

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第3期

Vol.33 No.3

**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

典型排放源黑碳的稳定碳同位素组成研究 ..... 陈颖军,蔡伟伟,黄国培,李军,张干(673)

天山典型冰川区雪冰中碳质气溶胶浓度特征研究 ..... 王圣杰,张明军,王飞腾,李忠勤(679)

兰州市夏秋季颗粒物谱分布特征研究 ..... 赵素平,余晔,陈晋北,刘娜,何建军(687)

不同交通状况下道路边大气颗粒物数浓度粒径分布特征 ..... 杨柳,吴焯,宋少洁,郝吉明(694)

南京市夏季大气气溶胶新粒子生成事件分析 ..... 王红磊,朱彬,沈利娟,康汉青,刁一伟(701)

西北干旱区降水中 $\delta^{18}O$ 变化特征及其水汽输送 ..... 李小飞,张明军,李亚举,王圣杰,黄小燕,马潜,马雷宁(711)

海南东部河口和近岸海域总溶解态无机砷的分布及季节变化 ..... 曹秀红,任景玲,张桂玲,张金娥,杜金洲,朱德弟(720)

大辽河口痕量元素砷的河口混合行为 ..... 简慧敏,姚庆祯,于立霞,田琳(727)

渤海湾表层沉积物各形态重金属的分布特征与生态风险评价 ..... 徐亚岩,宋金明,李学刚,袁华茂,李宁(732)

青岛近岸表层海水中PAHs的分布特征及物源初步解析 ..... 李先国,邓伟,周晓,唐旭利,魏新运,王岩(741)

广西乐业大石围天坑群多环芳烃的干湿沉降 ..... 孔祥胜,祁士华,黄保健,张原,李杰(746)

上海宝山区城市土壤铅污染来源的同位素判别 ..... 董辰寅,张卫国,王冠,马鸿磊,刘圆,刘莹,叶雷平,俞立中(754)

溶质迁移模型在地下水有机污染源识别中的应用 ..... 王树芳,王丽亚,王晓红,林沛,刘久荣,辛宝东,贺国平(760)

地下水污染风险评估中特征污染物量化方法探讨 ..... 王俊杰,何江涛,陆燕,刘丽雅,张小亮(771)

用于地下水回灌的再生水预处理工艺研究 ..... 高滢滢,张薛,赵璇,赵刚(777)

菲律宾蛤仔养殖对胶州湾沉积物-水界面生源要素迁移的影响 ..... 邓可,刘素美,张桂玲,陆小兰,张经(782)

南京市九乡河流域景观格局空间分异对河流水质的影响 ..... 胡和兵,刘红玉,郝敬锋,安静(794)

上海都市农业村域地表水非点源氮素的时空分异特征 ..... 王楠,毛亮,黄海波,张进忠,周培(802)

不同粒径地表街尘中重金属在径流冲刷中的迁移转化 ..... 何小艳,赵洪涛,李叙勇,连宾,王小梅(810)

新型人工湿地对工业区降雨径流的净化研究 ..... 何丽君,马邕文,王金泉,李东亚,王艳(817)

改性膨润土应急截留液态有机物的性能及机制 ..... 李宇,刘贤君,张兴旺,雷乐成(825)

卵圆卡盾藻香港株过氧化氢产生的影响因素研究 ..... 江涛,吴霓,钟艳,江天久(832)

芽孢杆菌B1胞外活性物质对球形棕囊藻的溶藻特性研究 ..... 李蕾,赵玲,尹平河(838)

底泥对洋河水库微囊藻和鱼腥藻生长影响的研究 ..... 储昭升,张玉宝,金相灿,徐颖,杨红君(844)

新型无极准分子光源深度处理水相中含N-杂环化合物 ..... 叶招莲,汪斌,路娟娟,李峰,张仁熙(849)

La/Ce掺杂钛基二氧化铅电极的制备及电催化性能研究 ..... 郑辉,戴启洲,王家德,陈建孟(857)

DTT对三苯基甲烷染料脱色的研究 ..... 潘涛,刘大伟,任随周,郭俊,孙国萍(866)

pH及络合剂对亚铁活化 $S_2O_8^{2-}$ 氧化去除活性艳蓝的影响研究 ..... 张成,王金泉,马邕文,王艳,黄明智,兰明(871)

臭氧降解高浓度腐殖酸动力学 ..... 郑可,周少奇,杨梅梅(879)

采用体积信息熵表征颗粒污泥系统稳定性及其稳定机制 ..... 李志华,姬晓琴,李胜,谢磊,赵海龙,王晓昌(885)

活性污泥的理化性质与絮凝调理投药量的关系 ..... 李婷,王毅力,冯晶,徐萌(889)

不同颗粒龄的好氧颗粒污泥性能的研究 ..... 周曼,杨昌柱,濮文虹,罗应东,龚建宇(896)

颗粒粒径与数量对硝化与反硝化过程的影响 ..... 李志华,曾金锋,李胜,姬晓琴,王晓昌(903)

氧化沟不同曝气模式对氮磷去除性能的优化与比较 ..... 郭昌梓,彭党聪,陈雪梅,王丹(910)

生物沥浸的酸化效应对城市污泥脱水性能的影响 ..... 朱海凤,周立祥,王电站(916)

2种不同生物接触氧化工艺性能差异的微生物研究 ..... 钱殷,全向春,裴元生,马景赞,陶锬(922)

微生物群落对土壤微生物呼吸速率及其温度敏感性的影响 ..... 范分良,黄平容,唐勇军,李兆君,梁永超(932)

干旱沙区人工固沙植被演变过程中土壤有机碳氮储量及其分布特征 ..... 贾晓红,李新荣,周玉燕,李元寿(938)

密云水库上游流域土壤有机碳和全氮密度影响因素研究 ..... 王淑芳,王效科,欧阳志云(946)

外加营养源作用下微生物黏结剂对土壤团聚体的影响 ..... 莫艳华,汤佳,张仁铎,李方舟(952)

低分子量腐殖酸改性蒙脱土对黄曲霉素的吸附作用 ..... 姚佳佳,康福星,高彦征(958)

液固比对土壤洗涤去除多环芳烃效果的影响 ..... 吴威,姜林,陈家军,彭胜(965)

基于PPI的土地利用优化研究 ..... 武晓峰,李婷(971)

若尔盖高原湿地藻类多样性研究 ..... 陈曦,刘如钢,王艳芬,张洪勋(979)

3种杀真菌剂对AM真菌侵染和黄芩生长的影响 ..... 贺学礼,王平,马丽,孟静静(987)

崇明东滩夏季沉积物厌氧氨氧化菌群落结构与空间分布特征 ..... 郑艳玲,侯立军,陆敏,谢冰,刘敏,李勇,赵慧(992)

厌氧条件下2,2',4,4'-四溴联苯醚的微生物降解 ..... 卢晓霞,陈超琪,张姝,欧阳,尹力,吴蔚(1000)

重金属对白腐菌降解十溴联苯醚的影响 ..... 熊士昌,尹华,彭辉,何宝燕,龙焰,叶锦韶,张娜,彭素芬(1008)

有机农药滴滴涕和毒死蜱生物降解机制的分子模拟研究 ..... 林玉珍,曾光明,张娉,陈明,蒋敏,张嘉超,鲁伦慧,刘利锋(1015)

高效木薯渣分解复合菌群RXS的构建及其发酵特性研究 ..... 何江,毛忠贵,张庆华,张建华,唐蕾,张宏建(1020)

