

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第2期

Vol.37 No.2

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

编者按	(403)
我国化学品的风险评价及风险管理	王铁宇, 周云桥, 李奇峰, 吕永龙 (404)
土地利用回归模型在大气污染时空分异研究中的应用	吴健生, 谢舞丹, 李嘉诚 (413)
中国2000~2010年生态足迹变化特征及影响因素	黄宝荣, 崔书红, 李颖明 (420)
关中地区冬季PM _{2.5} 中碳气溶胶的污染特征及来源解析	田鹏山, 曹军骥, 韩永明, 张宁宁, 张蓉, 刘随心 (427)
利用SPAMS研究南宁市冬季单颗粒气溶胶化学成分	刘慧琳, 宋红军, 陈志明, 黄炯丽, 杨俊超, 毛敬英, 李宏姣, 梁桂云, 莫招育 (434)
南京夏季市区VOCs特征及O ₃ 生成潜势的相关性分析	杨笑笑, 汤莉莉, 张运江, 母应峰, 王鸣, 陈文泰, 周宏仓, 花艳, 江蓉馨 (443)
北京城区气传花粉季节特征及与气象条件关系	孟龄, 王效科, 欧阳志云, 任玉芬, 王巧环 (452)
重庆市垃圾焚烧厂汞的分布特征与大气汞排放因子研究	段振亚, 苏海涛, 王凤阳, 张磊, 王书肖, 余斌 (459)
三峡库区腹地大气微量金属干湿沉降特征	张六一, 刘源, 乔保清, 付川, 王欢博, 黄怡民, 杨复沫 (466)
长沙近地面水汽中稳定同位素的监测与分析	谢宇龙, 章新平, 姚天次, 黄煌 (475)
青藏高原内陆典型冰川区“冰川-径流”汞传输过程	孙学军, 王康, 郭军明, 康世昌, 张国帅, 黄杰, 丛志远, 张强弓 (482)
西藏湖泊沉积物重金属元素特征及生态风险评估	郭泌汐, 刘勇勤, 张凡, 侯居峙, 张宏波 (490)
坦噶尼喀湖东北部入湖河流沉积物重金属分布特征与生态风险评价	余成, 陈爽, 张路 (499)
近百年来新疆博斯腾湖多环芳烃的组成及变化特征	沈贝贝, 吴敬禄, 赵中华, 曾海鳌, 金苗 (507)
舟山青浜岛不同环境介质中PAHs的分布特征	郑煌, 邢新丽, 顾延生, 桂福坤, 祁士华, 黄焕芳 (513)
模拟排水沟渠非点源溶质氮迁移实验研究	李强坤, 宋常吉, 胡亚伟, 彭聪, 马强, 姜正曦, 琚艺萌 (520)
中田河流域景观异质性对水体总氮浓度影响研究	王晶萍, 李兆富, 刘红玉, 王刚, 辛强 (527)
江西香溪流域干湿季交替下底泥氮释放机制及其对流域氮输出的贡献	韩宁, 郝卓, 徐亚娟, 高扬, 于贵瑞 (534)
巢湖水体氮磷营养盐时空分布特征	奚姗姗, 周春财, 刘桂建, 吴蕾, 王培华 (542)
合肥城郊典型农田溪流生态系统沉积物磷形态及释放风险分析	裴婷婷, 李如忠, 高苏蒂, 罗月颖 (548)
桑沟湾表层沉积物性质及对磷的吸附特征	朱佳美, 曹晓燕, 刘素美, 王丽莎, 杨桂朋, 葛成凤, 路敏 (558)
苏州市古城区降雨径流颗粒物粒径分布及污染物赋存形态	李淮, 吴玮, 田永静, 黄天寅 (565)
洪泽湖有毒和无毒微囊藻丰度及其与环境因子之间的相关分析	李大命, 张彤晴, 唐晟凯, 段翠兰, 杨俊虎, 穆欢, 刘小维 (573)
三峡库区消落带水体CDOM中电荷转移配合物对其紫外-可见吸收光谱的影响	江韬, 梁俭, 张慕雪, 王定勇, 魏世强, 卢松 (580)
