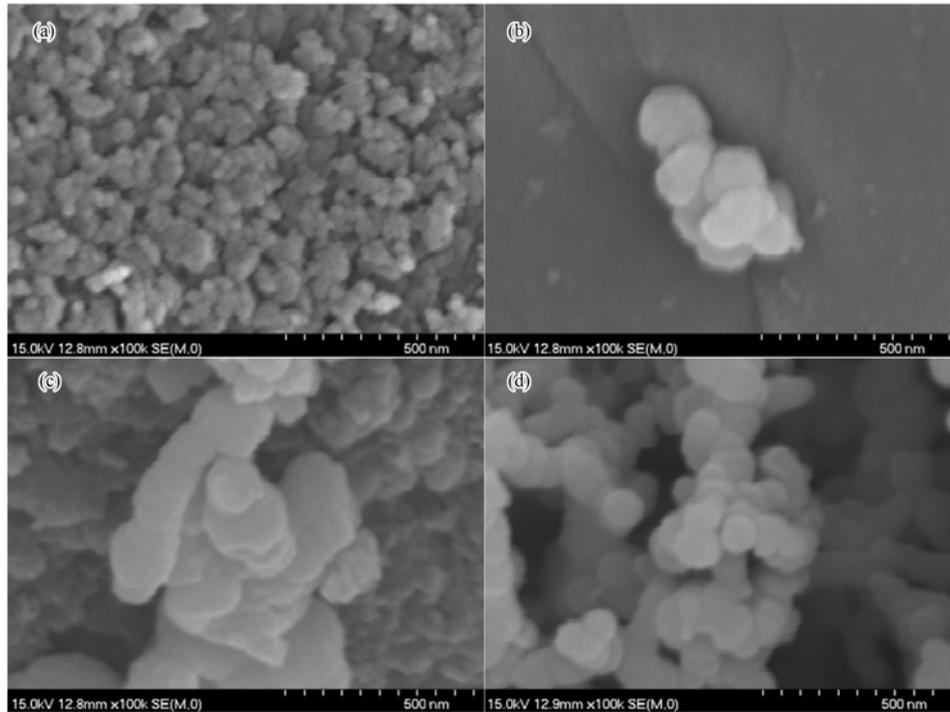


图 1 SAC 和 NZVI/SAC 的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD photographs of SAC and NZVI/SAC



(a) 铜藻基活性炭(SAC); (b) 质量分数 10% 载铁量铜藻基活性炭(NZVI/SAC-10); (c) 质量分数 30% 载铁量铜藻基活性炭(NZVI/SAC-30); (d) 质量分数 50% 载铁量铜藻基活性炭(NZVI/SAC-50)

图 2 SAC、NZVI/SAC-10、NZVI/SAC-30、NZVI/SAC-50 的扫描电镜图像

Fig. 2 SEM images of SAC, NZVI/SAC-10, NZVI/SAC-30 and NZVI/SAC-50

### 2.1.2 X 射线光电子能谱分析

图 3 为负载纳米零价铁铜藻基活性炭的 X 射线光电子能谱谱图。从图 3(a) 可以看出, NZVI/SAC 材料的表面主要包含 C、O、Fe 这 3 种元素。对 Fe 元素的 2p 轨道对应的峰进行分峰处理得到图 3(b)。结果表明 NZVI/SAC 表面 Fe 元素的价态组成大部分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 这主要是由于 NZVI 活性较高, 极易与溶液中的 O 或  $\text{H}_2\text{O}$  反应形成表层以铁的氧化物形态存在的核壳结构<sup>[24]</sup>, 与图 3(a) 中大量 O 元素的存在相一致。