四环素类抗生素污染畜禽粪便的厌氧消化特征 ..... 童子林,刘元璐,胡真虎,袁守军(1028)

上推流厌氧反应器连续干发酵猪粪产沼气试验研究 ..... 陈闯,邓良伟,信欣,郑丹,刘刘,孔垂垂(1033)

《环境科学》征稿简则(878) 《环境科学》征订启事(1007) 信息(759, 770, 870, 1027)

# pH 及络合剂对亚铁活化 $S_2O_8^{2-}$ 氧化去除活性艳蓝的影响研究

张成<sup>1,2</sup>, 万金泉<sup>1,2\*</sup>, 马邕文<sup>1,3</sup>, 王艳<sup>1,3</sup>, 黄明智<sup>1,3</sup>, 兰明<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640; 3. 华南理工大学工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

**摘要:** 以蒽醌染料活性艳蓝 KN-R 为目标污染物, 研究了 pH 及不同 pH 条件下络合剂对于络合的亚铁活化过硫酸钠氧化去除 KN-R 的影响, 并对络合体系与未络合体系进行比较. 结果表明, 由于 PS 在酸性条件下降解速度最快及酸性条件下主导自由基  $SO_4^{\cdot-}$  氧化还原电位大于碱性条件下的  $\cdot OH$ , 所以酸性条件下 KN-R 的去除率远大于中性及碱性条件. pH = 3 时, EDTA 体系 KN-R 3 h 剩余率仅为 17.0%, PS 的消耗率最低为 32.3%, EDTA 是酸性条件下的最佳络合剂选择; pH = 7 时, EDTA、柠檬酸体系 3 d 后 KN-R 的剩余率分别为 11.3%、12.4%, PS 消耗率仅为 28.9%、28.0%, 是中性条件的最佳络合剂选择; pH = 10 时, 葡萄糖酸、柠檬酸、EDTA、酒石酸体系对 KN-R 的去除率及 PS 的消耗率基本相同, 均能充当亚铁离子的络合剂. 微量的亚铁存在时, 络合剂的加入能很好地提高污染物的去除率, 3 d 后从 52.5% 提高到 79.3%, 说明 PS 适合于污染物的原位化学氧化降解 (ISCO).

**关键词:** 硫酸根自由基; 络合; pH 值; 活性艳蓝 KN-R 去除率; PS 消耗率

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)03-0871-08

## Influences of pH and Complexing Agents on Degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by Ferrous Activated Persulfate

ZHANG Cheng<sup>1,2</sup>, WAN Jin-quan<sup>1,2</sup>, MA Yong-wen<sup>1,3</sup>, WANG Yan<sup>1,3</sup>, HUANG Ming-zhi<sup>1,3</sup>, LAN Ming<sup>2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** The influences of pH and complexing agents on degradation of reactive brilliant blue KN-R by ferrous activated persulfate were investigated, and finally the complexed and the uncomplexed system were compared. Because the lower the pH the more quickly will be the dissociation of  $S_2O_8^{2-}$  to the  $SO_4^{\cdot-}$  and the ORP of the dominant radical  $SO_4^{\cdot-}$  in the acidic condition is higher than the dominant radical  $\cdot OH$  in the alkaline condition, KN-R degradation rates in acidic condition are far outweigh in the neutral and alkaline conditions. When pH value was 3, the residual rate of KN-R was 17.0% within 3 hours by EDTA system with the lowest PS consumption rate 32.3%, so EDTA was the best complexing agent choice in acidic condition. When pH value was 7, the residual rates of KN-R were 11.3%, 12.4% within 3 days by EDTA, citric acid system with the PS residual rates 28.9%, 28.0% respectively, so EDTA, citric acid were the better choices in the neutral condition. When pH value was 10, glucose acid, citric acid, EDTA and tartaric acid systems all had the similar KN-R degradation rates and PS residual rates, so all could acted as the complexing agents. when the system contained trace amounts of ferrous, the addition of complexing agent would greatly improve the degradation rate of pollutant, from original 52.5% to 79.3% of 3 d, so PS is suitable for in situ chemical oxidation (ISCO).

**Key words:** sulfate free radical; complexation; pH value; KN-R degradation rate; PS degradation rate

大多数染料具有毒性、潜在致癌性和不可生物降解性<sup>[1]</sup>. 现代工业大多通过一些物理工艺例如凝聚<sup>[2]</sup>、吸附<sup>[3]</sup>和膜过滤等方式将其去除. 然而, 染料在这些工艺中不能降解和矿化. 因此, 染料废水的降解和矿化研究受到关注. 很多研究利用高级氧化法 (AOPs), 例如  $TiO_2$  光催化氧化<sup>[4]</sup>、Fenton 氧化<sup>[4]</sup>、光-Fenton 氧化<sup>[5-8]</sup>等来降解染料. 这些方法最主要的机制是羟基自由基的产生.

目前基于硫酸根自由基的 AOP 得到了一些研究发展. 过硫酸钠 (PS) 是水溶液中最强的氧化剂之一, 它的氧化还原电势 ( $E^0 = 2.01 V$ )<sup>[9]</sup> 高于  $H_2O_2$  ( $E^0 = 1.76 V$ ). 与其它的氧化剂相比, 它具有很多

收稿日期: 2011-05-06; 修订日期: 2011-07-01

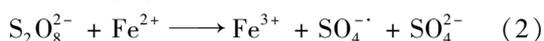
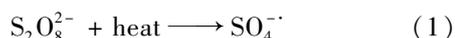
基金项目: 广东省首批“节能减排”重大专项 (2008A080800003)

作者简介: 张成 (1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为废水处理, E-mail: 1010439791@qq.com

\* 通讯联系人, E-mail: ppjqwan@scut.edu.cn

的优点:室温下呈固体状态,易于储存和输送;高稳定性,高水溶性,相对价格较低<sup>[10]</sup>.这些特征使它在污染物的降解和矿化应用中前景广阔.

室温下 PS 非常稳定,需通过光、热、过渡金属( $\text{Fe}^{2+}$ 等)等活化方式分解产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  氧化降解污染物,活化过程如方程(1)、(2)所示.  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的氧化还原电势为 2.6 V<sup>[11]</sup>,可氧化绝大部分的有机物.



目前国内外关于过硫酸盐氧化技术的研究都集中在如何使这种技术更好地提高污染物的降解水平,但如何使这种技术更好地应用在水处理领域却研究不足.热活化过硫酸盐技术能耗高,而光活化过硫酸盐技术条件苛刻.相对于其它活化方式,过渡金属活化对设备要求低,能耗小,更加经济实惠,而铁是自然界最广泛的过渡金属之一,但是亚铁参与的过硫酸钠氧化反应存在下列问题:①对废液的 pH 要求很高, $\text{Fe}^{2+}$  的存在需要酸性条件,中性或碱性条件易变成沉淀析出;②溶液中大量自由存在的亚铁离子与 PS 反应速度很快, $\text{SO}_4^{\cdot-}$  瞬时爆发,氧化反应瞬间完成,反应速率虽然很高,但污染物的矿化率却很低<sup>[12,13]</sup>;③反应体系中过量的亚铁离子会与污染物竞争  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ <sup>[14~17]</sup>;④  $\text{Fe}^{2+}$  向  $\text{Fe}^{3+}$  快速转化,这四者共同限制了过硫酸盐高级氧化法的氧化能力.金属络合剂(metal chelating agent)可以通过络合剂分子与金属离子的强结合作用,将金属离子包合到螯合剂内部,变成稳定的、相对分子质量更大的化合物,从而阻止金属离子的沉淀,同时控制溶液中自由亚铁离子量. Liang 等<sup>[18]</sup>在用柠檬酸络合铁活化过硫酸盐氧化降解 TCE 的实验中发现,当  $n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}):n(\text{螯合剂}):n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{TCE}) = 20:2:10:1$  时,20 min TCE 完全降解.很多其它的研究<sup>[19,20]</sup>也表明络合剂的存在提高了有机物的降解效率.