pH对高锰酸钾氧化降解苯胺类化合物动力学的影响	王辉, 孙波, 关小红 (588)
EDTA对Pd/Fe体系还原脱氯2,4-D的影响	周红艺, 聂亚中, 陈勇, 雷双健 (595)
镍铝层状氧化物薄膜电极的制备及其除盐性能	王婷, 朱春山, 胡承志 (602)
微生物对砷的氧化还原竞争	杨婷婷, 柏耀辉, 梁金松, 霍旻, 王明星, 袁林江 (609)
处理水产养殖污水潜流湿地中的厌氧氨氧化菌群特征	曾宪磊, 刘兴国, 吴宗凡, 时旭, 陆诗敏 (615)
污水回用中主要病原菌解析及其紫外消毒效应	景明, 王磊 (622)
异养硝化-好氧反硝化菌 <i>Burkholderia</i> sp. YX02 强化连续流反应器中微生物群落结构解析	邵基伦, 曹刚, 李紫惠, 黄郑郑, 罗恺, 莫测辉 (630)
基于新一代测序技术的A ² O与BIOLAK活性污泥宏基因组比较分析	田美, 刘汉湖, 申欣 (638)
1株海洋异养硝化-好氧反硝化菌的分离鉴定及其脱氮特性	孙庆花, 于德爽, 张培玉, 林学政, 李津 (647)
纳米Ni/Fe用于去除染料生产废水二级生物处理出水中AOX和色度的研究	舒小铭, 徐灿灿, 刘锐, 赵远, 陈吕军 (655)
3BER-S工艺用于再生水深度脱氮同步去除PAEs的可行性	徐鹏程, 郝瑞霞, 张娅, 王冬月, 钟丽燕, 徐浩丹 (662)
合成时间对钛酸盐纳米材料的影响及其吸附水中铅的性能研究	范功端, 陈丽茹, 林茹晶, 林茜, 苏昭越, 林修咏 (668)
芦苇秸秆生物炭对水中菲和1,1-二氯乙烯的吸附特性	吴晴雯, 孟梁, 张志豪, 罗启仕, 杨洁 (680)
芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能	张涵瑜, 王兆炜, 高俊红, 朱俊民, 谢超然, 谢晓芸 (689)
季节性温度升高对落干期消落带土壤氮矿化影响	林俊杰, 张帅, 刘丹, 周斌, 肖晓君, 马慧燕, 于志国 (697)
增温及秸秆施用对冬小麦田土壤呼吸和酶活性的影响	陈书涛, 桑琳, 张旭, 胡正华 (703)
基于GIS的银川市不同功能区土壤重金属污染评价及分布特征	王幼奇, 白一茹, 王建军 (710)
不同产地硅藻土原位控制土壤镉污染差异效应与机制	朱健, 王平, 林艳, 雷明婧, 陈仰 (717)
紫色土对邻苯二甲酸二甲酯的淋溶吸持特征及影响因素	王强, 宋娇艳, 曾微, 王法 (726)
几种修复措施对Cd淋失及土壤剖面运移影响	刘孝利, 曾昭霞, 铁柏清, 陈求稳, 魏祥东 (734)
河北邯郸钢铁冶炼区周边麦田土和小麦籽粒的多环芳烃含量及其组分谱特征	吴迪, 汪宜龙, 刘伟健, 陈源琛, 付晓芳, 陶谢, 刘文新 (740)
湿生环境中丛枝菌根(AM)对香蒲耐Cd胁迫的影响	罗鹏程, 李航, 王曙光 (750)
溴酸盐对水生生物的急性毒性效应	王执伟, 刘冬梅, 张文娟, 崔福义 (756)
自组装哑铃状Fe ₃ O ₄ 微/纳米材料对十溴联苯的热催化降解	黄鑫辰, 宗刚, 刘烨煌, 芦会杰, 李倩倩, 李宾克, 赵彦辉, 苏贵金 (765)
盐度对准好氧矿化垃圾生物反应器渗滤液处理及N ₂ O产生的影响	李卫华, 孙英杰, 刘子梁, 马强, 杨强 (775)
污泥直接干化尾气中恶臭污染物质重要性评价: 以指标权重评分法为例	丁文杰, 陈文和, 邓明佳, 罗辉, 李琳, 刘俊新 (782)
《环境科学》征订启事(557) 《环境科学》征稿简则(594) 信息(419,442,781)	

