

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第3期

Vol.36 No.3

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

重庆市 PM _{2.5} 浓度空间分异模拟及影响因子	吴健生, 廖星, 彭建, 黄秀兰 (759)
2012 ~ 2013 年间北京市 PM _{2.5} 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析	杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 陈圆圆, 周健楠, 梁云平 (768)
南京地区大气 PM _{1.1} 中 OC、EC 特征及来源解析	姜文娟, 郭照冰, 刘凤玲, 芮茂凌, 石磊, 曾钢, 郭子研 (774)
太原市大气 PM _{2.5} 中碳质组成及变化特征	张桂香, 闫雨龙, 郭利利, 何秋生, 陈来国 (780)
朔州市市区 PM _{2.5} 中元素碳、有机碳的分布特征	刘凤娟, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 刘效峰, 李丽娟, 刘欣 (787)
中国 2013 年 1 月 PM _{2.5} 重污染过程卫星反演研究	薛文博, 武卫玲, 付飞, 王金南, 韩宝平, 雷宇 (794)
高空偏北风背景下北京地区高污染形成的环境气象机制研究	廖晓农, 孙兆彬, 唐宜西, 蒲维维, 李梓铭, 卢冰 (801)
重庆缙云山降水中不同形态汞的含量及其沉降量	覃蔡清, 王永敏, 彭玉龙, 王定勇 (809)
海南五指山大气气态总汞含量变化特征	雷育涛, 刘明, 陈来国, 谢东海, 林道征, 赵明江, 张毅强, 孙家仁 (817)
树叶烟尘中的有机碳和元素碳	陈惠雨, 刘刚, 徐慧, 李久海, 吴丹 (824)
介质阻挡放电对氯苯的降解特性及其产物分析	姜理英, 曹书岭, 朱润晔, 陈建孟, 苏飞 (831)
长江口及浙江近岸海域表层沉积物中多环芳烃分布、来源与风险评价	母清林, 方杰, 邵君波, 张庆红, 王晓华, 黄备 (839)
河流沉积物对典型 PPCPs 的吸附特性及其影响因素	王凯, 李侃竹, 周亦圆, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (847)
岩溶地下河表层沉积物多环芳烃的污染及生态风险研究	蓝家程, 孙玉川, 师阳, 梁作兵 (855)
岩溶地下河系统多介质中多环芳烃污染特征及来源解析	卢丽, 王喆, 裴建国 (862)
两江交汇处水体溶解性有机质的吸收和荧光光谱特征: 以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江为例	闫金龙, 江韬, 高洁, 魏世强, 卢松, 刘江 (869)
三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外-可见及荧光特征	王齐磊, 江韬, 赵铮, 木志坚, 魏世强, 闫金龙, 梁俭 (879)
夏、冬季降雨中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析	梁俭, 江韬, 魏世强, 卢松, 闫金龙, 王齐磊, 高洁 (888)
南水北调丹江口水库原水有机物分子组成规律及其强化混凝处理的效能对比	程拓, 徐斌, 朱贺振, 夏圣骥, 楚文海, 胡广新 (898)
夏季大辽河河口区水体反硝化及其影响因素	杨丽标, 雷坤, 孟伟 (905)
太湖入湖河流溶解性有机碳来源及碳水化合物生物可利用性	叶琳琳, 吴晓东, 孔繁翔, 刘波, 闫德智 (914)
汉丰湖夏季浮游植物群落与环境因子的典范对应分析	王宇飞, 赵秀兰, 何丙辉, 黄琪 (922)
三峡蓄水期间汉丰湖消落区营养状态时间变化	黄祺, 何丙辉, 赵秀兰, 王宇飞 (928)
太湖水华期营养盐空间分异特征与赋存量估算	金颖薇, 朱广伟, 许海, 朱梦圆 (936)
贝江浮游藻类群落特征及富营养化风险分析	苟婷, 马千里, 许振成, 王丽, 李杰, 赵学敏 (946)
物理和摇蚊幼虫组合扰动对内源磷再生和形态转化的协同作用	史晓丹, 李大鹏, 王忍, 黄勇 (955)
磷限制下光照和温度对水华鱼腥藻生长动力学的影响	殷志坤, 李哲, 王胜, 郭劲松, 肖艳, 刘静, 张萍 (963)
矿物基多孔颗粒材料净化石英纯化废水研究	王恩文, 雷绍民, 张世春, 黄腾 (969)
PAA 改性纳米铁强化还原降解水中亚甲基蓝	和婧, 王向宇, 王培, 刘坤乾 (980)
微球负载双核锰配合物作为新型非均相 CWPO 催化剂对活性蓝 P-3R 的脱色应用	宋敏, 张琳萍, 钟毅, 徐红, 毛志平 (989)
生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究	汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 施瑛, 郑冠宇, 周立祥 (995)
污泥厌氧产酸发酵液作碳源强化污水脱氮除磷中试研究	罗哲, 周光杰, 刘宏波, 聂新宇, 陈宇, 翟丽琴, 刘和 (1000)
高含固污泥水热预处理中碳、氮、磷、硫转化规律	卓杨, 韩芸, 程瑶, 彭党聪, 李玉友 (1006)
MBR 与 SMBR 脱氮除磷特性及膜污染控制	郭小马, 赵焱, 王开演, 赵阳国 (1013)
基质 COD 浓度对单室微生物电解池产甲烷的影响	滕文凯, 刘广立, 骆海萍, 张仁铎, 符诗雨 (1021)
天然沸石中离子交换平衡的离子特异性研究	何云华, 李航, 刘新敏, 熊海灵 (1027)
开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价	李一蒙, 马建华, 刘德新, 孙艳丽, 陈彦芳 (1037)
不同种植模式对土壤团聚体及有机碳组分的影响	邱晓蕾, 宗良纲, 刘一凡, 杜霞飞, 罗敏, 汪润池 (1045)
种植花椒对喀斯特石漠化地区土壤有机碳矿化及活性有机碳的影响	张文娟, 廖洪凯, 龙健, 李娟, 刘灵飞 (1053)
江西铜矿及冶炼厂周边土壤和农作物稀土元素含量与评价	金姝兰, 黄益宗, 王斐, 徐峰, 王小玲, 高柱, 胡莹, 乔敏, 李季, 向猛 (1060)
镉与 S-异丙甲草胺对斜生栅藻的联合毒性作用	章小强, 胡晓娜, 陈彩东, 刘惠君 (1069)
高寒灌丛退化演替过程对生态系统呼吸温度敏感性的影响	李东, 罗旭鹏, 曹广民, 吴琴, 胡启武, 卓玛措, 李惠梅 (1075)
黄土高原纸坊沟流域不同植物叶片及枯落物的生态化学计量学特征研究	李鑫, 曾全超, 安韶山, 董扬红, 李娅芸 (1084)
单斜相纳米氧化钴基低温 SCR 催化剂脱硝机制研究	叶飞, 刘荣, 管昊, 贡湘君, 季凌晨 (1092)
不同有机物料中的磷形态特征研究	邓佳, 胡梦坤, 赵秀兰, 倪九派, 谢德体 (1098)
北京电动出租车与燃油出租车生命周期环境影响比较研究	施晓清, 孙赵鑫, 李笑诺, 李金香, 杨建新 (1105)
燃煤电厂排放细颗粒物的水溶性无机离子特征综述	段雷, 马子轸, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥 (1117)
菌根真菌金属耐性机制研究进展	陈保冬, 孙玉青, 张莘, 伍松林 (1123)
亚硝酸盐型甲烷厌氧氧化微生物特性研究进展	沈李东 (1133)
《环境科学》征订启事 (830) 《环境科学》征稿简则 (846) 信息 (838, 861, 913, 935)	

PAA 改性纳米铁强化还原降解水中亚甲基蓝

和婧,王向宇*,王培,刘坤乾

(昆明理工大学环境科学与工程学院,昆明 650500)

摘要: 利用纳米零价铁去除水中各类污染物是近年来的研究热点,但纳米零价铁颗粒在水中的团聚会导致反应活性降低,研究通过在纳米铁颗粒制备过程中添加分散剂聚丙烯酸(PAA),提高其分散性,强化其在水中反应活性,合成改性纳米零价铁颗粒(PAA-Fe),并首次用于降解水中的亚甲基蓝. 对其 SEM、TEM、XRD 和比表面积表征结果表明,与未改性原始纳米零价铁颗粒相比, PAA-Fe 颗粒表面较光滑,团聚减少、颗粒粒径减小,比表面积增大. 改性剂 PAA 添加浓度为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,经过 60 min 降解反应, PAA 改性纳米铁颗粒对亚甲基蓝的脱色率为 98.84%,较未改性颗粒脱色率提高了 27.32%. 改性纳米铁颗粒对亚甲基蓝的脱色效果受初始溶液的 pH 值、初始溶液的浓度、PAA-Fe 投加量和反应温度影响. PAA-Fe 与亚甲基蓝的脱色反应符合假一级反应动力学规律.