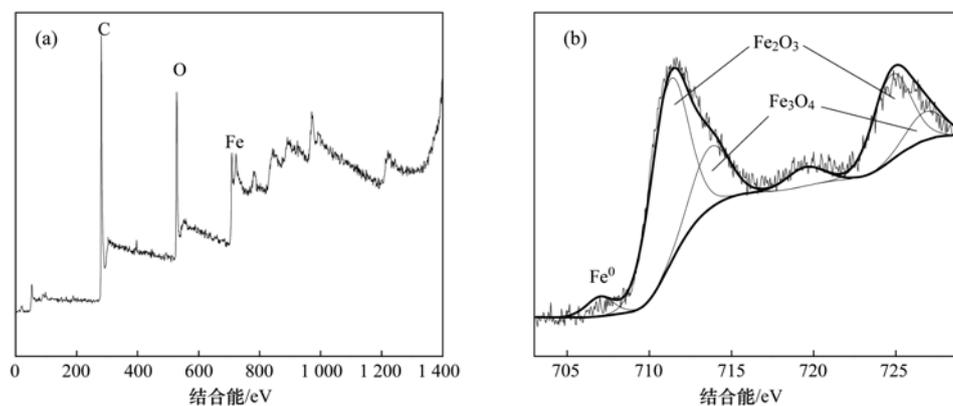


图 3 NZVI/SAC 的 XPS 谱图

Fig. 3 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for NZVI/SAC

### 2.2 Cr(VI) 的去除

#### 2.2.1 NZVI 负载量的影响

以  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  不同负载量(0%、5%、10%、15%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%)的吸附剂对  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 Cr(VI) 溶液在  $\text{pH} = 2$ ,  $30^\circ\text{C}$  条件下进行处理, 不同时刻 Cr(VI) 的平衡浓度与初始浓度的关系( $c/c_0$ ) 如图 4 所示。当载铁量 < 30%, 随载铁量的增大, NZVI 愈有利于与溶液中 Cr(VI) 发生反应, 复合材料对 Cr(VI) 的去除率逐渐增大; 当载铁量为 30% 时, 反应最为充分, 此时材料对

Cr(VI) 的去除率达 100%; 当载铁量 > 30%, 随着载铁量的增加, NZVI/SAC 对 Cr(VI) 的去除率逐渐降低, 这是因为当负载的纳米铁颗粒过多时, 纳米铁颗粒会堵塞活性炭的空隙<sup>[25]</sup>, 导致活性炭吸附性能降低, 从而导致孔隙内的纳米铁颗粒接触污染物的几率相对减少而影响处理效果。

对普通铁粉、NZVI、SAC 和 NZVI/SAC-30 分别进行的吸附实验, 结果表明 NZVI、SAC 和 NZVI/SAC-30 对 Cr(VI) 均有较好的去除效果(图 5)。其中 NZVI 和 NZVI/SAC 对  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Cr(VI) 的去

除率可达 100%, SAC 的去除率可达 96%, 均明显高于普通铁粉。和单独的 SAC 和 NZVI 相比, 负载了 NZVI 后的材料的平衡时间分别由 120 min 和 30 min 缩短为 10 min。表 1 为目前国内外研究负载型纳米零价铁去除水中 Cr(VI) 的现有成果, 通过对比可以发现, 铜藻基活性炭作为载体负载纳米零价铁后, 其去除效果相比其他载体较为理想, 这可能是因为负载纳米零价铁的活性炭在处理 Cr(VI) 时, 铜藻基活性炭的吸附传质作用有利于 NZVI 与 Cr(VI) 的接触, 二者共同作用使反应更加高效。

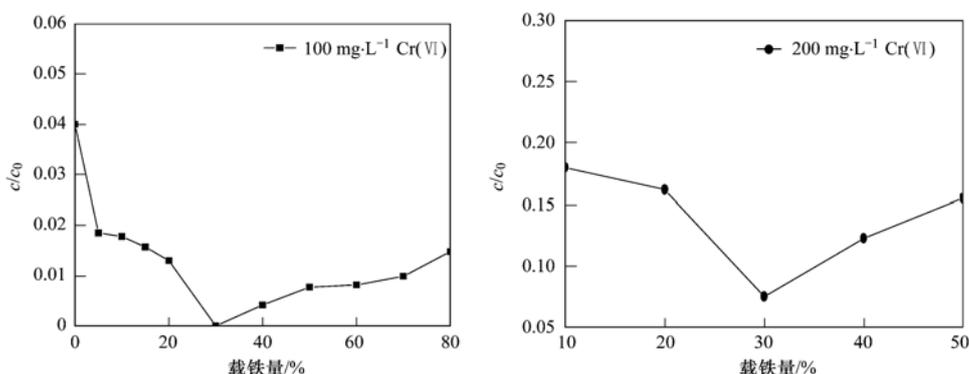


图 4 30°C, pH=2 时, SAC 和不同载铁量的 NZVI/SAC 对  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Cr(VI) 的去除