关于 pH 在过硫酸盐氧化技术中对污染物降解效率的影响,人们对它的研究较多,但结论不一. Huang 等<sup>[21]</sup>在研究热活化过硫酸盐降解 MTBE 时指出,随着 pH 的升高,MTBE 的降解效率随之下降. Liang 等<sup>[22]</sup>在研究热活化状态下 pH 对过硫酸盐降解 TCE 的实验中指出,中性条件下所需要的活化能最少,TCE 降解效率最高. Lau 等<sup>[10]</sup>利用 UV 活化过硫酸钠降解 BHA(叔丁基羟基茴香醚)的研究中发现,碱性条件比酸性条件及中性条件更利于污染物的降解,其推论是在碱性条件下, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  中过氧键均裂产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  与  $\text{OH}^-$  反应产生  $\cdot\text{OH}$ , $\text{SO}_4^{\cdot-}$  与  $\cdot\text{OH}$  的

协同效应增加了此体系的氧化效率;而酸性条件下, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  产生的  $\cdot\text{OH}$  相互结合产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,同时  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  通过一系列反应产生无氧化性和氧化性较弱的  $\text{HS}_2\text{O}_8^-$ 、 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SO}_4$ 、 $\text{HSO}_4^-$  代替了氧化性极强的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  与  $\cdot\text{OH}$ ,很大程度上降低了反应的活性与效率.而陈晓盼等<sup>[23]</sup>同样利用 UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  体系降解 AO7 时发现,增大 pH 不利于过硫酸盐的活化,即随着 pH 值的升高,AO7 的降解速率随之下降,作者分析是当 pH 在 2~7 之间时,UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  体系主要以  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  为主;增大 pH 有利于  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  转化为  $\cdot\text{OH}$ ,而碱性状态下  $\cdot\text{OH}$  的电位明显(1.8 V)小于酸性条件的  $\cdot\text{OH}$ (2.7 V)和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的电位,因此,对于 AO7 的降解,在酸性条件下的降解速率要大于在碱性条件下的降解速率. Cao 等<sup>[15]</sup>在用  $\text{Fe}^{2+}$  活化过硫酸盐氧化降解林丹的实验中发现,当 pH 在 3.5~9.0 范围内变化时林丹降解的一级动力学常数  $k$  几乎无变化,而当  $\text{pH} < 1.5$  和  $\text{pH} > 11$  的情况时  $k$  突然增高,推断可能是极酸性和极碱性条件下  $\text{Fe}^{3+}$  在溶液中的溶解度变大,反应体系中溶解性金属离子增多,促进了  $\text{Fe}^{3+}$  向  $\text{Fe}^{2+}$  的转化,从而增加了林丹的降解率.由此可见,pH 对不同活化方式及不同的目标污染物产生的影响不同.

针对以上两点,本研究拟以蒽醌染料活性艳蓝 KN-R 为目标污染物,将自然界中分布最广泛的小分子酸柠檬酸、葡萄糖酸、酒石酸、草酸、苹果酸及最常用的络合剂 EDTA 分别与亚铁离子络合,然后用这些亚铁络合剂活化过硫酸钠,考察目标废水的 pH 分别为 3、7、10 时,不同的亚铁络合剂对于染料的脱色率影响,掌握酸性、中性及碱性条件下络合亚铁活化 PS 降解污染物的机制及不同的 pH 值条件下的最佳络合剂.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

过硫酸钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),蒽醌染料活性艳蓝 KN-R(分析纯,天津市天新精细化工开发中心),七水合硫酸亚铁(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),EDTA(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),柠檬酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),酒石酸钾钠(分析纯,天津市大茂化学试剂厂),D-葡萄糖酸钠(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),L-苹果酸( $\geq 99.0\%$ ,上海伯奥生物科技有限公司),草酸钠( $\geq 99.9\%$ ,天津市科密欧化学试剂有限公司).

## 1.2 实验方法

取 100 mL 去离子水于 500 mL 锥形瓶中,依次加入染料 KN-R、亚铁溶液、络合剂(部分实验中)到所需浓度,将其充分的混合摇匀后调节 pH,最后加入 PS 溶液到所需浓度,反应以 PS 溶液的加入开始计时,到设定的时间取出对应的锥形瓶,用冰水迅速冷却以淬灭氧化反应的进行.在测量前用  $0.45 \mu\text{m}$  的滤膜过滤.每组实验重复 2 次,均在室温下进行( $23^\circ\text{C}$ ).

所有实验中 KN-R 的浓度均控制在  $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $n(\text{KN-R}):n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{络合剂}):n(\text{PS}) = 1:10:10:10$ ,分别考察了不同 pH(3、7、10),不同的络合剂种类(葡萄糖酸、酒石酸、苹果酸、草酸、柠檬酸、EDTA)对 KN-R 的降解率及 PS 消耗率的影响及其机制,最后考察了络合体系与未络合体系的区别.

## 1.3 分析方法

活性艳蓝浓度的测定采用 Unic UV-2000 紫外可见分光光度计于  $\lambda = 588 \text{ nm}$  处测定吸光度,通过标准曲线换算为浓度值.

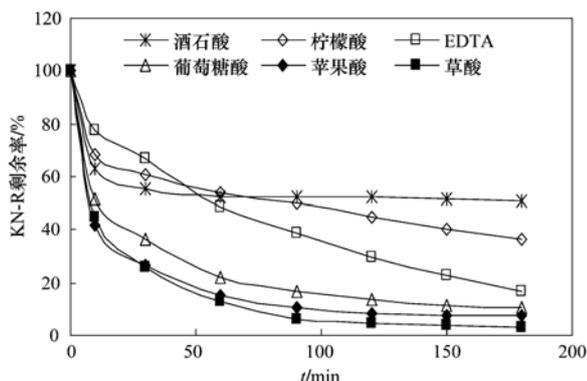
PS 浓度的测定<sup>[24]</sup>:取适量溶液到 50 mL 的比色管,稀释,然后顺序加入  $0.2 \text{ g NaHCO}_3$ ,  $4 \text{ g KI}$ ,蒸馏水稀释到 50 mL 刻度处,摇动,显色 15 min,于  $352 \text{ nm}$  处测定吸光度,通过标准曲线换算为浓度值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同 pH 条件下最佳络合剂的选择

#### 2.1.1 酸性条件下(pH=3)最佳络合剂的选择

图 1 及图 2 为室温下体系 pH=3 时,络合剂的种类(酒石酸、柠檬酸、EDTA、葡萄糖酸、苹果酸、草酸)对络合的亚铁活化 PS 氧化去除蒽醌染料 KN-R 的影响.