关键词: 纳米零价铁; PAA; 改性; 染料; 亚甲基蓝

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)03-0980-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.2015.03.029

Enhanced Reductive Decoloration of Methylene Blue by Polyacrylic Acid Modified Zero-valent Iron Nanoparticles

HE Jing, WANG Xiang-yu*, WANG Pei, LIU Kun-qian

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Nano zerovalent iron (NZVI) technology has attracted tremendous amount of interests for degrading a number of environmental contaminants found both in surface water and underground water. However, these nanoscale particles are prone to aggregate, which may result in the decrease of its reactivity in liquid phase. Iron nanoparticles (Fe NPs) modified with polyacrylic acid (PAA) has enhanced the dispersion of NZVI and reduced its agglomeration. For the first time, PAA modified NPs (PAA-Fe NPs) were used for degradation of methylene blue in water phase. The PAA-Fe NPs prepared were characterized in terms of TEM, SEM, XRD and specific surface area. The results indicated that, the surface area of PAA-Fe NPs was increased, compared with unmodified pristine zero-valent iron NPs, and PAA-Fe NPs were smoother with smaller particle size. With addition of $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ of PAA, the decolorization efficiency of methylene blue by PAA-Fe NPs was 98.84% in 60 min, which was 27.32% higher than that of pristine Fe NPs. Decolorization efficiencies were also affected by initial pH value, initial concentration of methylene blue, dosage of PAA-Fe NPs, and degradation temperature. Kinetic analyses based on the experimental data illustrated that the decolorization reaction of methylene blue fitted well to the pseudo first-order kinetics model.

Key words: zero-valent iron NPs; PAA; modification; dye; methylene blue

染料废水污染是一种严重的环境问题,来自于印刷、化工和纺织等行业,它有复杂的芳香分子结构,使其更加稳定难以降解,不仅影响水域颜色和水生动植物生长,还会因其生物毒性和致癌性威胁到人类的健康问题^[1~5]. 亚甲基蓝(MB)是一种噻嗪染料^[6],它是杂环芳香族化合物,广泛应用于各种不同的领域,特别是在纺织行业^[7]. 虽然亚甲基蓝并不被认为是一个强毒性染料,但同样对人类的身体健康有危害,可能会导致一些不良影响,如呕吐、增加心率、腹泻、休克、发绀、黄疸,四肢瘫痪,组织坏死^[8]. 对染料的降解方法包括生物处理、吸附、混凝/絮凝、化学氧化、膜分离和离子交换.^[1~3,9~15]

目前纳米技术广泛应用于地表水和地下水的环境修复,因为纳米零价铁(Fe NPs)具有尺寸微小、

比表面积大、表面反应活性高以及污染物的去除能力强的优势^[16,17],其在环境领域变得越来越重要,可去除多种污染物,如氯代有机化合物,重金属和染料^[18~23]. 但是,纳米零价铁在液相中的团聚会使比表面积下降,从而影响反应活性^[23,24]. 为了减轻它的团聚现象,固定于负载材料上(如壳聚糖和二氧化硅^[21,22,24]),或利用分散剂[如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[23]和羧甲基纤维素钠(CMC)^[25,26]]进行改性.

本研究使用 PAA 对纳米零价铁进行改性,制备

收稿日期: 2014-07-13; 修订日期: 2014-10-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51368025,51068011); 国家自然科学基金委资助项目(20105024); 国家大学生创新创业训练计划项目(201210674108)

作者简介: 和婧(1988~),女,硕士研究生,主要研究方向为纳米铁制备, E-mail: hhjjj0620@126.com

* 通讯联系人, E-mail: famdet@sohu.com

出 PAA 纳米零价铁 (PAA-Fe), 减轻纳米零价铁的团聚现象, 增加其稳定性、抗氧化性和流动性, 并且分析了 PAA 的浓度对纳米零价铁性能的影响. 通过表面扫描电镜 (SEM)、透射扫描电镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD) 和比表面积的表征对 PAA-Fe 和原始的纳米零价铁 (Fe NPs) 进行特性对比. 并首次采用制备的 PAA 改性纳米零价铁颗粒, 以亚甲基蓝为目标污染物进行了脱色研究, 分析考察动力学规律.

1 材料与方法

1.1 材料

七水硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (>99.0%), 硼氢化钾 (KBH_4) (>98.0%), 聚丙烯酸 (PAA, 相对分子质量为 800 ~ 1 000), 亚甲基蓝 (MB) (>98.0%), 试验药品均购于天津福晨化学试剂厂. 亚甲基蓝的化学结构如图 1 所示.

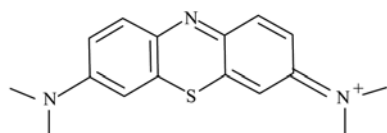
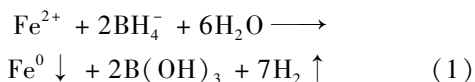


图 1 亚甲基蓝的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of methylene blue

1.2 PAA 改性纳米零价铁的制备

用去离子水稀释 PAA 溶液, 分别配置浓度为 0.05、0.1 和 0.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAA 溶液. 准备好 10 mL 的 PAA 改性溶液, 与 200 mL 的 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 溶液进行混合, 然后磁搅拌 30 min, 将溶液混合均匀. 向混合溶液中逐滴滴加 250 mL 0.2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KBH_4 溶液, 进行还原反应如式 (1).



待 KBH_4 溶液滴加完毕, 继续搅拌 15 min, 混合溶液通过 0.22 μm 氮化纤维素膜过滤得到黑色固体颗粒. 然后用去离子水清洗 2 ~ 3 次, 相继用乙醇和丙酮分别清洗 2 ~ 3 次. 在室温下干燥得到经不同 PAA 浓度改性的 3 种纳米铁颗粒 PAA(0.05)-Fe、PAA(0.1)-Fe 和 PAA(0.5)-Fe.

为比较改性及未改性纳米铁颗粒的脱色效果, 同时制备未改性纳米铁. 在磁搅拌作用下, 向 200 mL 的 FeSO_4 溶液中滴加 250 mL 的 0.2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KBH_4 溶液, 进行还原反应, 待 KBH_4 溶液滴完, 继续搅拌 15 min, 经过滤得到未改性的纳米零价铁颗粒 (Fe NPs), 用去离子水清洗 2 ~ 3 次, 在依次用乙醇和丙酮分别清洗 2 ~ 3 次. 在室温下干燥处理后备

用. PAA-Fe 和 Fe NPs 的制备过程均是在氮气保护下进行.