Fig. 4 Removal of  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Cr(VI) by SAC and different amounts of NZVI loaded on SAC at 30°C and pH=2

表 1 负载型纳米零价铁复合材料去除水中 Cr(VI) 的研究现状

Table 1 Research status of Cr(VI) removal by supported NZVI composite material

载体	载铁量/%	吸附剂用量 /g·L <sup>-1</sup>	Cr(VI) 浓度 /mg·L <sup>-1</sup>	平衡时间 /min	去除率/%	文献
铜藻基活性炭	30	2	100	10	100	本研究
混凝土	50	5	50	180	99.9	[26]
凹凸棒土	—	4	20	60	98.73	[27]
碳纳米管	33	0.1	20	120	98	[28]
煤基活性炭	10.9	10	20	10	99	[16]
木基活性炭	25	0.5	10	60	96	[29]
活性炭纤维	63.4	—	70	10	67	[30]

### 2.2.2 pH 的影响

pH 是影响 NZVI/SAC 去除 Cr(VI) 的重要因素之一。实验中采用  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  NZVI/SAC-30 于 30°C、不同 pH 条件下(1、2、3、4、5、6、7、8、9、10)与  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Cr(VI) 溶液进行吸附实验, 结果如图 6 所示。pH=1 时, Cr(VI) 平衡浓度为  $0.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 去除效果较 pH=2 时稍有下降; pH=2 时, NZVI/SAC 对 Cr(VI) 的去除效果最好, 去除率达 100%; pH 为 2~4 时, Cr(VI) 的平衡浓度随 pH 的增大逐渐增大; 当 pH 达到 4 后, 随 pH 的增大 NZVI/SAC-30 对 Cr(VI) 的去除率基本保持恒定。当 pH < 4 时, 溶液中铁的含量随 pH 增大逐渐降低; 当 pH > 4

时, 铁的平衡浓度几乎为 0。说明 NZVI/SAC 去除 Cr(VI) 的过程主要为吸附、还原共同作用; 且酸性条件有利于 Cr(VI) 的去除; 在 pH < 4 条件下, 以还原反应为主, 在 pH=2 时还原反应的贡献最大; pH > 4 后, 材料对 Cr(VI) 的去除主要由 NZVI 和 SAC 的吸附作用决定。

### 2.2.3 Cr(VI) 初始浓度的影响

在 30°C、pH=2 条件下, 采用  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  NZVI/SAC-30 对不同初始浓度的 Cr(VI) 溶液(50、100、200、400  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 进行去除实验, 结果如图 7 所示。当 Cr(VI) 初始浓度较低时, 复合材料能在短时间内快速反应并将其完全去除, 但随着 Cr(VI) 初始浓度

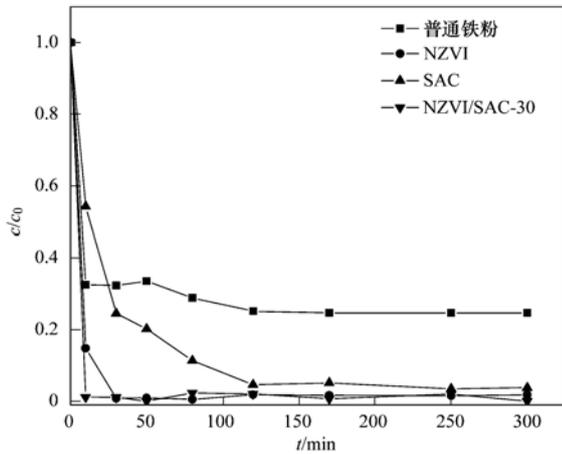


图5 30°C, pH=2 时普通铁粉、NZVI、SAC、NZVI/SAC-30 对 100 mg·L<sup>-1</sup> Cr(VI) 的去除

Fig. 5 Removal of 100 mg·L<sup>-1</sup> Cr(VI) by iron, NZVI, SAC and NZVI/SAC-30 at 30°C and pH=2