EDTA 对 Pd/Fe 体系还原脱氯 2,4-D 的影响

周红艺, 聂亚中, 陈勇, 雷双健

(浙江工业大学环境学院, 杭州 310014)

摘要: 针对 Pd/Fe 体系对含氯有机物催化还原脱氯过程中, 零价铁易腐蚀并在颗粒表面形成钝化层, 阻碍目标污染物的进一步脱氯去除, 本研究利用乙二胺四乙酸 (EDTA) 与 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的络合作用, 消除 Pd/Fe 颗粒表面的钝化层, 使还原脱氯过程得到持续进行. 实验考察了 EDTA 的投加方式和投加量、pH、钯负载率、温度等因素对 2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 还原脱氯的影响. 结果表明: ① EDTA 浓度为 $25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、投加速率为 $20 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 苯氧乙酸 (PA) 生成率在 20 min 达到了 90.7%. 而未加 EDTA 的反应体系, 反应 210 min 后, PA 的生成率仅为 74.5%; ② EDTA 可以络合 Pd/Fe 体系在催化脱氯过程中生成的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 防止或减缓了 Pd/Fe 颗粒表面钝化层的形成, 提高了反应活性; ③ 适宜的 2,4-D 催化脱氯条件为: 浓度 $25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 溶液, 投加速率 $20 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 、初始 pH 为 4.2、钯负载率 0.050%、温度 30.0°C 、搅拌速率 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应 210 min, $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2,4-D 几乎可完全转化为 PA; ④ 2,4-D 催化脱氯的中间产物主要是 2-氯苯氧乙酸及微量的 4-氯苯氧乙酸, 最终产物为苯氧乙酸.

关键词: Pd/Fe; 脱氯; EDTA; 2,4-D; 苯氧乙酸

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)02-0595-07 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.02.026

Effects of EDTA on the Reductive Dechlorination of 2,4-D by Pd/Fe

ZHOU Hong-yi, NIE Ya-zhong, CHEN Yong, LEI Shuang-jian

(College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In Pd/Fe system, zero-valent iron (ZVI) passivation layer is easily formed on the particle surface during the catalytic reductive dechlorination of chlorinated organics, hindering further dechlorination of target contaminants. In this paper, the passivation layer on the Pd/Fe particle surfaces could be eliminated by the chelation of disodium edetate (EDTA) with Fe^{2+} , Fe^{3+} , making the reductive dechlorination continue. The experiment investigated the effects of EDTA addition manner and dosage, pH, Pd loading and temperature on dechlorination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by Pd/Fe. The conclusions can be summarized as follows: ① Phenoxyacetic acid (PA) generation ratio reached 90.7% within 20 min with EDTA concentration of $25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and flow rate of $20 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$, while it was only 74.5% after 210 min in the system without EDTA. ② The EDTA could chelate the Fe^{2+} and Fe^{3+} generated from the process of 2,4-D dechlorination by Pd/Fe, preventing or slowing down the formation of passivation layer, and accelerating the reduction efficiency. ③ The appropriate experimental parameters for 2,4-D removal were as follows: EDTA flow rate of $20 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$, c_{EDTA} of $25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Pd loading of 0.050%, $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, pH 4.2 and 30.0°C . The removal percentage of $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 2,4-D reached nearly up to 100% within 210 min under these conditions. ④ The intermediates of 2,4-D catalytic dechlorination included 2-chlorophenoxyacetic acid (2-CPA) and trace 4-chlorophenoxyacetic acid (4-CPA), and the end product was PA.

Key words: Pd/Fe; dechlorination; EDTA; 2,4-D; phenoxyacetic acid

2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-D) 是一种针对阔叶植物的有机氯除草剂^[1], 高浓度时具有内吸选择性, 可作为高效杀死阔叶草的除草剂, 有效预防和除去稻谷、小麦、玉米、甘蔗等田地里的双子叶杂草; 低浓度时可作为植物生长调节剂, 具有刺激植物生长、防止落花落蕾、增加产量的作用, 因此在林业和农业都得到了广泛的应用^[2~4]. 2,4-D 具有氯取代的芳香环结构, 在自然条件下难以生物降解, 在环境中具有持久性, 能够在土壤、环境水体、作物秸秆及果实中残留^[5], 在生物体内具有蓄积性和生物毒性, 高浓度下对人和动物具有胚胎毒性、致畸性和神经毒性^[6], 对人体健康以及环境安全具有很大的危害. 因此探究高效快速处理 2,4-D 污染物的方

法和机制成为水处理研究领域的重点.