$c(\text{KN-R}) = 0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $n(\text{KN-R}):n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{络合剂}):n(\text{PS}) = 1:10:10:10$ ,下同

图 1 pH=3 时络合剂种类对 KN-R 去除率影响

Fig. 1 Effect of complex types on the degradation rates of KN-R when pH was value was 3

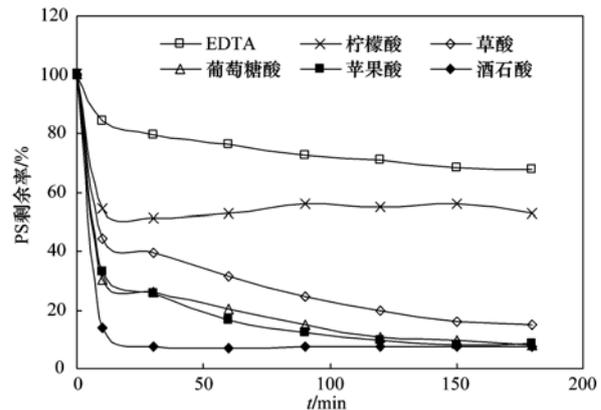


图 2 pH=3 时络合剂种类对 PS 消耗率影响

Fig. 2 Effect of complex types on the degradation rates of PS when pH value was 3

在此之前,进行了一系列的空白对照实验以确定单独的络合剂及单独的 PS 对染料去除的情况.实验结果(文中未给出)表明室温下单独的络合剂对染料基本无去除;而单独的 PS 对染料去除在 3 h 时仅为 4.0%,这说明 PS 是去除 KN-R 的有效氧化剂,但在室温下及无活化物存在时效率极低.

如图 1 所示,室温下,活化物的加入迅速地提高了 KN-R 的去除率,分别经酒石酸、柠檬酸、EDTA、葡萄糖酸、苹果酸、草酸络合的亚铁活化 PS 产生的自由基在 10 min 内将 KN-R 去除到剩余 63.0%、68.0%、77.5%、51.7%、41.6%、45.1%.随着反应的进行,KN-R 的去除速率变小,酒石酸体系在 30 min 后,反应停止,KN-R 的剩余率高达 55.1%,而其它的络合剂体系反应虽变缓慢,但一直持续进行,3 h 后柠檬酸、EDTA、葡萄糖酸、苹果酸、草酸体系 KN-R 剩余率分别为 36.3%、17.0%、10.7%、7.3%、3.4%.由此可以看出 pH=3 时,络合剂对亚铁活化 PS 氧化去除 KN-R 的影响效果是草酸 > 苹果酸 > 葡萄糖酸 > EDTA > 柠檬酸 > 酒石酸,而其中 EDTA、草酸、苹果酸、葡萄糖酸对 KN-R 去除的影响相差甚小.

图 2 是在此条件下 PS 的浓度变化情况.反应前 10 min,PS 的降解速率相对较快,这是前 10 min KN-R 去除率相对较高的原因.随着反应的进行,PS 浓度变低,降解速率变低,酒石酸体系在 30 min 时 PS 基本消耗完毕,所以 KN-R 的反应停止,而此时 KN-R 的去除率仅为 44.9%,Zhou 等<sup>[25]</sup>在利用含络合剂的超声/UV/ $\text{Fe}^{3+}$ 体系去除偶氮染料活性黑的研究中表明,体系在去除活性黑的同时,对络合剂也有去降解作用,所以酒石酸体系在酸性条件下对 KN-R

的去除率低可能是由于酒石酸的竞争作用造成的;其他的络合剂体系 PS 的消耗速率分别是 EDTA < 柠檬酸 < 草酸 < 苹果酸 < 葡萄糖酸. EDTA 体系 PS 的消耗率最低, 3 h 时仅为 32.3%, 远低于草酸、苹果酸、葡萄糖酸体系的 85.1%、91.4%、92.1%, 而其体系 KN-R 的去除率也相对较高, 说明 EDTA 络合的亚铁不仅能高效地活化 PS 产生自由基, 且相对其它体系其氧化剂的消耗量最小, 所以室温下, pH = 3 时, EDTA 是最佳的络合亚铁活化 PS 去除 KN-R 的络合剂. 而草酸体系对 KN-R 的去除率最高, 对 PS 的消耗也相对较小, 所以草酸是酸性条件下仅次于 EDTA 的络合剂选择.

**2.1.2 中性条件下 (pH = 7) 最佳络合剂的选择**

图 3 和图 4 分别是室温下, pH = 7 时, 不同的络合剂络合的亚铁活化 PS 降解活性艳蓝 KN-R 过程中 KN-R 剩余率及 PS 剩余率随时间的变化曲线. 从中可以看出, 酒石酸体系与酸性条件下相似, PS 的消耗可能多用于酒石酸的降解, 使得反应 4 h 后, PS

的剩余率仅为 12.5%, 而 KN-R 的剩余率高达 91.4%. 苹果酸及草酸体系在调节 pH 过程中, 和未加络合剂的体系相同, 生成大量沉淀, 说明在中性条件下, 苹果酸及草酸不能很好地与亚铁离子络合, 不能充当中性条件下络合亚铁活化 PS 的络合剂. 葡萄糖酸、柠檬酸及 EDTA 体系在中性条件下对 KN-R 的去除速率及去除率基本相同, 在反应 3 d 后, KN-R 的剩余率分别为 3.7%、12.4%、11.3%, 但 EDTA 及柠檬酸体系对 PS 的消耗率仅为 28.9%、28.0%, 葡萄糖酸体系却高达 90.8%, 说明在中性条件下葡萄糖酸对 KN-R 的竞争作用很大, 不适合在中性条件下络合亚铁活化 PS 去除 KN-R, 所以中性条件下的最佳络合剂为柠檬酸和 EDTA.

**2.1.3 碱性条件下 (pH = 10) 最佳络合剂的选择**

图 5 和图 6 分别是室温下, pH = 10 时, 不同的络合剂络合的亚铁活化 PS 去除活性艳蓝 KN-R 过程中 KN-R 剩余率及 PS 剩余率随时间的变化曲线. 酒石酸体系碱性条件下与酸性及中性条件下不同,

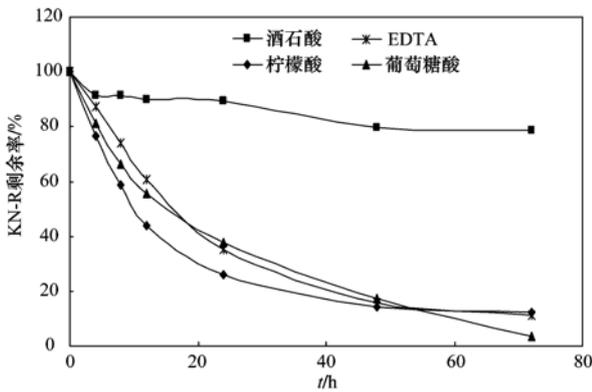


图 3 pH = 7 时络合剂种类对 KN-R 去除率影响  
Fig. 3 Effect of complex types on the degradation rates of KN-R when pH value was 7

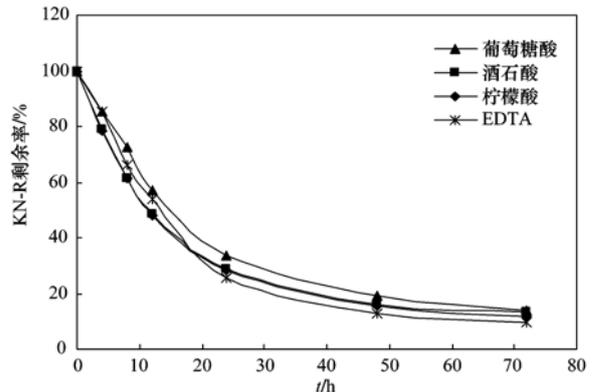


图 5 pH = 10 时络合剂种类对 KN-R 去除率影响  
Fig. 5 Effect of complex types on the degradation rates of KN-R when pH value was 10