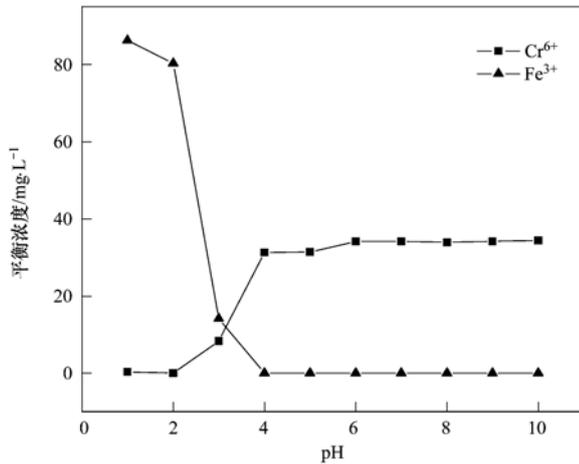


图6 30°C时,NZVI/SAC-30 在不同 pH 条件下对Cr(VI) 的去除

Fig. 6 Effects of different initial pH on Cr(VI) removal by NZVI/SAC-30 at 30°C

的升高, NZVI/SAC 去除 Cr(VI) 的平衡时间随之延长. 当初始浓度增大到 200 mg·L<sup>-1</sup> 和 400 mg·L<sup>-1</sup> 时, 平衡时间由 10 min 分别延长至 30 min 和 50 min, 同时去除率也有所降低. 这是因为当 Cr(VI) 初始浓度较高时, NZVI 快速与 Cr(VI) 接触发生还原反应, 其主要生成的 Cr<sub>0.67</sub>Fe<sub>0.33</sub>OOH 和 Cr<sub>0.67</sub>Fe<sub>0.33</sub>(OH)<sub>3</sub> 两种碱式盐产物逐渐增多<sup>[31]</sup>, 溶液 pH 增加, 抑制了还原反应的进行, 从而增大了反应平衡时间, 降低反应速率.

### 3 反应后材料的 XPS 分析

图8 为 NZVI/SAC-30 处理 150 mg·L<sup>-1</sup> Cr(VI)

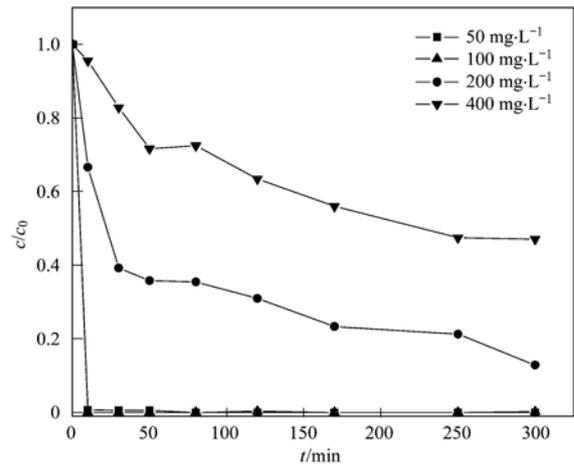


图7 30°C, pH=2 时, NZVI/SAC-30 对不同初始浓度的Cr(VI) 溶液的去除

Fig. 7 Removal of different initial concentration of Cr(VI) by NZVI/SAC-30 at 30°C and pH=2

溶液时溶液中 Cr(VI)、总铬和 Cr(III) 浓度的变化曲线. 第 I 反应阶段 Cr(VI) 浓度由 150 mg·L<sup>-1</sup> 快速降至 81 mg·L<sup>-1</sup>, 同时 Cr(III) 的浓度由 0 mg·L<sup>-1</sup> 增大至 44 mg·L<sup>-1</sup>, 若忽略其他反应的影响, 说明在该条件下有 44 mg·L<sup>-1</sup> 的 Cr(VI) 被还原, 同时 25 mg·L<sup>-1</sup> 的 Cr(VI) 被吸附, 还原反应对去除 Cr(VI) 的贡献较大; 当反应进行到第 II 阶段, Cr(VI) 的浓度降低了 36 mg·L<sup>-1</sup>, 此时 Cr(III) 的浓度增加了 17 mg·L<sup>-1</sup>, 说明该阶段 Cr(VI) 分别被还原和吸附了 17 mg·L<sup>-1</sup> 和 19 mg·L<sup>-1</sup>, 还原作用和吸附作用基本相同; 第 III 阶段 Cr(VI) 和 Cr(III) 的浓度均呈下降趋势, 且分别降低了 6 mg·L<sup>-1</sup> 和 12 mg·L<sup>-1</sup>, 说明该阶