至 20 世纪 80 年代以来发展起来的零价铁还原技术处理含氯有机物、重金属等取得了良好的效果, 但是零价铁对某些氯化物反应性较低, 而且金属表面易形成钝化层^[7], 使得零价铁体系的反应活性降低. 双金属体系法是一种较早的有效零价铁反应性能改进方法, 研究者们对钨^[8~10]、镍^[11~13]、银^[14]、铜^[15~17]等金属掺杂的零价铁体系进行了考察. 各掺杂金属中, 钨相对于其它金属更有效地提高了零价铁体系的反应活性^[18]. Pd/Fe 颗粒虽然能

收稿日期: 2015-06-06; 修订日期: 2015-09-10

作者简介: 周红艺 (1970 ~), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为环境污染防治控制化学, E-mail: zhouhy@zjut.edu.cn

够有效地促进含氯有机物的还原脱氯过程,但是其体系本身也存在一定的缺陷,随着反应进行在 Pd/Fe 颗粒表面容易形成铁钝化层^[19],使得还原脱氯的速率降低. 近年来 Wang 等^[20]用 NaBH_4 还原 Fe^{3+} 制备铁纳米颗粒^[21],在一定程度上提高了其对含氯有机物的脱氯效率,但是颗粒纳米化存在的缺陷是颗粒稳定性不高且极易团聚^[19]从而降低反应活性,为了解决这一缺陷,研究者们用稳定剂(瓜尔豆胶、CMC 和聚乙烯吡咯烷酮^[22,23]等)对纳米颗粒体系进行稳定化或者用 SiO_2 ^[24,25]等载体负载的方式进行改良,稳定化技术和负载技术提高了脱氯性能,但是处理液与颗粒分离困难,不利于 Pd/Fe 颗粒的回收和重复利用. 因此有研究者利用具有磁性的 Fe_3O_4 ^[26~28]来稳定纳米颗粒,取得良好的处理效果,并能很好地对纳米 Pd/Fe 颗粒加以回收和重复利用. 另一方面,在零价铁体系中引入 EDTA,其作为一种常见的络合剂,可络合溶液中的 Fe^{2+} 以及可能存在的 Fe^{3+} ,对颗粒表面的钝化层有很好的去除效果,能够提高零价铁的还原反应能力^[29~31],成为解决零价铁表面钝化的一种方式.

本实验考察了 EDTA 投加方式和投加浓度,并在适宜的 EDTA 存在条件下,实验确定 Pd/Fe 双金属体系还原脱氯的适宜 pH、钯负载率、温度、搅拌速率等参数,并对 EDTA 去除 Pd/Fe 双金属体系表面钝化层的机制进行了初步探讨,以期为提高零价铁反应活性及其对废水中有机氯化物还原处理之实际应用奠定基础.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

实验所用 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D, $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$, 纯度 98%) 其结构式为:

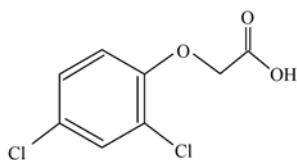


图 1 2,4-二氯苯氧乙酸的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

2-氯苯氧乙酸(2-CPA, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3$, 纯度 98%), 4-氯苯氧乙酸(4-CPA, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3$, 纯度 98%), 苯氧乙酸(PA, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, 纯度 98%) 及 2,4-D 均购自 Alfa Aesar 公司. 氯钯酸钾购自 Sigma-Aldrich 公司(K_2PdCl_6 , 纯度 99%), 高效液相色谱(HPLC)所用

甲醇为色谱纯. 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 纯度 $\geq 99.0\%$) 以及其它试剂均为分析纯. 实验过程用水均为通氮去离子水.

1.2 实验方法

1.2.1 Pd/Fe 双金属的制备

称取一定量的还原铁粉,转移至三口烧瓶中用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硫酸清洗至少两遍,再用去离子水清洗 3 遍,通氮条件下,加入配制好的 K_2PdCl_6 溶液,反应一段时间后,制备得 Pd/Fe 双金属.

1.2.2 EDTA 存在条件下 Pd/Fe 的还原脱氯

将 2,4-D 溶液加入含 Pd/Fe 的三口烧瓶中,将反应瓶置于恒温水槽中,一次性加入一定浓度的 EDTA 或开启恒流泵使络合剂 EDTA 以一定速度持续逐滴加到三口烧瓶中,开启搅拌器进行反应. 反应进行 210 min,不同时间间隔取样. 过程中持续往反应瓶中通 N_2 以维持厌氧还原环境.