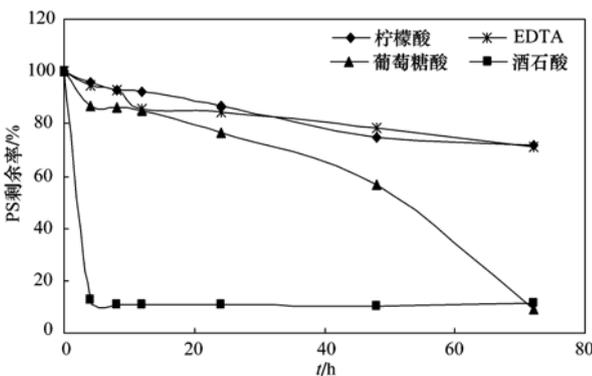


图 4 pH = 7 时络合剂种类对 PS 消耗率影响  
Fig. 4 Effect of complex types on the degradation rates of PS when pH value was 7

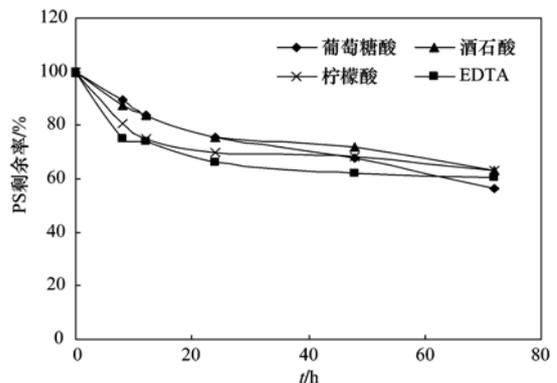


图 6 pH = 10 时络合剂种类对 PS 消耗率影响  
Fig. 6 Effect of complex types on the degradation rates of PS when pH value was 10

碱性条件下 PS 的降解率减少,说明碱性条件可能不利于 PS 对酒石酸的降解. 苹果酸及草酸在碱性条件下仍不能很好地络合亚铁离子,在调节 pH 过程,与未添加络合剂的体系一样,生成大量沉淀. 而葡萄糖酸、柠檬酸、EDTA、酒石酸体系在碱性条件下对 KN-R 的去除率及 PS 的消耗率基本相同,在 3 d 后 KN-R 的去除率分别达到 86.3%、88.0%、90.5%、86.7%; PS 的消耗率分别达到 43.6%、37.1%、39.5%、37.1%. 这说明碱性条件下葡萄糖酸、柠檬酸、EDTA、酒石酸均能充当亚铁离子的络合剂. 从 PS 的消耗情况可以看出,PS 是能够持久存在的氧化剂,适合用在污染物的 ISCO 中.

## 2.2 pH 值对络合的亚铁活化过硫酸钠降解活性艳蓝 K-NR 的影响

图 7~图 10 分别是葡萄糖酸、柠檬酸、EDTA、酒石酸为络合剂的体系 pH 对 KN-R 去除率的影响(苹果酸及草酸体系在中性及碱性条件生成大量沉淀,未列出). 从中可以看出,酒石酸体系 KN-R 在碱性条件下去除效果最好,中性条件最差,酸性条件下在反应开始时降解速率很快,30 min 后反应停止,在 2.1 节中已说明这可能是由于酸性条件下,PS 的消耗大多用于酒石酸的降解,而在碱性条件下 PS 对酒石酸降解变弱造成的. 除酒石酸体系外,其它 3 个体系均是酸性条件下 KN-R 的去除速率及去除率最大,远大于中性条件及碱性条件,而中性条件及碱性条件下 KN-R 的去除速率及去除率基本相同.

Kolthoff 等<sup>[26]</sup>曾研究了 PS 在  $0 < \text{pH} < 13$  时的降解动力学,其建立的动力学方程为:

$$-d[P]/dt = (k_1 + k_2[H^+]) \cdot [P] \quad (3)$$

其研究证明当温度为 323 K, pH = 13 时,  $k = 6.1 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ; pH = 7 时,  $k = 8.7 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ;

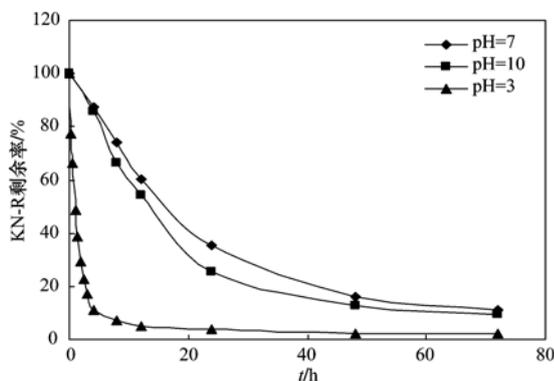


图 7 EDTA 为络合剂时 pH 对 KN-R 去除率的影响

Fig. 7 Effect of pH values on the degradation rate of KN-R when complexing agent was EDTA

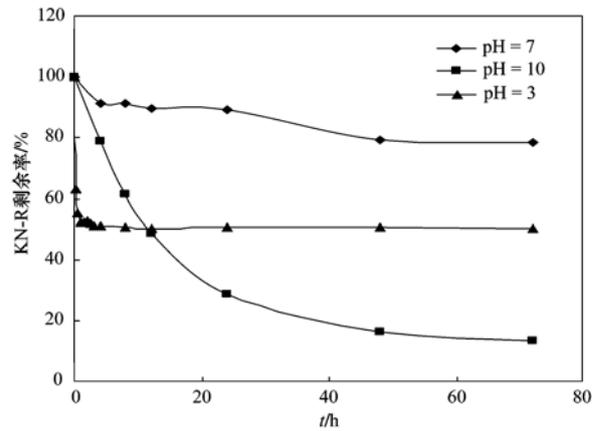


图 8 酒石酸为络合剂时 pH 对 KN-R 去除率的影响

Fig. 8 Effect of pH values on the degradation rate of KN-R when complexing agent was tartaric acid

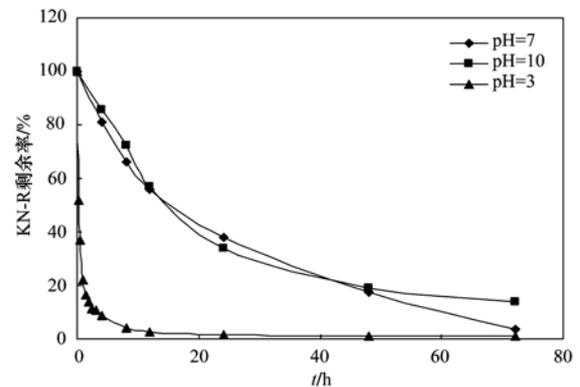


图 9 葡萄糖酸为络合剂时 pH 对 KN-R 去除率的影响

Fig. 9 Effect of pH values on the degradation rates of KN-R when complexing agent was glucose acid