1.3 批试验

配制亚甲基蓝的储备液, 浓度为 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 以 0.05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠对溶液的 pH 值进行调整. 称取纳米铁颗粒放入 250 mL 的反应瓶中, 再向反应瓶中注入 100 mL 的亚甲基蓝溶液, 立即用橡胶塞密封. 然后在恒温水浴摇床中进行脱色反应. 在特定时间取出溶液进行过滤, 利用紫外分光光度计测量亚甲基蓝浓度. 亚甲基蓝的紫外分光光度的最大吸收波长为 664 nm (如图 2). 所有试验是在有氧条件下进行.

亚甲基蓝的脱色率计算公式如下:

$$\text{脱色率}(\%) = (1 - c_t/c_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中, c_0 是亚甲基蓝的初始浓度, c_t 是时间为 t 时亚甲基蓝浓度.

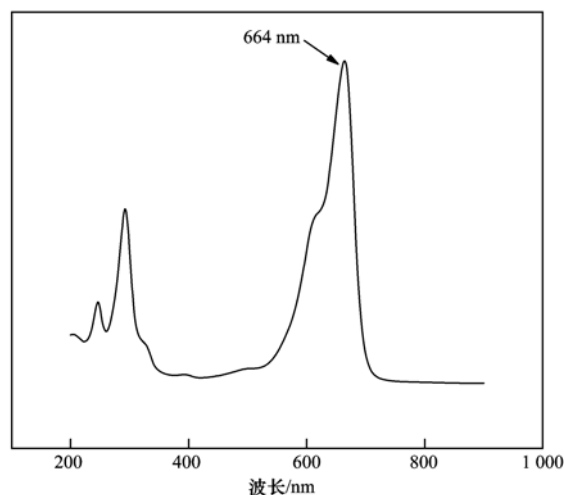


图 2 亚甲基蓝的紫外光谱

Fig. 2 UV-vis spectrum of methylene blue

1.4 表征

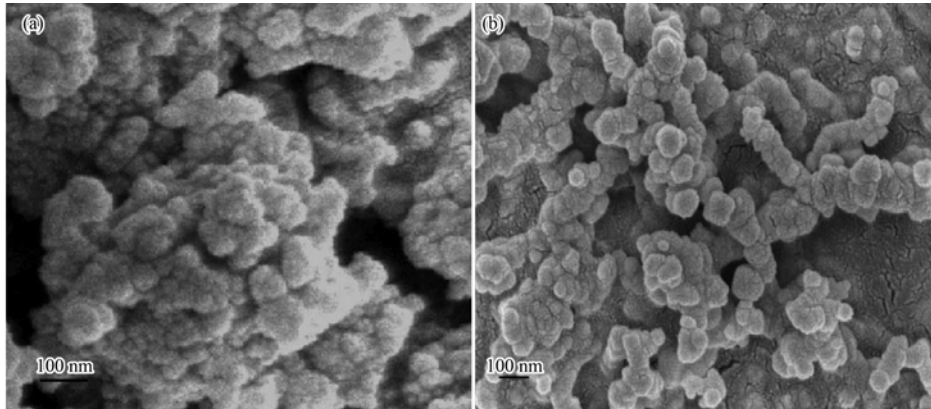
PAA-Fe 和 Fe NPs 进行以下表征: ①扫描电子显微镜观测. 所用仪器为场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, 日本电子株式会社, 日本), 加速电压 5 kV; ②透射电子显微镜观测. 采用仪器为透射电子显微镜 (TEM, 日本电子株式会社, 日本) 观测颗粒的形状、粒径分布等情况, 加速电压 100 kV; ③X 射线衍射分析. 用 X 射线衍射 (XRD, 日本理学株式会社, 日本) 分析颗粒的晶体结构, 加速电压 45 kV; ④比表面积测定. 采用 BET- N_2 法测定, 测定条件为脱附温度 900 $^{\circ}\text{C}$, 脱附时间 24 h, 平衡时间 2 h, 平衡温度 77 K.

2 结果与讨论

2.1 表征

从图 3 可观察到 Fe NPs 和 PAA-Fe NPs 的形态和分布. 图 3(a) 显示原始的 Fe NPs 形状各异, 颗粒

大小和分散都不均匀, 团聚现象严重. 表明 Fe NPs 没有分散剂的保护导致具有较大的尺寸. 图 3(b) 观察到 PAA-Fe 颗粒团聚现象减少, 形状都趋向于球形, 使得颗粒更好地分散, 且尺寸较均匀. 这归因于 PAA 的作用减少了颗粒的团聚.



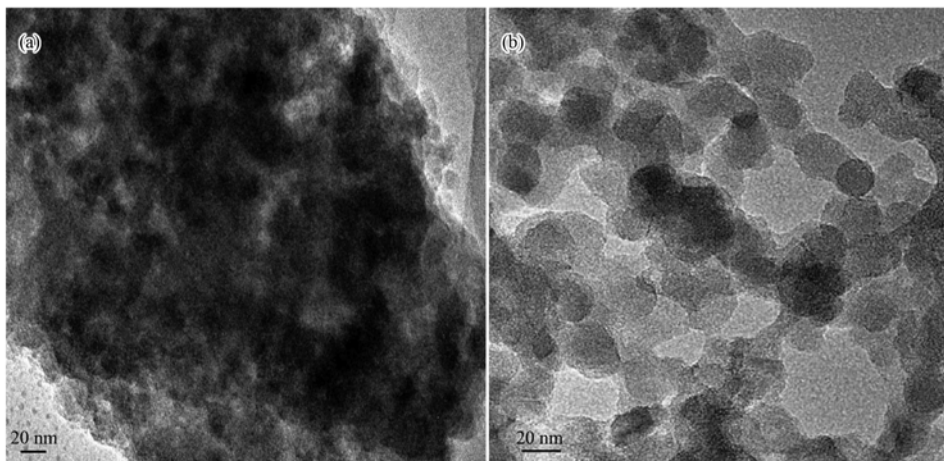
(a) Fe NPs; (b) PAA-Fe NPs

图 3 Fe NPs 和 PAA-Fe NPs 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of Fe NPs and PAA-Fe NPs

纳米零价铁颗粒的形状、大小和分散性使用 TEM 进行进一步的研究. 图 4 是 Fe NPs 和 PAA-Fe NPs 的 TEM 图像. 如图 4(a), 原始的 Fe NPs 颗粒很难判断形状, 团聚严重轮廓模糊不清, 此结果与之前的 SEM 图[图 3(a)]表征相符. 导致

团聚的原因是原始纳米铁颗粒之间有磁性的相互作用. 相反, 图 4(b) 中, 可以清晰地看到颗粒的形状, 类似球形, 团聚情况减轻, 这是由于高分子 PAA 起到了一定的空间位阻作用, 对颗粒的团聚有抑制作用.



(a) Fe NPs; (b) PAA-Fe NPs

图 4 Fe NPs 和 PAA-Fe NPs 的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of Fe NPs and PAA-Fe NPs

图 5 为 Fe NPs 和 PAA-Fe NPs 的 XRD 图, 改性和未改性颗粒在 2θ 为 82.3° 、 65.2° 和 44.9° 的特征峰, 这些峰是体心立方晶格 $\alpha\text{-Fe}^0$ (bcc $\alpha\text{-Fe}^0$) 的衍射峰. 图 5 中未改性纳米铁在 2θ 为 35.8° 处出现氧化铁(磁铁矿或磁赤铁矿)的衍射峰, 说明未改性颗粒制备过程会导致颗粒的氧化, 而 PAA 改性颗粒由

于分散剂的包覆作用, 有效防止颗粒制备过程中氧化现象的发生, 说明 PAA 改性有利于提高颗粒的纯度.

还采用 BET- N_2 动态法测定了纳米铁颗粒的比表面积. 经测定, 未改性纳米铁颗粒的比表面积为 $32.27 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 用同样方法测得 PAA(0.1)-Fe 纳米

铁颗粒的比表面积为 $43.67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 说明 PAA 改性后, 纳米铁颗粒的比表面积有所增加, 有利于增加颗粒的反应活性.