实验研究 EDTA 的适宜投加浓度,并在此基础上考察 pH、钯负载率、反应温度等因素对 EDTA 改进 Pd/Fe 还原脱氯效果的影响.

1.3 分析方法

PA、2-CPA、4-CPA、2,4-D 用高效液相色谱仪(HPLC, Agilent Technologies 1100 Series)进行分析,色谱操作条件:色谱柱为 ZORBAX Eclipse XDB-C18 ($4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}, 5 \mu\text{m}$),流动相为甲醇水溶液且 $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}} = 60:40$ (甲醇经磷酸调节 pH 至 3.2),进样量为 $5 \mu\text{L}$,流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温为 30°C ,UV-Vis 检测器波长为 210 nm.

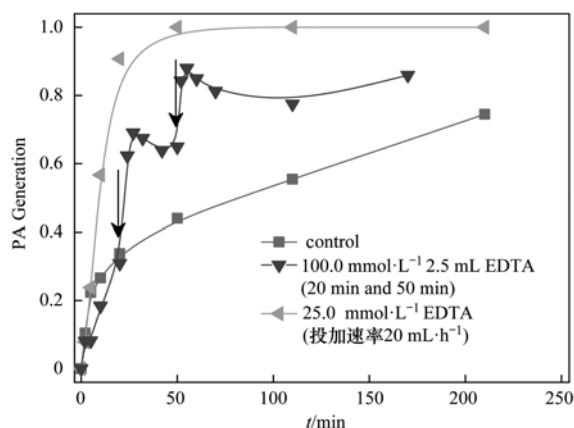
2 结果与讨论

2.1 EDTA 投加方式对 Pd/Fe 还原脱氯 2,4-D 的影响

图 2 比较了 EDTA 投加方式对 Pd/Fe 还原脱氯 2,4-D 的影响. 从中可以看出,未投加络合剂的 Pd/Fe 体系(control 曲线)对 2,4-D 的还原脱氯在反应初期速率较快,PA 生成较为迅速;反应 20 min 时 PA 生成率为 33.7%,反应 210 min 后,PA 生成率仅仅达到 74.5%. 若在反应 20 min 与 50 min 时分别加 2.5 mL ($100.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 EDTA (图 2 中箭头表示投加时间点),可以看到在每次 EDTA 加入的短时间内,PA 的生成率都迅速上升,在该条件下反应 170 min 后,PA 生成率达到了 86.0%,明显高于 control 体系. 若继续将 EDTA 投加细化,以蠕动泵控制 EDTA 投加速率(持续投加速率 $F = 20 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$,投加时间为 $0 \sim 60 \text{ min}$,投加浓度为 25.0

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, EDTA 总投加量与两次分别投加 2.5 mL 的 $100.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 总量相同), PA 的生成率上升十分迅速, 在反应 10 min 时, PA 生成率已达到 87.6%, 远远高于其它体系, 在反应 50 min 时接近 100%, 可见此时 2,4-D 几乎完全脱氯转化为 PA.

EDTA 的加入很大程度上改善和提高了 Pd/Fe 体系的脱氯效率, EDTA 的一次性投加可以去除 Pd/Fe 颗粒表面的氧化层, 增加还原脱氯的活性反应位, 使还原脱氯反应速率大大增加. 但经本课题组实验证实, 过量的 EDTA 由于与 2,4-D 的竞争吸附, 却会抑制 Pd/Fe 对 2,4-D 持续还原脱氯. 实验数据表明, 以 $20 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 速率连续投加 $25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA, 可以大大提高体系的反应活性. 控制 EDTA 的投加速率既可以络合溶液中的铁离子抑制铁表面钝化, 又可以防止过量 EDTA 对 2,4-D 持续还原脱氯的抑制作用, 大大改善 Pd/Fe 还原脱氯 2,4-D 的处理效果. 后续实验均采用在整个反应过程连续投加 EDTA 的方式进行, 投加速率及投加浓度分别为 $20 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.