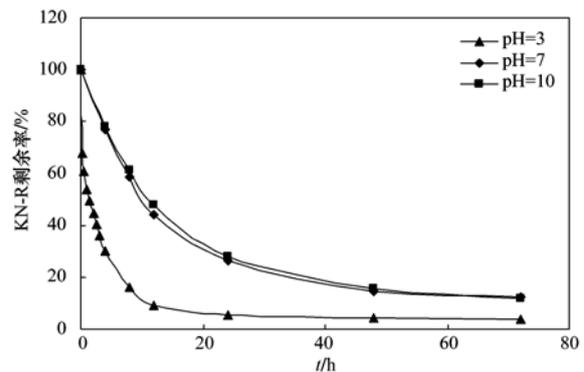


图 10 柠檬酸为络合剂时 pH 对 KN-R 去除率的影响

Fig. 10 Effect of pH values on the degradation rates of KN-R when complexing agent was citric acid

而 pH = 1 时,  $k_2 = 3.3 \times 10^{-3} (\text{mol/L})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,从中可以看出在中性及碱性条件下,PS 降解的速率常数

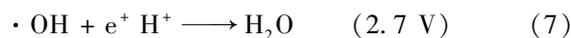
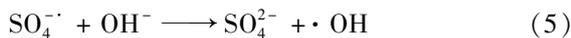
相差甚小,而酸性条件下 PS 降解的速率常数较中性条件及碱性条件高出很多. 本实验的图 2、4、6 也证明酸性条件下 PS 的消耗率远大于中性及碱性条件,而中性及碱性条件下 PS 的消耗率相差较小,所以酸性条件下 KN-R 的去速最快,而中性条件及碱性条件下相差甚小.

Beylerian 等<sup>[27]</sup>在用气体定量分析法分析 PS 的降解机制中指出在  $7 \leq \text{pH} \leq 10$  时,  $\text{O}_2$  (来自于 PS 的降解) 的产生速率遵循同一速率方程:

$$R_{\text{O}_2} = d\text{O}_2/dt = k_p[\text{P}] \quad (4)$$

而当 pH 升高,  $k_p$  只有略微的降低,这同样说明了在中性及碱性条件下, PS 的降解速率相差甚小.

有研究表明<sup>[28]</sup>,在酸性条件下,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  占主导地位,而在中性及碱性条件下,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  转化为  $\cdot\text{OH}$  [如方程(5)所示],所以在中性及碱性条件下,是以  $\cdot\text{OH}$  为主.

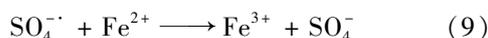


从式(6)~(8)中  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的氧化还原电位值可知,碱性状态下  $\cdot\text{OH}$  的电位 (1.8 V) 明显小于酸性条件的  $\cdot\text{OH}$  (2.7 V) 和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的电位. 这从不同 pH 条件下的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的电位差解释了酸性条件下 KN-R 的去速远大于中性及碱性条件的原因.

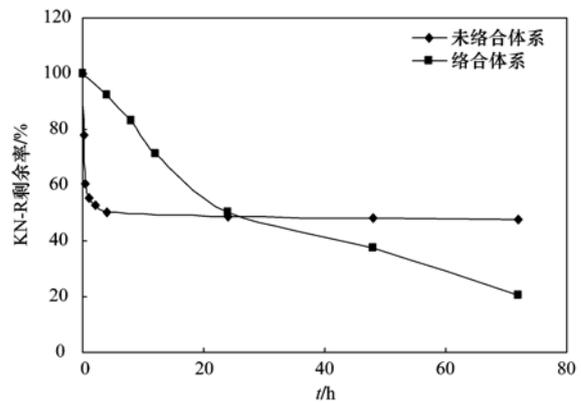
### 2.3 络合体系与未络合体系的比较

图 11 是  $n(\text{KN-R}):n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{PS}) = 1:1:10$  时,添加了络合剂 EDTA ( $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 体系与未添加络合剂体系对 KN-R 的去速情况的比较. 可以看出未络合的体系在反应初始阶段 KN-R 的去速很快,在 30 min 内其去除率达到 39.5%, 1 h 后反应基本停止,此时 KN-R 剩余率为 55.4%. 而添加了 EDTA 络合剂的体系反应速率较慢但反应一直持续进行,反应 3 d 后 KN-R 剩余 20.7%, 远低于未络合体系的 47.5%.

很多研究表明<sup>[14,17]</sup>,大量的自由亚铁离子会与污染物竞争 PS 活化产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  从而降低污染物的去速,如方程(9)所示. 而络合剂的加入可以有效地控制体系中自由亚铁离子的量并保证自由亚铁持续产生<sup>[12,18]</sup>,这就会导致反应开始时 KN-R 的去速降低但其最终的去速升高.



亚铁与 PS 反应后迅速地转化为三价铁,未经络

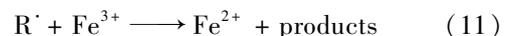
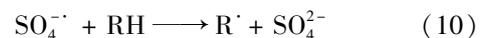


$c(\text{KN-R}) = 0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $n(\text{KN-R}):n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{络合剂}):n(\text{PS}) = 1:1:10:10$

图 11 微量亚铁离子存在时,络合体系与未络合体系 KN-R 去速率的对比

Fig. 11 Comparison on the degradation rates of KN-R between the complexed and uncomplexed systems when trace amounts ferrous existed

合的三价铁离子立即沉淀下来,不能循环利用,而络合的三价铁则可以通过方程(10)、(11)<sup>[14]</sup>的形式重新转换为亚铁离子加以利用,这样就提高了铁的利用率.



所以在微量亚铁离子存在的情况下,络合剂的加入能很好地提高污染物的去速. 很多研究<sup>[29]</sup>显示 PS 是持久性的氧化剂,能长久存在于自然环境中,而自然界中大量存在的小分子酸能从环境中提取微量存在的亚铁离子并将其络合后活化 PS 降解污染物,这说明 PS 适合于污染物的原位化学氧化降解 (ISCO).

### 3 结论

(1) pH = 3 时, EDTA 体系 PS 的消耗率最低, 3 h 时仅为 32.3%, 远低于其它体系, KN-R 去速率达 83.0%, 与其它体系相差不大, EDTA 是酸性条件下的最佳络合剂选择; pH = 7 时, EDTA、柠檬酸体系 3 d 后 KN-R 的剩余率分别为 11.3%、12.4%, PS 消耗率仅为 28.9%、28.0%, 是中性条件的最佳络合剂选择; pH = 10 时, 葡萄糖酸、柠檬酸、EDTA、酒石酸体系对 KN-R 的去速及 PS 的消耗率基本相同, 均能充当亚铁离子的络合剂.

(2) PS 在酸性下降解速度最快及酸性条件下主导自由基  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  氧化还原电位大于碱性条件下的  $\cdot\text{OH}$ , 所以酸性条件下 KN-R 的去速远大于中性

及碱性条件.

(3) 在微量的亚铁离子存在的情况下, 络合剂的加入能很好地提高污染物的去除率, 3 d 后从 52.5% 提高到 79.3%, 说明 PS 适合于污染物的原位化学氧化降解 (ISCO).