表征结果可知, 原始的纳米零价铁颗粒会发生团聚, 颗粒尺寸大, 颗粒表面粗糙等问题, 使用 PAA 对纳米零价铁改性后, 颗粒分散性更好, 颗粒尺寸均匀及表面较光滑, 比表面积也得到了提高, 增强了纳米铁颗粒的反应活性.

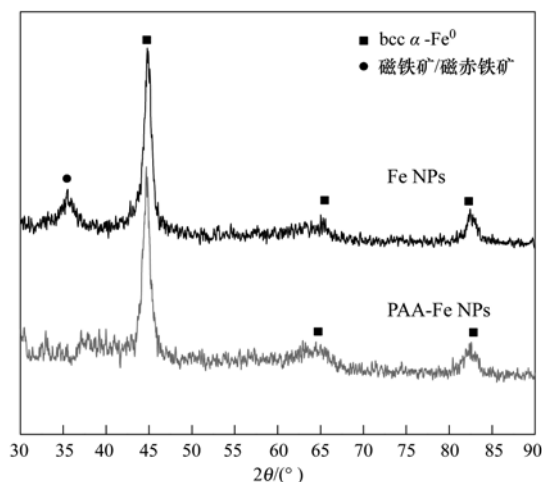


图5 Fe NPs 和 PAA-Fe NPs 的 XRD 图

Fig. 5 XRD spectra of Fe NPs and PAA-Fe NPs

2.2 PAA-Fe NPs 对亚甲基蓝的脱色研究

2.2.1 PAA-Fe NPs 和 Fe NPs 的脱色效果比较

本研究制备了原始的 Fe NPs 和 PAA 浓度不同的 PAA-Fe 颗粒 [PAA(0.05)-Fe、PAA(0.1)-Fe 和 PAA(0.5)-Fe] 比较亚甲基蓝的脱色率并分析 PAA 的最佳浓度. 在亚甲基蓝溶液的初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 8.43, 温度为 20°C 及颗粒投加量为 0.09 g 时, 4 种颗粒对亚甲基蓝进行脱色. 如图 6 所示, 在 60 min 时, 原始 Fe NPs、PAA(0.05)-Fe、PAA(0.1)-Fe 和 PAA(0.5)-Fe 颗粒的脱色率分别为 71.52%、86.17%、98.84% 和 81.38%. 3 种 PAA(0.05)-Fe、PAA(0.1)-Fe 和 PAA(0.5)-Fe 颗粒对比, PAA(0.1)-Fe 有较好的脱色率, 其原因为合成 PAA(0.05)-Fe 时 PAA 的浓度过低, 导致合成颗粒的团聚现象没有得到很明显的改善, 所以影响脱色率. 而合成 PAA(0.5)-Fe 时 PAA 浓度又过高, 导致黏度大, 不利于颗粒的分散, 所以脱色率没有 PAA(0.1)-Fe 的高. 而与未改性的 Fe NPs 对比, 3 种不同改性颗粒的脱色率都比 Fe NPs 的高, PAA(0.1)-Fe 比 Fe NPs 的脱色率提高了 27.32%.

2.2.2 初始溶液 pH 的影响

用 PAA-Fe 颗粒对亚甲基蓝进行脱色, 在亚甲

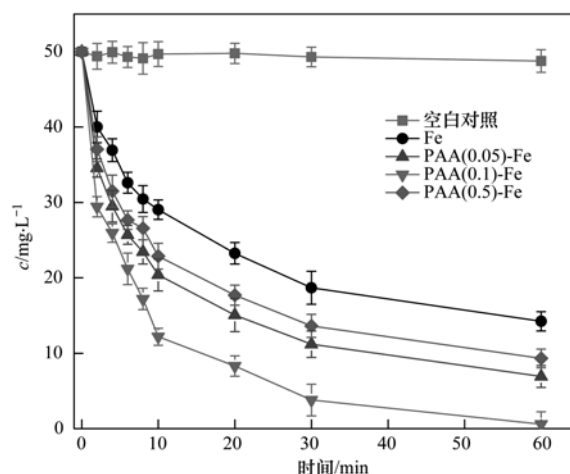


图6 PAA-Fe NPs 和 Fe NPs 对亚甲基蓝脱色的脱色率

Fig. 6 Decolorizing efficiency of methylene blue using PAA-Fe NPs and Fe NPs

基蓝的初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度为 20°C 及颗粒投加量为 0.075 g 时, pH 值分别为 4.82、5.96、7.00、8.43 和 9.72 条件下进行脱色 (如图 7), 去除率分别为 75.84%、79.92%、86.63%、90.03% 和 95.86%. 可以看出亚甲基蓝的脱色率随着 pH 的增加而升高, 最小的去除率是 pH 为 4.82 的时候. 这是由于较小的 pH 值更有利于对 PAA-Fe 颗粒表面的零价铁腐蚀为磁赤铁矿 (Fe_2O_3), 磁铁矿 (Fe_3O_4) 和氢氧化铁, 所以损失了部分的零价铁, 导致颗粒的还原能力降低, 亚甲基蓝的脱色率也降低^[27].

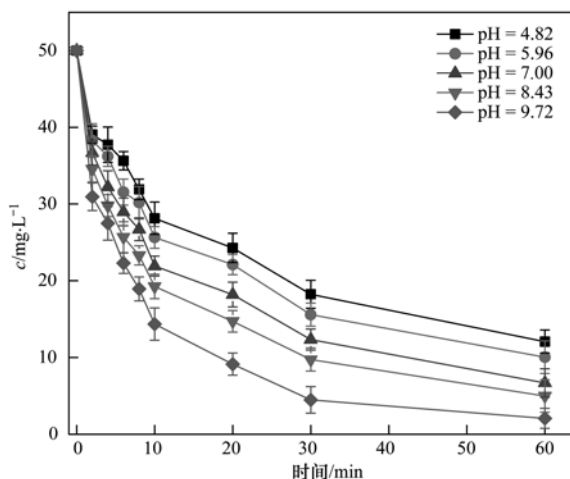


图7 初始 pH 值对脱色效率的影响

Fig. 7 Effect of initial pH value on the decolorizing efficiency

2.2.3 初始溶液浓度的影响

图 8 中显示了 PAA-Fe 颗粒对不同浓度的亚甲基蓝脱色率. 在温度为 20°C , 颗粒投加量为 0.075 g

时, pH 值为 8.43 的条件下进行脱色. 亚甲基蓝的浓度分别为 30、40、50、75 和 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的脱色率在 60 min 内分别为 95.99%、93.43%、90.03%、74.58% 和 70.96%. 从中可以看出, 染料初始浓度越小, 越利于脱色. 然而随着反应的进行, 曲线逐渐变得平缓. 当 PAA-Fe 颗粒的反应活性位一定的情况下, 亚甲基蓝的浓度增加使得活性位不足, 所以在高浓度下导致脱色率下降.