$c_{\text{Fe}} = 10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_0 = 20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 30.0^\circ\text{C}$,
 $m(\text{Pd})/m(\text{Fe}) = 0.100\%$, $n = 200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{pH} = 4.2$

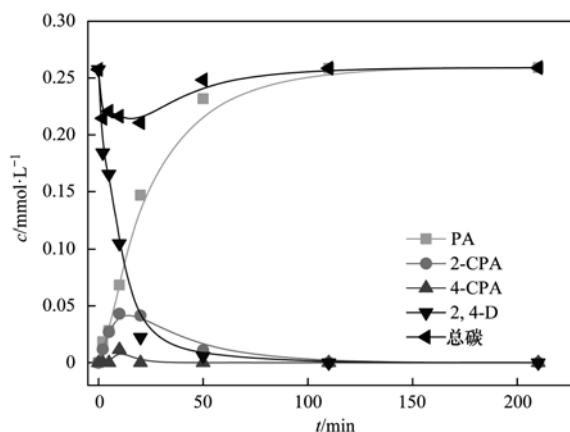
图2 EDTA 对 Pd/Fe 还原脱氯 2,4-D 的影响

Fig. 2 Effect of EDTA on reductive dechlorination of 2,4-D by Pd/Fe

2.2 EDTA 存在条件下 Pd/Fe 对 2,4-D 的还原脱氯过程

图3显示, 在 30°C 下, 以钯负载率为 0.100%、 $10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Pd/Fe 颗粒还原脱氯 $55.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 2,4-D 溶液的反应过程. 从中可以看到在反应刚开始 2,4-D 浓度就持续迅速降低, 在 110 min 时, 已完全去除; PA 的浓度在反应过程中持续快速增加, 在 110 min 时测得 PA 浓度为 $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相当于 2,4-D 的初始投加浓度. 由此可

见, 该体系的反应活性非常高, 在反应 110 min 时, $55.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2,4-D 已完全脱氯为 PA. 该体系在反应前期, 检测到少量 2-CPA 生成, 在 10 min 时达到 $0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 随后其浓度逐渐降低, 此外, 在反应过程中还可以检测到微量的 4-CPA, 可以推测 2,4-D 是主要先脱氯为 2-CPA, 再继续脱氯为 PA 的反应历程, 还有少量 2,4-D 经脱氯为 4-CPA 后继续脱氯为 PA. 根据实验结果可以推测, EDTA 存在下的 Pd/Fe 体系中, 2,4-D 还原脱氯时较有选择性地断裂其对位的 C—Cl 键, 可能是因为 $-\text{OCH}_2\text{COOH}$ 基团的空间位阻效应. 综上, 加入 EDTA 的 Pd/Fe 体系还原含氯有机物的能力大大增强, 2,4-D 脱氯中间产物主要是 2-CPA, 最终产物为 PA.



$c_{\text{Fe}} = 10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 30.0^\circ\text{C}$, $n = 200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,
 $m(\text{Pd})/m(\text{Fe}) = 0.100\%$, $\text{pH} = 4.2$,
 $c_{\text{EDTA}} = 25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $F = 20 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$

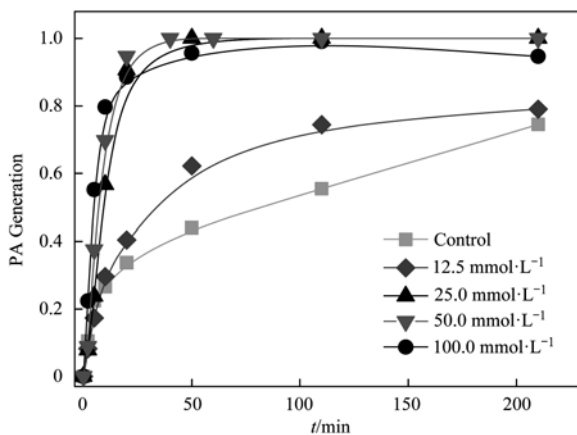
图3 Pd/Fe 还原脱氯 2,4-D 的过程

Fig. 3 Reductive dechlorination of 2,4-D by Pd/Fe particles

2.3 EDTA 投加浓度对 Pd/Fe 还原脱氯 2,4-D 的影响

图4为 EDTA 投加浓度对 2,4-D 脱氯的影响, 实验中 EDTA 的投加浓度分别为 0.0、12.5、25.0、50.0、100.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 未加 EDTA 的 Pd/Fe 体系 (control 曲线) 还原脱氯 2,4-D 时的 PA 生成率曲线显示, 在反应初期 PA 的生成速率较快, 10 min 后生成速率变缓, 反应 210 min 时 PA 的生成率仅为 74.5%. 与投加 EDTA 体系类似, 2,4-D 的主要脱氯中间产物也是 2-CPA; 当 EDTA 投加浓度为 $12.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 体系 210 min 的 PA 生成率为 79.1%, 明显优于未加 EDTA 体系. 当 EDTA 投加浓度增加到 $25.0 \sim 100.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 各体系反应 20 min 时的 PA 生成率都接近了 90%, 远远超过了 EDTA 投加量为 $12.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 体系反应 210 min 时的 PA 生成