#### 参考文献:

- [1] Xu X R, Li X Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion [J]. Separation and Purification Technology, 2010, **72**(1): 105-111.
- [2] Szygla A, Guibal E, Ruiz M, *et al.* The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan [J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, **330**(2-3): 219-226.
- [3] Abramian L, El-Rassy H. Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, **150**(2-3): 403-410.
- [4] Liang X L, Zhong Y H, Zhu S Y, *et al.* The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **181**(1-3): 112-120.
- [5] Monteagudo J M, Durán A, López-Almodóvar C. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2008, **83**(1-2): 46-55.
- [6] Durán A, Monteagudo J M, Amores E. Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2008, **80**(1-2): 42-50.
- [7] Monteagudo J M, Durán A, Martín I S, *et al.* Catalytic degradation of Orange II in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process using a combined UV-A/C-solar pilot-plant system [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2010, **95**(1-2): 120-129.
- [8] Lucas M S, Peres J A. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/ $H_2O_2$ /solar light processes [J]. Dyes and Pigments, 2007, **74**(3): 622-629.
- [9] Lee Y C, Lo S L, Chiueh P T, *et al.* Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation [J]. Water Research, 2010, **44**(3): 886-892.
- [10] Lau T K, Chu W, Graham N J D. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/ $S_2O_8^{2-}$ : Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(2): 613-619.
- [11] Huang K C, Zhao Z Q, Hoag G E, *et al.* Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation [J]. Chemosphere, 2005, **61**(4): 551-560.
- [12] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, *et al.* Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple [J]. Chemosphere, 2004, **55**(9): 1213-1223.
- [13] Liang C J, Huang C F, Mohanty N, *et al.* Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin-mediated iron-activated persulfate oxidation of trichloroethylene and tetrachloroethylene [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, **46**(20): 6466-6479.
- [14] Liang C J, Liang C P, Chen C C. pH dependence of persulfate activation by EDTA/Fe(III) for degradation of trichloroethylene [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2009, **106**(3-4): 173-182.
- [15] Cao J S, Zhang W X, Brown D G, *et al.* Oxidation of lindane with Fe(II)-activated sodium persulfate [J]. Environmental Engineering Science, 2008, **25**(2): 221-228.
- [16] Oh S Y, Kim H W, Park J M, *et al.* Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat,  $Fe^{2+}$ , and zero-valent iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **168**(1): 346-351.
- [17] Stefánsson A. Iron(III) hydrolysis and solubility at 25 degrees C [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(17): 6117-6123.
- [18] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, *et al.* Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion [J]. Chemosphere, 2004, **55**(9): 1225-1233.
- [19] 张金凤, 杨曦, 郑伟, 等. 水体中 EDTA-Fe(II)/ $K_2S_2O_8$  降解敌草隆的研究 [J]. 环境科学, 2008, **29**(5): 1239-1243.
- [20] Killian P F, Bruell C J, Liang C J, *et al.* Iron(II) activated persulfate oxidation of MGP contaminated soil [J]. Soil & Sediment Contamination, 2007, **16**(6): 523-537.
- [21] Huang K C, Couttenye R A, Hoag G E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) [J]. Chemosphere, 2002, **49**(4): 413-420.
- [22] Liang C J, Wang Z S, Bruell C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures [J]. Chemosphere, 2007, **66**(1): 106-113.
- [23] 陈晓阳, 王卫平, 朱凤香, 等. UV/ $K_2S_2O_8$  降解偶氮染料 AO7 的研究: 动力学及反应途径 [J]. 环境科学, 2010, **31**(7): 1533-1537.
- [24] Liang C J, Huang C F, Mohanty N, *et al.* A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO [J]. Chemosphere, 2008, **73**(9): 1540-1543.
- [25] Zhou T, Lim T T, Wu X H. Sonopholytic degradation of azo dye reactive black 5 in an ultrasound/UV/ferric system and the roles of different organic ligands [J]. Water Research, 2011, **45**(9): 2915-2924.
- [26] Kolthoff I M, Miller I K. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium [J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, **73**(7): 3055-3059.
- [27] Beylerian N M, Vardanyan L R, Harutyunyan R S, *et al.* Kinetics and mechanism of potassium persulfate decomposition in aqueous solutions studied by a gasometric method [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2002, **203**(1): 212-218.
- [28] Huang Y F, Huang Y H. Identification of produced powerful

radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}_2$ -Fe(II, III) two-stage oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **162**(2-3): 1211-1216.

[29] Rastogi A, Al-Abed S R, Dionysiou D D. Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols [J]. *Water Research*, 2009, **43**(3): 684-694.

## 《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站([www.hjcx.ac.cn](http://www.hjcx.ac.cn))进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1), (2)……表示,后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

期刊:作者(外文也要姓名列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102,010-62849343;传真:010-62849343;E-mail: [hjcx@rcees.ac.cn](mailto:hjcx@rcees.ac.cn);网址:[www.hjcx.ac.cn](http://www.hjcx.ac.cn)