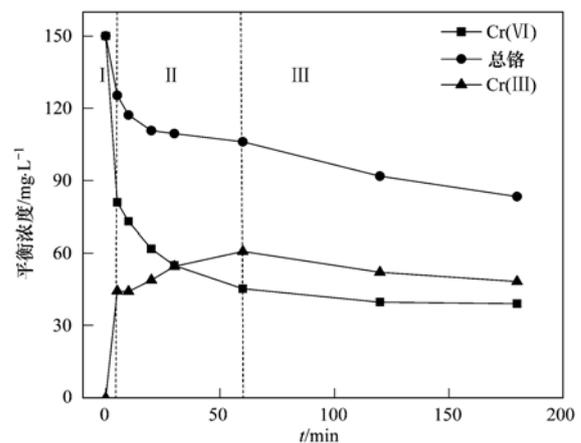


图8 30°C, pH=2 时, NZVI/SAC-30 对 150 mg·L<sup>-1</sup> Cr(VI) 溶液中 Cr(VI)、总铬和 Cr(III) 的去除

Fig. 8 Removal of Cr(VI), total Cr and Cr(III) by NZVI/SAC-30 under the conditions of 30°C, pH of 2 and Cr(VI) initial concentration of 150 mg·L<sup>-1</sup>

段没有发生还原反应,以表面吸附作用为主将Cr(VI)和Cr(III)去除。

为了进一步探讨NZVI/SAC去除Cr(VI)时所起到的主要机制,本研究采用X射线光电子能谱分析方法对反应后的样品进行了检测。NZVI/SAC处理Cr(VI)前后的XPS谱图如图9所示,和反应前对比,反应后其表面元素组成增加了Cr,说明有部分Cr被吸附到了材料表面,且O的含量有明显减少,表明生成了氢氧化物沉淀。图10为Fe、Cr两种元素的结合能经污染碳C1s峰(284.6 eV)校正后进行的分峰分析。从图10(a)可以看出,NZVI/SAC去除Cr(VI)后的表面上,主要分布着Fe(III)(结合能为711 eV和724.3 eV处)和Fe(II)化合物(结合能为713.5 eV和726.5 eV处),表明去除过程发生了化学反应,Fe<sup>0</sup>被氧化为Fe(III)和Fe(II),并被吸附在材料表面。图10(b)为反应后材料表面Cr的XPS分峰谱图。其中,结合能为577.4 eV和587.2 eV处的峰分别是Cr(III)化合物的2p<sub>3/2</sub>和2p<sub>1/2</sub>轨道;结合能为579.5 eV和589 eV处的峰分别是Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>的2p<sub>3/2</sub>和2p<sub>1/2</sub>轨道;和Cr(III)的特征峰相比,Cr(VI)对应的峰的强度较小,约为Cr(III)峰强的1/6,因

此可知去除过程中NZVI/SAC除将Cr(VI)转化为Cr(III)外,还将少量未被还原的Cr(VI)以吸附的形式去除。该结果证实了在该反应条件下,NZVI/SAC以还原反应为主将Cr(VI)还原为Cr(III),同时发生表面吸附作用将少量Cr(VI)吸附在材料上,二者共同作用去除了水中的Cr(VI)。

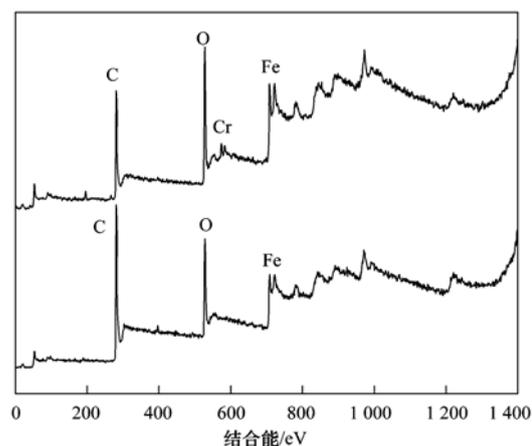


图9 反应前后NZVI/SAC材料表面的XPS谱图

Fig. 9 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for NZVI/SAC and NZVI/SAC-Cr