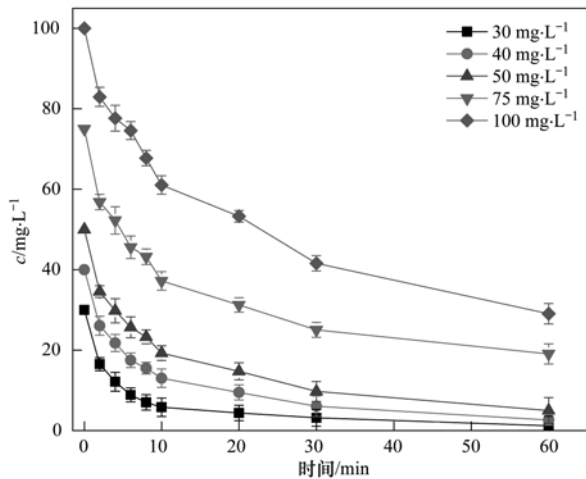


图 8 初始浓度对脱色效率的影响

Fig. 8 Effect of initial concentration on the decolorizing efficiency

2.2.4 PAA-Fe 颗粒投加量的影响

图 9 是亚甲基蓝的初始浓度为 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 8.43, 温度为 20℃ 时, PAA-Fe 纳米零价铁颗粒投加量分别为 0、0.05、0.06、0.075 和 0.09 g 对亚甲基蓝的脱色率分别为 2.75%、79.53%、84.59%、90.03% 和 98.84%. 当投加量为 0g 时, 亚甲基蓝基本没有变化, 说明没有纳米铁颗粒, 亚甲基蓝不会自降解. 随着反应的进行, 亚甲基蓝脱色率曲线逐渐平缓. 随着投加量的增加, 脱色率也提高. 因为投加量的增加, 颗粒的反应活性位点增多, 给亚甲基蓝更多的反应位点, 所以脱色率也跟着增加.

2.2.5 温度的影响

图 10 中显示了对不同温度下的亚甲基蓝脱色效率. 在亚甲基蓝的初始浓度为 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 8.43 和颗粒投加量为 0.075 g 时, 温度在 20、25、30、35 和 40℃ 下分别对亚甲基蓝进行脱色, 在 60 min 时脱色率分别为 90.03%、92%、94.96%、96.06 和 98.13%, 温度高时有利于加速化学反应的进行, 温度升高有助于脱色率增加, 因为反应体系温度的升高会加快亚甲基蓝分子的运动, 从而提高亚甲基蓝分子与纳米零价铁颗粒之间相互作用和发生

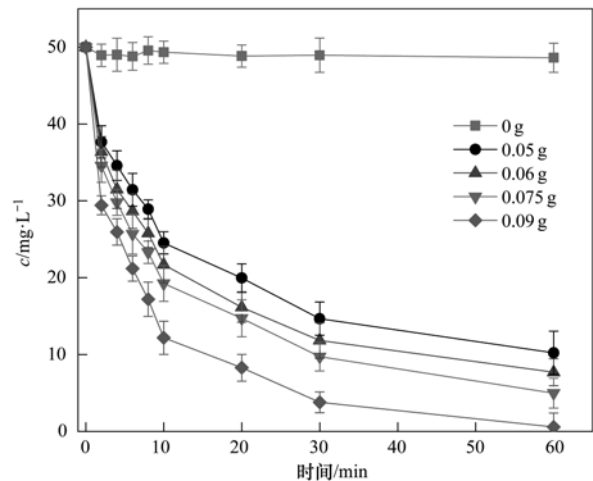


图 9 PAA-Fe 投加量对脱色效率的影响

Fig. 9 Effect of PAA-Fe dosage on the decolorizing efficiency

还原脱色反应的几率, 进而使反应速率得到提高. 温度增加 20℃, 脱色率可提高 8.1%, 虽然脱色率升高幅度不大. 但是在不同温度下, 脱色率都达到了 90% 以上.

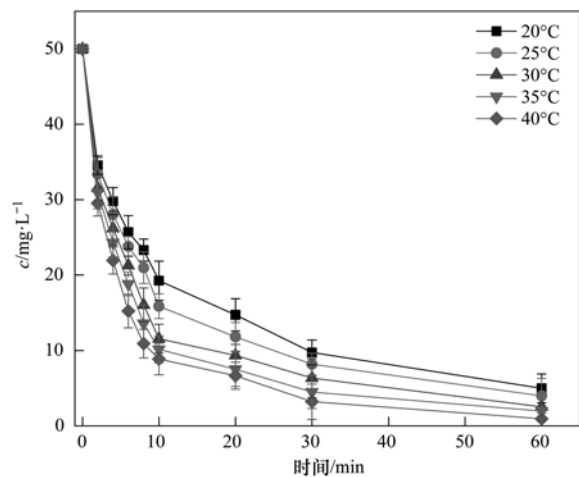


图 10 温度对脱色效率的影响

Fig. 10 Effect of temperature on the decolorizing efficiency

2.2.6 COD 的去除效率

图 11 是在亚甲基蓝的初始溶液 pH 为 8.43, 颗粒投加量为 0.075 g, 反应温度为 20℃ 时, 随着时间的变化亚甲基蓝溶液中 COD 的变化情况. 从中可以看出, COD 由 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降为 29.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而在同样的条件下, 脱色率已达到了 90.03%, 由于发色团发生了还原反应, 说明了发色基团摧毁, 但部分转化为其他有机分子, 并没有完全转化为低 COD 值的无机物类, 从而造成 COD 浓度降低仅达 10.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 亚甲基蓝的彻底分解可结合生物处理技术.

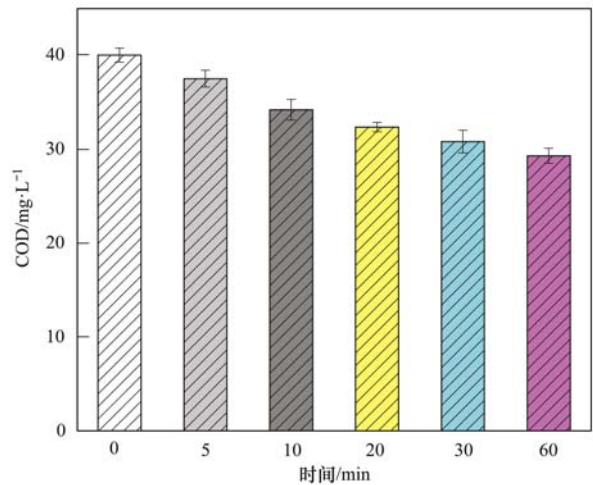


图 11 亚甲基蓝脱色过程中 COD 浓度随反应时间的变化

Fig. 11 Change of COD concentration with reaction time

2.3 PAA 改性纳米零价铁脱色机制

PAA 改性纳米零价铁合成示意如图 12 所示, 将 PAA 溶于水后,PAA 分子链形成一个有很多分支的骨干结构,随后混入亚铁盐,纳米零价铁的前驱物 Fe^{2+} 可通过与 PAA 羧酸官能团之间发生的螯合作用而均匀地分散在 PAA 分子链组成的凝胶网状结构中. 随着 KBH_4 溶液加入, Fe^{2+} 被还原生成了零价铁. 从图 12 中可以看出 PAA 有效地分散了纳米零价铁颗粒. 同时由于 PAA 的包覆作用,提高了颗粒的抗氧化性.

PAA 改性纳米零价铁处理亚甲基蓝的降解机制如图 13 所示,铁是活泼金属,有较强的还原能力,通过电子转移与亚甲基蓝反应,零价铁作为电子供体,而亚甲基蓝则为电子受体,亚甲基蓝得到电子,

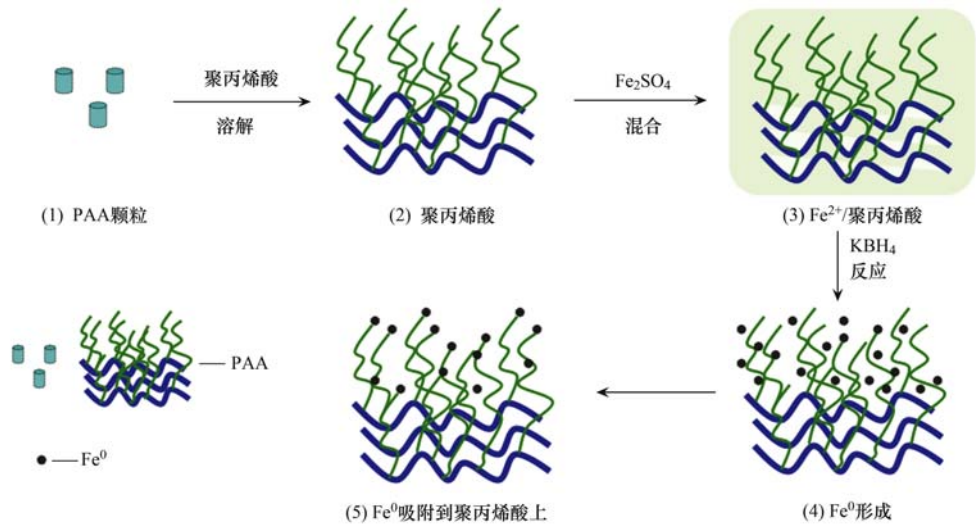
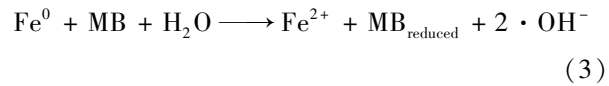