率. EDTA 投加浓度为 $25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $50.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的体系在反应 20 ~ 210 min 之间测得的 PA 生成率高于 EDTA 投加浓度为 $100.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的体系,说明过多的 EDTA 会加速铁的腐蚀,产生更多的氢气,而氢气在钯/铁双金属表面与 2,4-D 竞争吸附,阻碍脱氯反应,反而使得脱氯速率减缓,因此以投加浓度为 $50.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时体系处理效果最好. PA 的生成率在反应初期随着 EDTA 投加浓度的增加而上升,是因为 EDTA 的加入快速络合了铁水腐蚀生成的铁离子,防止铁钝化层的形成,甚至剥除颗粒表面的已有氧化层,大大提高了还原脱氯的速率. 但反应一段时间后,颗粒表面钝化层已被剥除,此时加入较高浓度的 EDTA 会与 2,4-D 存在竞争吸附,阻碍 2,4-D 吸附到颗粒表面发生脱氯反应. 而且高浓度的 EDTA 还会加速对颗粒表面钯催化剂的络合剥除,阻碍催化反应的进行,因此 EDTA 投加浓度不宜太高. 考虑到物料投加的经济性,后续实验选择 $25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为 EDTA 投加浓度.



$c_{\text{Fe}} = 10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_0 = 20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 30.0^\circ\text{C}$,
 $n = 200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $m(\text{Pd})/m(\text{Fe}) = 0.100\%$
 $\text{pH} = 4.2$, $F = 20 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$

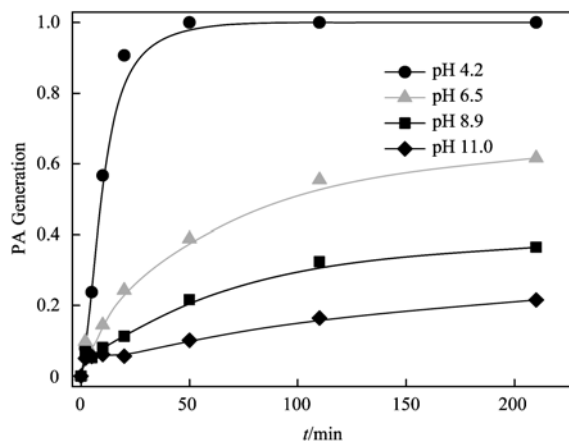
图4 EDTA 投加浓度对 Pd/Fe 还原脱氯 2,4-D 的影响

Fig. 4 Effect of EDTA concentration on reductive dechlorination of 2,4-D by Pd/Fe

2.4 初始 pH 对 2,4-D 还原脱氯的影响

实验中调节反应液初始 pH 分别为 4.2、6.5、8.9、11.0,考察 pH 对 EDTA 改进的 Pd/Fe 体系去除 2,4-D 的影响,结果如图 5 所示. 初始 pH 为 4.2 体系还原脱氯效果较好,反应 50 min PA 生成率已达 100.0%; 随着初始 pH 升高,还原脱氯效率降低,在初始 pH 值为 6.5 的体系其反应 210 min PA 生成率为 61.6%; 若初始 pH 值升高到 8.9 时,210 min 的 PA 的生成率继续下降,仅为 36.5%,当初始

pH 值为 11.0 时,210 min 后 PA 的生成率更低,仅 21.6%. 从以上数据可以看出初始 pH 对该体系的影响显著. 体系 pH 较高时,会明显降低铁和水腐蚀生成 H_2 速率,从而抑制 Pd/Fe 颗粒对 2,4-D 的还原脱氯.