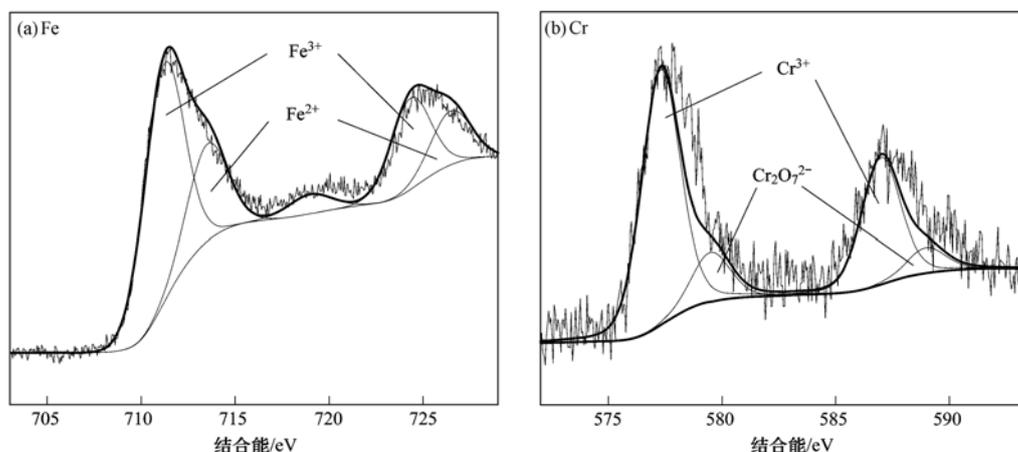


图10 NZVI/SAC反应后材料表面Fe和Cr的XPS谱图

Fig. 10 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for Fe and Cr of NZVI/SAC-Cr

#### 4 结论

(1)负载纳米零价铁铜藻基活性炭表面的纳米零价铁粒子以粒径50~150 nm、球形形态负载在活性炭的孔道内,且Fe元素的价态分布符合核壳模型。

(2)NZVI/SAC在去除高浓度Cr(VI)废水领域具有较大的应用潜力。NZVI/SAC去除水中Cr(VI)

的机制是还原和吸附反应共同作用,pH < 4有利于NZVI/SAC对Cr(VI)的去除,该条件下,对Cr(VI)的去除以还原反应为主,其中pH = 2的条件下还原反应的贡献最大;pH > 4后材料对Cr(VI)的去除主要由NZVI和SAC的吸附作用决定。当pH = 2、载铁量为30%、温度为30℃时,2 g·L<sup>-1</sup>的NZVI/SAC能将100 mg·L<sup>-1</sup> Cr(VI)在10 min内快速降解,且最终去除率达100%。