图 12 PAA 改性纳米零价铁的可能机制

Fig. 12 Diagram of possible modification mechanism of Fe NPs with PAA

加氢还原,官能团被破坏,从而达到了脱色效果. 纳米零价铁对亚甲基蓝 (MB) 的还原由下式表示:



有研究指出^[28],亚甲基蓝在得到电子后被逐渐还原为中间产物,产物的分子式由图 14 可得.

2.4 动力学

假一级反应动力学规律用来说明 PAA-Fe 对亚甲基蓝的脱色反应,反应动力学模型如下:

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -k_{\text{obs}} t \tag{4}$$

式中, c_0 是初始的亚甲基蓝浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_t 是在 t 时间 (min) 的剩余的亚甲基蓝浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); k_{obs} 是观察而来的伪一阶速率常数 (min^{-1}). 见表 1 和

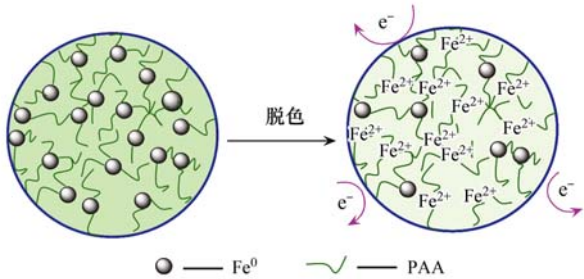


图 13 PAA-Fe NPs 对亚甲基蓝降解的机制

Fig. 13 Schematic diagram of degradation mechanism of MB by PAA-Fe NPs

2. 以及推算半衰期,公式如(5).

$$t_{1/2} = \frac{-\ln(0.5)}{k} \tag{5}$$

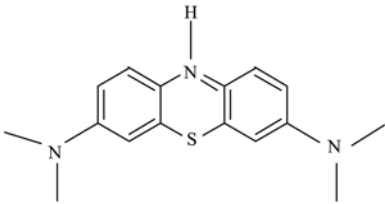


图 14 “无色”亚甲基蓝的化学结构

Fig. 14 Chemical structure of leuco methylene blue

式中, $t_{1/2}$ 是反应半衰期 (min); k 是观察而来的伪一阶速率常数 (min^{-1}).

特征反应速率常数 (比表面积修正反应速率常数) k_{AS} [$\text{L} \cdot (\text{min} \cdot \text{m}^2)^{-1}$] 由式 (6) 表示:

$$k_{\text{obs}} = k_{AS} \cdot a_s \cdot \rho_m \tag{6}$$

表 1 PAA-Fe NPs 和 Fe NPs 对亚甲基蓝脱色的反应动力学常数比较

Table 1 Comparison of pseudo first-order kinetic model constants for the decolorization of MB by PAA-Fe and Fe NPs

颗粒	$c_0/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	温度/ $^{\circ}\text{C}$	投加量/g	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2	$t_{1/2}/\text{min}$
Fe	50	8.43	20	0.09	0.052 3	0.940 1	13.253 3
PAA(0.05)-Fe	50	8.43	20	0.09	0.082 7	0.935 7	8.381 5
PAA(0.1)-Fe	50	8.43	20	0.09	0.126 7	0.961 2	5.470 8
PAA(0.5)-Fe	50	8.43	20	0.09	0.072 0	0.934 5	9.627 0

表 2 中可以看到, 纳米零价铁对亚甲基蓝的脱色过程符合假一级反应动力学模型. 随着初始溶液的 pH 值增加, 反应速率也升高; 反应速率受染料的初始浓度影响较大, 初始浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 k_{obs} 值达到了 $0.158 6 \text{ min}^{-1}$, 而 k_{AS} 值达到 $4.842 4 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot (\text{min} \cdot \text{m}^2)^{-1}$. 在初始溶液浓度增加时, k_{obs} 值降低, k_{AS} 亦是如此. 说明初始浓度较高时, 会对零价

式中, a_s 是比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ρ_m 是铁的添加量 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

从表 1 中可以看出相关系数 R^2 都在 0.93 以上, 表明试验数据符合假一级反应动力学规律. 未改性的纳米颗粒特征反应速率常数 k_{AS} 为 $1.800 8 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot (\text{min} \cdot \text{m}^2)^{-1}$ 相较改性后的 PAA(0.1)-Fe 颗粒, 其 k_{AS} 值为 $3.223 7 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot (\text{min} \cdot \text{m}^2)^{-1}$, 改性后的 Fe NPs 对脱色反应速率有明显提高. 由表 1 可知 3 种不同 PAA 浓度合成的纳米铁及未改性铁降解亚甲基蓝的表观反应速率常数和反应半衰期相比较, $\text{PAA}(0.1)\text{-Fe} > \text{PAA}(0.05)\text{-Fe} > \text{PAA}(0.5)\text{-Fe} > \text{Fe}$, 说明 PAA 改性的纳米铁较未改性纳米铁反应活性均有显著提高.

铁表面的活性位点产生竞争效应; 同样, 颗粒的投加量增加, k_{obs} 也增加, 因为提供了更多的活性位点, 缓解了竞争, 所以投加量增加, 反应速率越快; 反应温度增加时, k_{obs} 值最高时达到了 $0.171 4 \text{ min}^{-1}$, k_{AS} 也达到了最高, 为 $5.233 2 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot (\text{min} \cdot \text{m}^2)^{-1}$, 升高温度加大了脱色反应速率, 缩短了反应时间, 提高了比表面积的利用率.

表 2 PAA-Fe 对亚甲基蓝脱色的反应动力学常数

Table 2 Constants of pseudo first-order kinetic model for the decolorization of MB by PAA-Fe NPs

$c_0/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	投加量/g	pH	温度/ $^{\circ}\text{C}$	脱色率/%	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	$k_{AS}/\text{L} \cdot (\text{min} \cdot \text{m}^2)^{-1}$	R^2
50	0.075	4.82	20	75.84	0.050 5	$1.541 9 \times 10^{-3}$	0.935 8
50	0.075	5.96	20	79.92	0.059 8	$1.825 8 \times 10^{-3}$	0.947 3
50	0.075	7.00	20	86.63	0.074 0	$2.259 3 \times 10^{-3}$	0.952 4
50	0.075	8.43	20	90.03	0.087 1	$2.659 3 \times 10^{-3}$	0.952 5
50	0.075	9.72	20	95.86	0.113 2	$3.456 2 \times 10^{-3}$	0.961 6
30	0.075	8.43	20	95.99	0.158 6	$4.842 4 \times 10^{-3}$	0.960 3
40	0.075	8.43	20	93.43	0.105 4	$3.218 1 \times 10^{-3}$	0.955 1
75	0.075	8.43	20	74.58	0.063 7	$1.944 9 \times 10^{-3}$	0.950 0
100	0.075	8.43	20	70.96	0.044 5	$1.358 7 \times 10^{-3}$	0.957 4
50	0.050	8.43	20	79.53	0.063 5	$2.908 2 \times 10^{-3}$	0.949 5
50	0.060	8.43	20	84.59	0.075 7	$2.889 1 \times 10^{-3}$	0.952 4
50	0.090	8.43	20	98.84	0.126 7	$3.223 7 \times 10^{-3}$	0.961 2
50	0.075	8.43	25	92.00	0.104 3	$3.184 5 \times 10^{-3}$	0.965 3
50	0.075	8.43	30	94.96	0.136 5	$4.167 6 \times 10^{-3}$	0.983 4
50	0.075	8.43	35	96.06	0.152 8	$4.665 3 \times 10^{-3}$	0.989 8
50	0.075	8.43	40	98.13	0.171 4	$5.233 2 \times 10^{-3}$	0.984 9