## CONTENTS

Stable Carbon Isotope of Black Carbon from Typical Emission Sources in China .....	CHEN Ying-jun, CAI Wei-wei, HUANG Guo-pei, <i>et al.</i> ( 673 )
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Concentration in Snow and Ice of Glaciers in Tianshan Mountains .....	WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, WANG Fei-teng, <i>et al.</i> ( 679 )
Size Distribution Properties of Atmospheric Aerosol Particles During Summer and Autumn in Lanzhou .....	ZHAO Su-ping, YU Ye, CHEN Jin-bei, <i>et al.</i> ( 687 )
Particle Number Size Distribution near a Major Road with Different Traffic Conditions .....	YANG Liu, WU Ye, SONG Shao-jie, <i>et al.</i> ( 694 )
Atmospheric Particle Formation Events in Nanjing During Summer 2010 .....	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> ( 701 )
Characteristics of $\delta^{18}\text{O}$ in Precipitation and Moisture Transports over the Arid Region in Northwest China .....	LI Xiao-fei, ZHANG Ming-jun, LI Ya-ju, <i>et al.</i> ( 711 )
Distributions and Seasonal Variations of Total Dissolved Inorganic Arsenic in the Estuaries and Coastal Area of Eastern Hainan .....	CAO Xiu-hong, REN Jing-ling, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> ( 720 )
Mixing Behavior of Arsenic in the Daliaohe Estuary .....	JIAN Hui-min, YAO Qing-zheng, YU Li-xia, <i>et al.</i> ( 727 )
Variation Characteristics and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of Bohai Bay .....	XU Ya-yan, SONG Jin-ming, LI Xue-gang, <i>et al.</i> ( 732 )
Distribution of PAHs in Surface Seawater of Qingdao Coast Area and Their Preliminary Apportionment .....	LI Xian-guo, DENG Wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> ( 741 )
Atmospheric Deposition of PAHs in Dashiwei Karst Tiankeng Group in Leye, Guangxi .....	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, HUANG Bao-jian, <i>et al.</i> ( 746 )
Lead Isotope Signatures and Source Identification in Urban Soil of Baoshan District, Shanghai .....	DONG Chen-yin, ZHANG Wei-guo, WANG Guan, <i>et al.</i> ( 754 )
Solute Transport Modeling Application in Groundwater Organic Contaminant Source Identification .....	WANG Shu-fang, WANG Li-ya, WANG Xiao-hong, <i>et al.</i> ( 760 )
Quantitative Method of Representative Contaminants in Groundwater Pollution Risk Assessment .....	WANG Jun-jie, HE Jiang-tao, LU Yan, <i>et al.</i> ( 771 )
Study on the Advanced Pre-treatments of Reclaimed Water Used for Groundwater Recharge .....	GAO Yu-tuan, ZHANG Xue, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> ( 777 )
Influence of <i>Ruditapes philippinarum</i> Aquaculture on Benthic Fluxes of Biogenic Elements in Jiaozhou Bay .....	DENG Ke, LIU Su-mei, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> ( 782 )
Influence of Spatial Difference on Water Quality in Jiuxiang River Watershed, Nanjing .....	HU He-bing, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> ( 794 )
Temporal and Spatial Variation of Non-Point Source Nitrogen in Surface Water in Urban Agricultural Region of Shanghai .....	WANG Nan, MAO Liang, HUANG Hai-bo, <i>et al.</i> ( 802 )
Migration and Transformation of Heavy Metals in Street Dusts with Different Particle Sizes During Urban Runoff .....	HE Xiao-yan, ZHAO Hong-tao, LI Xu-yong, <i>et al.</i> ( 810 )
Treatment Studies of Industrial Rainoff With a New Type of Constructed Wetland .....	HE Li-jun, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> ( 817 )
Emergent Retention of Organic Liquid by Modified Bentonites: Property and Mechanism .....	LI Yu, LIU Xian-jun, ZHANG Xing-wang, <i>et al.</i> ( 825 )
Production of Peroxide Hydrogen in <i>Chattonella ovata</i> Hong Kong Strain .....	JIANG Tao, WU Ni, ZHONG Yan, <i>et al.</i> ( 832 )
Characteristics Study of Extracellular Active Substance of <i>Bacillus</i> sp. B1 on <i>Phaeocystis globosa</i> .....	LI Qiang, ZHAO Ling, YIN Ping-he ( 838 )
Effects of Sediment on the Growth of <i>Microcystis</i> and <i>Anabaena</i> in Yanghe Reservoir .....	CHU Zhao-sheng, ZHANG Yu-bao, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> ( 844 )
New-Type Electroless Excilamp for Advanced Treatment on Nitrogen-Heterocyclic Compounds (NHCs) in Aqueous Solution .....	YE Zhao-lian, WANG Bin, LU Juan-juan, <i>et al.</i> ( 849 )
Preparation and Electro-catalytic Characterization on La/Ce Doped Ti-base Lead Dioxide Electrodes .....	ZHENG Hui, DAI Qi-zhou, WANG Jia-de, <i>et al.</i> ( 857 )
Study on Decolorization of Triphenylmethane Dyes by DTT .....	PAN Tao, LIU Da-wei, REN Sui-zhou, <i>et al.</i> ( 866 )
Influences of pH and Complexing Agents on Degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by Ferrous Activated Persulfate .....	ZHANG Cheng, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i> ( 871 )
Degradation Kinetics of Ozone Oxidation on High Concentration of Humic Substances .....	ZHENG Ke, ZHOU Shao-qi, YANG Mei-mei ( 879 )
Index of Stability and Its Mechanisms of Aerobic Granular System Using Volume-based Information Entropy .....	LI Zhi-hua, JI Xiao-qin, LI Sheng, <i>et al.</i> ( 885 )
Relationship Between Physicochemical Characteristics of Activated Sludge and Polymer Conditioning Dosage .....	LI Ting, WANG Yi-li, FENG Jing, <i>et al.</i> ( 889 )
Research of Aerobic Granule Characteristics with Different Granule Age .....	ZHOU Man, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> ( 896 )
Effect of Size and Number of Aerobic Granules on Nitrification and Denitrification .....	LI Zhi-hua, ZENG Jin-feng, LI Sheng, <i>et al.</i> ( 903 )
Optimization and Comparison of Nitrogen and Phosphorus Removal by Different Aeration Modes in Oxidation Ditch .....	GUO Chang-zi, PENG Dang-cong, CHENG Xue-mei, <i>et al.</i> ( 910 )
Effect of Acidification on the Dewaterability of Sewage Sludge in Bioleaching .....	ZHU Hai-feng, ZHOU Li-xiang, WANG Dian-zhan ( 916 )
Microbial Ecology Analysis of the Biofilm from Two Biological Contact Oxidation Processes with Different Performance .....	QIAN Yin, QUAN Xiang-chun, PEI Yuan-sheng, <i>et al.</i> ( 922 )
Altered Microbial Communities Change Soil Respiration Rates and Their Temperature Sensitivity .....	FAN Fen-liang, HUANG Ping-rong, TANG Yong-jun, <i>et al.</i> ( 932 )
Storages and Distributed Patterns of Soil Organic Carbon and Total Nitrogen During the Succession of Artificial Sand-Binding Vegetation in Arid Desert Ecosystem .....	JIA Xiao-hong, LI Xin-rong, ZHOU Yu-yan, <i>et al.</i> ( 938 )
Factors Controlling Soil Organic Carbon and Total Nitrogen Densities in the Upstream Watershed of Miyun Reservoir, North China .....	WANG Shu-fang, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun ( 946 )
Impact of Microbial Aggregating Agents on Soil Aggregate Stability Under Addition of Exogenous Nutrients .....	MO Yan-hua, TANG Jia, ZHANG Ren-duo, <i>et al.</i> ( 952 )
Adsorption of Aflatoxin on Montmorillonite Modified by Low-Molecular-Weight Humic Acids .....	YAO Jia-jia, KANG Fu-xing, GAO Yan-zheng ( 958 )
Influence of Operating Parameters on Surfactant-enhanced Washing to Remedy PAHs Contaminated Soil .....	WU Wei, JIANG Lin, CHEN Jia-jun, <i>et al.</i> ( 965 )
Study on the Land Use Optimization Based on PPI .....	WU Xiao-feng, LI Ting ( 971 )
Research on Algal Diversity in Zoige Alpine Wetland .....	CHEN Xi, LIU Ru-yin, WANG Yan-fen, <i>et al.</i> ( 979 )
Effects of Three Fungicides on Arbuscular Mycorrhizal Fungal Infection and Growth of <i>Scutellaria baicalensis</i> Georgi .....	HE Xue-li, WANG Ping, MA Li, <i>et al.</i> ( 987 )
Community Structure and Spatial Distribution of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria in the Sediments of Chongming Eastern Tidal Flat in Summer .....	ZHENG Yan-ling, HOU Li-jun, LU Min, <i>et al.</i> ( 992 )
Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether Under Anaerobic Condition .....	LU Xiao-xia, CHEN Chao-qi, ZHANG Shu, <i>et al.</i> ( 1000 )
Effect of Heavy Metals on Degradation of BDE-209 by White-rot Fungus .....	XIONG Shi-chang, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> ( 1008 )
Biodegradation Mechanism of DDT and Chlorpyrifos Using Molecular Simulation .....	LIN Yu-zhen, ZENG Guang-ming, ZHANG Yu, <i>et al.</i> ( 1015 )
Construction of a Microbial Consortium RXS with High Degradation Ability for Cassava Residues and Studies on Its Fermentative Characteristics .....	HE Jiang, MAO Zhong-gui, ZHANG Qing-hua, <i>et al.</i> ( 1020 )
Anaerobic Digestion of Animal Manure Contaminated by Tetracyclines .....	TONG Zi-lin, LIU Yuan-lu, HU Zhen-hu, <i>et al.</i> ( 1028 )
Continuous Dry Fermentation of Pig Manure Using Up Plug-Flow Type Anaerobic Reactor .....	CHEN Chuang, DENG Liang-wei, XIN Xin, <i>et al.</i> ( 1033 )

# 《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3月15日 33卷 第3期

## ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 3 Mar. 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. 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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行