## 参考文献:

- [ 1 ] Xue B, Mitchell B, Geng Y, *et al.* A review on China's pollutant emissions reduction assessment[J]. *Ecological Indicators*, 2014, **38**: 272-278.
- [ 2 ] Cundy A B, Hopkinson L, Whitby R L D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **400**(1-3): 42-51.
- [ 3 ] 汤洁, 王卓行, 徐新华. 铁屑-微生物协同还原去除水体中Cr(VI)的研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(7): 2650-2657.
- [ 4 ] Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, **5**(3-4): 323-332.
- [ 5 ] Dorjee P, Amarasiriwardena D, Xing B S. Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): Ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) study[J]. *Microchemical Journal*, 2014, **116**: 15-23.
- [ 6 ] Xi Y F, Mallavarapu M, Naidu R. Reduction and adsorption of  $Pb^{2+}$  in aqueous solution by nano-zero-valent iron—A SEM, TEM and XPS study[J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, **45**(10): 1361-1367.
- [ 7 ] Üzüim Ç, Shahwan T, Eroğlu A E, *et al.* Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous  $Cu^{2+}$  and  $Co^{2+}$  ions[J]. *Applied Clay Science*, 2009, **43**(2): 172-181.
- [ 8 ] 武甲, 田秀君, 王锦, 等. 应用纳米零价铁处理模拟含Cr(VI)无氧地下水[J]. *环境科学*, 2010, **31**(3): 645-652.
- [ 9 ] Crane R A, Scott T B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **211-212**: 112-125.
- [ 10 ] Grieger K D, Fjordbøge A, Hartmann N B, *et al.* Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for *in situ* remediation: Risk mitigation or trade-off? [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, **118**(3-4): 165-183.
- [ 11 ] Keller A A, Garner K, Miller R J, *et al.* Toxicity of nano-zero valent iron to freshwater and marine organisms[J]. *PLoS One*, 2012, **7**(8): e43983.
- [ 12 ] Buzea C, Pacheco I I, Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity[J]. *Biointerphases*, 2007, **2**(4): MR17-MR71.
- [ 13 ] Lin Y H, Tseng H H, Wey M Y, *et al.* Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(10): 2260-2267.
- [ 14 ] Ponder S M, Darab J G, Bucher J, *et al.* Surface chemistry and electrochemistry of supported zerovalent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, **13**(2): 479-486.
- [ 15 ] Zhou Y M, Gao B, Zimmerman A R, *et al.* Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **152**: 538-542.
- [ 16 ] Wu L M, Liao L B, Lü G C, *et al.* Micro-electrolysis of Cr(VI) in the nanoscale zero-valent iron loaded activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **254-255**: 277-283.
- [ 17 ] 贺光军. 电镀含铬废水零排放工艺与设备研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006. 1-2.
- [ 18 ] 周鸿艳. 高性能铜藻基活性炭的制备及其改性研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013. 43-48.
- [ 19 ] Choi H, Al-Abed S R, Agarwal S, *et al.* Synthesis of reactive Nano-Fe/Pd bimetallic system-impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**: 3649-3655.
- [ 20 ] 曾淦宁, 周鸿艳, 艾宁, 等. 高比表面积铜藻基活性炭的制备及工艺优化 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(8): 2209-2217.
- [ 21 ] GB 7467-87, 水质六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法 [S].
- [ 22 ] GB 7466-87, 水质 总铬的测定 [S].
- [ 23 ] HJ/T 345-2007, 水质铁的测定 邻菲罗啉分光光度法 [S].
- [ 24 ] Ramos M A V, Yan W L, Li X Q, *et al.* Simultaneous Oxidation and reduction of arsenic by zero-valent iron nanoparticles: Understanding the significance of the core-shell structure [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2009, **113**(33): 14591-14594.
- [ 25 ] Ling X F, Li J S, Zhu W, *et al.* Synthesis of nanoscale zero-valent iron/ordered mesoporous carbon for adsorption and synergistic reduction of nitrobenzene [J]. *Chemosphere*, 2012, **87**: 655-660.
- [ 26 ] Shi L N, Zhang X, Chen Z L. Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. *Water Research*, 2011, **45**(2): 886-892.
- [ 27 ] Quan G X, Zhang J, Guo J, *et al.* Removal of Cr(VI) from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron grafted on acid-activated attapulgite [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2014, **225**: 1979.
- [ 28 ] Lü X S, Xu J, Jiang G M, *et al.* Removal of chromium (VI) from wastewater by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes [J]. *Chemosphere*, 2011, **85**(7): 1204-1209.
- [ 29 ] Xu C H, Zhu L J, Wang X H, *et al.* Fast and highly efficient removal of chromate from aqueous solution using nanoscale zero-valent iron/activated carbon (NZVI/AC) [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2014, **225**: 1845.
- [ 30 ] Huang L H, Zhou S J, Jin F, *et al.* Characterization and mechanism analysis of activated carbon fiber felt-stabilized nanoscale zero-valent iron for the removal of Cr(VI) from aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, **447**: 59-66.
- [ 31 ] Hou M F, Wan H F, Liu T L, *et al.* The effect of different divalent cations on the reduction of hexavalent chromium by zerovalent iron [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **84**(1-2): 170-175.

## CONTENTS

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

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年2月15日 第36卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 2 Feb. 15, 2015

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行