3 结论

(1)PAA 改性纳米铁颗粒可有效减少颗粒间团聚现象,提高颗粒在液相中的分散性,减小颗粒的尺寸,增加了比表面积,避免制备过程中颗粒的氧化现象,提高颗粒纯度和反应活性。

(2)PAA 改性纳米铁降解亚甲基蓝最佳的改性剂浓度为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,在此条件下最佳 PAA 浓度的脱色效率为 98.84%,在相同条件下,较未改性的颗粒对亚甲基蓝的脱色率提高了 27.32%,PAA 改性纳米铁脱色效率远高于未改性纳米铁。

(3)影响 PAA-Fe 颗粒降解脱色亚甲基蓝因素包括:初始溶液的 pH 值、亚甲基蓝的初始浓度、颗粒投加量以及温度。pH 值升高脱色效率提高;随着亚甲基蓝初始溶液浓度的降低,脱色率逐渐增加;PAA 改性纳米铁投加量不同时,随着投加量的增加,脱色率逐渐增加;提高温度有助于提高亚甲基蓝脱色效率。

(4)PAA 改性纳米铁对亚甲基蓝脱色降解反应符合假一级反应动力学规律。PAA 改性纳米铁颗粒脱色反应速率高于未改性纳米铁,说明其还原性得到了大幅度提高。

参考文献:

- [1] 廉菲,刘畅,李国光,等. 高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(1): 147-155.
- [2] Florenza X, Solano A M S, Centellas F, *et al.* Degradation of the azo dye Acid Red 1 by anodic oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and products [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **142**: 276-288.
- [3] Torbati S, Khataee A R, Movafeghi A. Application of watercress (*Nasturtium officinale* R. Br.) for biotreatment of a textile dye: Investigation of some physiological responses and effects of operational parameters[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, **92**(10): 1934-1941.
- [4] Ai L H, Zhang C Y, Meng L Y. Adsorption of methyl orange from aqueous solution on hydrothermal synthesized Mg-Al layered double hydroxide[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, **56**(11): 4217-4225.
- [5] Bao N, Li Y, Wei Z T, *et al.* Adsorption of dyes on hierarchical mesoporous TiO_2 fibers and its enhanced photocatalytic properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(13): 5708-5719.
- [6] Yazdani O, Irandoust M, Ghasemi J B, *et al.* Thermodynamic study of the dimerization equilibrium of methylene blue, methylene green and thiazole orange at various surfactant concentrations and different ionic strengths and in mixed solvents by spectral titration and chemometric analysis [J]. *Dyes and Pigments*, 2012, **92**(3): 1031-1041.
- [7] Guo J Z, Li B, Liu L, *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solutions by chemically modified bamboo [J]. *Chemosphere*, 2014, **111**: 225-231.
- [8] Chen L H, Ramadan A, Lü L L, *et al.* Biosorption of methylene blue from aqueous solution using lawn grass modified with citric acid[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2011, **56**(8): 3392-3399.
- [9] 朱显峰,秦仁炳,余晨晨,等. 蜜环菌漆酶对蒽醌类染料的脱色条件优化[J]. 环境科学, 2012, **33**(2): 495-498.
- [10] 韦朝海,黄会静,任源,等. 印染废水处理工程的新型生物流化床组合工艺技术分析[J]. 环境科学, 2011, **32**(4): 1048-1054.
- [11] 潘涛,刘大伟,任随周,等. DTT 对三苯基甲烷染料脱色的研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(3): 866-870.
- [12] Liang C Z, Sun S P, Li F Y, *et al.* Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, **469**: 306-315.
- [13] 何文妍,马红竹,余婕,等. 电 Fenton 方法在甲基橙染料废水中的试验研究[J]. 水处理技术, 2013, **39**(7): 17-22.
- [14] 王密灵,陈泉源,谭德俊,等. Fenton 试剂氧化法处理染料结晶废母液[J]. 化工环保, 2013, **33**(6): 523-526.
- [15] Laband J, Sabaté J, Llorens J. Experimental and modeling study of the adsorption of single and binary dye solutions with an ion-exchange membrane adsorber [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **166**(2): 536-543.
- [16] Tosco T, Petrangeli Papini M, Cruz Viggi C, *et al.* Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, **77**: 10-21.
- [17] 周红艺,雷双健,梁思. 纳米级金属铁还原脱氯技术的改进研究[J]. 水处理技术, 2013, **39**(2): 5-10.
- [18] Zhang M, He F, Zhao D Y, *et al.* Degradation of soil-sorbed trichloroethylene by stabilized zero valent iron nanoparticles: effects of sorption, surfactants, and natural organic matter [J]. *Water Research*, 2011, **45**(7): 2401-2414.
- [19] 李杰,王芳,杨兴伦,等. 纳米铁和钡化铁对水体中高氯苯的降解特性[J]. 环境科学, 2011, **32**(3): 692-698.
- [20] 冯丽,葛小鹏,王东升,等. pH 值对纳米零价铁吸附降解 2,4-二氯苯酚的影响 [J]. 环境科学, 2012, **33**(1): 94-103.
- [21] 颜小星,柳听义,王中良. 壳聚糖-纳米零价铁球去除水中二价镉的研究[J]. 天津师范大学学报, 2014, **34**(3): 42-46.
- [22] Petala E, Dimos K, Douvalis A, *et al.* Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **261**: 295-306.
- [23] Wang X Y, Yang J C, Zhu M P. Effects of PMMA/anisole hybrid coatings on discoloration performance of nano zerovalent iron toward organic dyes [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, **45**(3): 937-946.

- [24] Meeks N D, Smuleac V, Stevens C, *et al.* Iron-Based nanoparticles for toxic organic degradation: Silica platform and green synthesis [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(28): 9581-9590.
- [25] 姬航, 何娟, 曹茜, 等. 羧甲基纤维素稳定纳米铁去除水中六价铬的研究[J]. *现代地质*, 2013, **27**(6): 1484-1488.
- [26] Cao J, Xu R F, Tang H, *et al.* Synthesis of monodispersed CMC-stabilized Fe-Cu bimetal nanoparticles for in situ reductive dechlorination of 1, 2, 4-trichlorobenzene [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, **409**(11): 2336-2341.
- [27] Weng X L, Huang L L, Chen Z L, *et al.* Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite [J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, **51**: 342-347.
- [28] Das J, Velusamy P. Catalytic reduction of methylene blue using biogenic gold nanoparticles from *Sesbania grandiflora* L [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, **45**(5): 2280-2285.

CONTENTS

Simulation and Influencing Factors of Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentrations in Chongqing	WU Jian-sheng, LIAO Xing, PENG Jian, <i>et al.</i> (759)
Correlation, Seasonal and Temporal Variation of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Beijing During 2012-2013	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (768)
Characteristics and Sources Apportionment of OC and EC in PM _{1.1} from Nanjing	JIANG Wen-juan, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (774)
Composition and Variation Characteristics of Atmospheric Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Taiyuan, China	ZHANG Gui-xiang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (780)
Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shouzhou City	LIU Feng-xian, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> (787)
Satellite Retrieval of a Heavy Pollution Process in January 2013 in China	XUE Wen-bo, WU Wei-ling, FU Fei, <i>et al.</i> (794)
Meteorological Mechanism for the Formation of a Serious Pollution Case in Beijing in the Background of Northerly Flow at Upper Levels	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, TANG Yi-xi, <i>et al.</i> (801)
Concentrations and Deposition Fluxes of Different Mercury Species in Precipitation in Jinyun Mountain, Chongqing	QIN Cai-qing, WANG Yong-min, PENG Yu-long, <i>et al.</i> (809)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Wuzhi Mountain (Wuzhishan) Background Station in Hainan	LEI Yu-tao, LIU Ming, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> (817)
Organic and Element Carbon in Foliar Smoke	CHEN Hui-yu, LIU Gang, XU Hui, <i>et al.</i> (824)
Analysis of Characteristics and Products of Chlorobenzene Degradation with Dielectric Barrier Discharge	JIANG Li-ying, CAO Shu-ling, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> (831)
Distribution, Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of Yangtze Estuary and Zhejiang Coastal Areas	MU Qing-lin, FANG Jie, SHAO Jun-bo, <i>et al.</i> (839)
Adsorption Characteristics of Typical PPCPs onto River Sediments and Its Influencing Factors	WANG Kai, LI Kan-zhu, ZHOU Yi-yuan, <i>et al.</i> (847)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediment in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (855)
Contamination Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Multimedium in Karst Underground River	LU Li, WANG Zhe, PEI Jian-guo (862)
Characteristics of Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter from Confluence of Rivers; Case Study of Qujiang River-Jialing River and Fujiang River-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, GAO Jie, <i>et al.</i> (869)
Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter (DOM) in Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Region	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (879)
Absorption and Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Rainwater and Sources Analysis in Summer and Winter Season	LIANG Jian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (888)
Composition of NOM in Raw Water of Danjiangkou Reservoir of South-to-North Water Diversion Project and Comparison of Efficacy of Enhanced Coagulation	CHENG Tuo, XU Bin, ZHU He-zhen, <i>et al.</i> (898)
Denitrification in Water of Daliao River Estuary in Summer and the Effect of Environmental Factors	YANG Li-biao, LEI Kun, MENG Wei (905)
Sources of Dissolved Organic Carbon and the Bioavailability of Dissolved Carbohydrates in the Tributaries of Lake Taihu	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, KONG Fan-xiang, <i>et al.</i> (914)
Canonical Correspondence Analysis of Summer Phytoplankton Community and Its Environmental Factors in Hanfeng Lake	WANG Yu-fei, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (922)
Temporal Variation of Trophic Status in Drawdown Area of Hanfeng Lake in the Storage Period of Three Gorges Reservoir in China	HUANG Qi, HE Bing-hui, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (928)
Spatial Distribution Pattern and Stock Estimation of Nutrients During Bloom Season in Lake Taihu	JIN Ying-wei, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (936)
Phytoplankton Community Structure and Eutrophication Risk Assessment of Beiji River	GOU Ting, MA Qian-li, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (946)
Synergistic Effect of Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combined Disturbance on Regeneration and Transformation of Internal Phosphorus	SHI Xiao-dan, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> (955)
Effect of Light and Temperature on Growth Kinetics of <i>Anabaena flosaquae</i> Under Phosphorus Limitation	YIN Zhi-kun, LI Zhe, WANG Sheng, <i>et al.</i> (963)
Purification of the Wastewater of Quartz Processing by Mineral-based Porous Granulation Material	WANG En-wen, LEI Shao-min, ZHANG Shi-chun, <i>et al.</i> (969)
Enhanced Reductive Decoloration of Methylene Blue by Polyacrylic Acid Modified Zero-valent Iron Nanoparticles	HE Jing, WANG Xiang-yu, WANG Pei, <i>et al.</i> (980)
Decolorization of Reactive Blue P-3R with Microsphere-supported Binuclear Manganese Complex as a Novel Heterogeneous CWPO Catalyst	SONG Min, ZHANG Lin-ping, ZHONG Yi, <i>et al.</i> (989)
Biosynthetic Schwertmannite as Catalyst in Fenton-like Reactions for Degradation of Methyl Orange	WANG Kuai-bing, FANG Di, XU Zhi-hui, <i>et al.</i> (995)
Enhanced Nitrogen and Phosphorus Removal of Wastewater by Using Sludge Anaerobic Fermentation Liquid as Carbon Source in a Pilot-scale System	LUO Zhe, ZHOU Guang-jie, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (1000)
Transformation Characteristics of Carbon, Nitrogen, Phosphorus and Sulfur During Thermal Hydrolysis Pretreatment of Sludge with High Solid Content	ZHUO Yang, HAN Yun, CHENG Yao, <i>et al.</i> (1006)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Control of Membrane Fouling in MBR and SMBR	GUO Xiao-ma, ZHAO Yan, WANG Kai-yan, <i>et al.</i> (1013)
Influence of Substrate COD on Methane Production in Single-chambered Microbial Electrolysis Cell	TENG Wen-kai, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (1021)
Ion Specificity During Ion Exchange Equilibrium in Natural Clinoptilolite	HE Yun-hua, LI Hang, LIU Xin-min, <i>et al.</i> (1027)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risks of Urban Soils in Kaifeng City, China	LI Yi-meng, MA Jian-hua, LIU De-xin, <i>et al.</i> (1037)
Effects of Different Cultivation Patterns on Soil Aggregates and Organic Carbon Fractions	QIU Xiao-lei, ZONG Liang-gang, LIU Yi-fan, <i>et al.</i> (1045)
Effects of Chinese Prickly Ash Orchard on Soil Organic Carbon Mineralization and Labile Organic Carbon in Karst Rocky Desertification Region of Guizhou Province	ZHANG Wen-juan, LIAO Hong-kai, LONG Jian, <i>et al.</i> (1053)
Rare Earth Elements Content in Farmland Soils and Crops of the Surrounding Copper Mining and Smelting Plant in Jiangxi Province and Evaluation of Its Ecological Risk	JIN Shu-lan, HUANG Yi-zong, WANG Fei, <i>et al.</i> (1060)
Combined Toxicity of Cadmium and S-metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i>	ZHANG Xiao-qiang, HU Xiao-na, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> (1069)
Effect of Degradation Succession Process on the Temperature Sensitivity of Ecosystem Respiration in Alpine <i>Potentilla fruticosa</i> Scrub Meadow	LI Dong, LUO Xu-peng, CAO Guang-min, <i>et al.</i> (1075)
Ecological Stoichiometric Characteristics in Leaf and Litter Under Different Vegetation Types of Zhifanggou Watershed on the Loess Plateau, China	LI Xin, ZENG Quan-chao, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1084)
Denitration Mechanism of Monoclinic-phase Nano Zirconium Oxide-based Catalysts	YE Fei, LIU Rong, GUAN Hao, <i>et al.</i> (1092)
Characterization of Phosphorus Forms in Different Organic Materials	DENG Jia, HU Meng-kun, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (1098)
Comparative Life Cycle Environmental Assessment Between Electric Taxi and Gasoline Taxi in Beijing	SHI Xiao-qing, SUN Zhao-xin, LI Xiao-nuo, <i>et al.</i> (1105)
Characteristics of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particles Emitted from Coal-Fired Power Plants	DUAN Lei, MA Zi-zhen, LI Zhen, <i>et al.</i> (1117)
Underlying Mechanisms of the Heavy Metal Tolerance of Mycorrhizal Fungi	CHEN Bao-dong, SUN Yu-qing, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (1123)
Research Progress on Microbial Properties of Nitrite-Dependent Anaerobic Methane-Oxidising Bacteria	SHEN Li-dong (1133)

《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3月15日 第36卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 3 Mar. 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