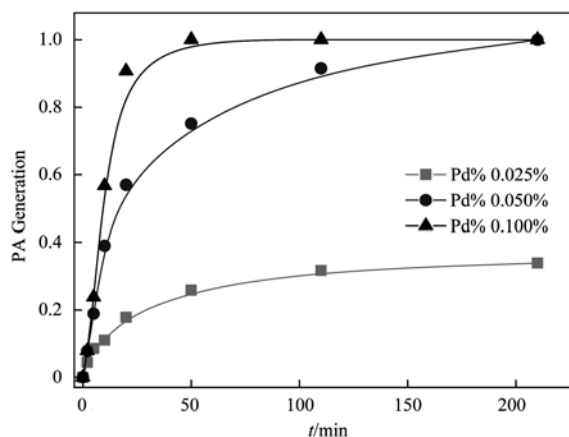
$c_{\text{Fe}} = 10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_0 = 20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 30.0^\circ\text{C}$,
 $n = 200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $m(\text{Pd})/m(\text{Fe}) = 0.100\%$,
 $F = 20 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$, $c_{\text{EDTA}} = 25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图5 初始 pH 对 Pd/Fe 还原脱氯 2,4-D 的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on reductive dechlorination of 2,4-D by Pd/Fe

2.5 钯负载率对 2,4-D 还原脱氯的影响

钯负载率对 EDTA 改进的 Pd/Fe 体系去除 2,4-D 的影响见图 6. 结果显示钯负载率是影响该体系去除 2,4-D 的一个重要因素. 随着钯负载率从 0.025%、0.050% 增加到 0.100%, PA 的生成率也



$c_{\text{Fe}} = 10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_0 = 20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 30.0^\circ\text{C}$,
 $n = 200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{pH} = 4.2$, $F = 20 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$,
 $c_{\text{EDTA}} = 25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

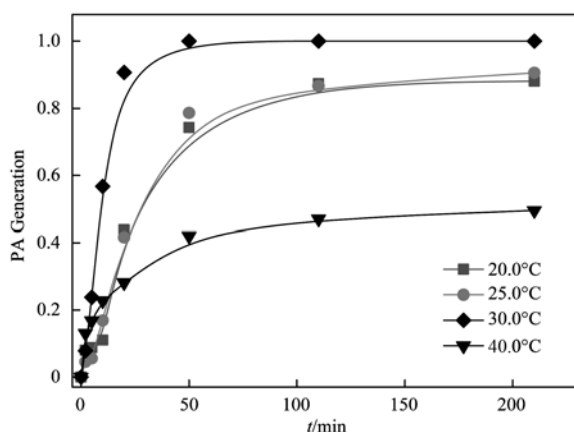
图6 钯负载率对 Pd/Fe 还原脱氯 2,4-D 的影响

Fig. 6 Effect of Pd loading on reductive dechlorination of 2,4-D by Pd/Fe

升高. 钯负载率为 0.025% 时, $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2,4-D 还原脱氯 210 min, PA 生成率为 33.9%; 当钯负载率提高到 0.050% 时, 反应 210 min 已完成对相同浓度 2,4-D 的完全转化; 钯负载率为 0.100% 时, 对 2,4-D 完全转化的时间缩减为 50 min. 这是由于钯在体系中作为高还原电位的金属可对零价铁体系产生腐蚀诱导效应, 更是一种良好的加氢催化剂, 能吸附铁腐蚀产生的 H_2 , 大大促进有机氯化物的还原脱氯. 钯负载率为 0.050% 时, 对 2,4-D 的还原脱氯已达到比较理想的效果, 考虑到成本, 钯负载率以 0.050% 为宜.

2.6 温度对 2,4-D 还原脱氯的影响

图 7 揭示了反应温度对 EDTA 改进的 Pd/Fe 体系去除 2,4-D 的影响. 从中可以看出反应温度分别为 20.0℃、25.0℃ 时, 2,4-D 还原脱氯过程中的 PA 生成率相差较小, 反应 210 min 后, PA 生成率分别为 88.1% 和 90.5%; 当反应温度为 30.0℃ 时, 可以看到 2,4-D 还原脱氯效率明显提高, 反应 50 min 时测得的 PA 生成率已显示为 100.0%; 当反应温度升高到 40.0℃, 反应 2 min 时, PA 生成率较其它温度体系都高, 但随后的反应速率明显低于其它温度体系, 50 min 时的 PA 生成率为 42.0%, 远远小于 20.0、25.0、30.0℃ 这 3 个体系的 74.2%、78.6% 及 100.0%. 温度的影响可概括为对 2,4-D 分子的扩散、分子平均动能以及颗粒对 2,4-D 的吸附等各方面的综合影响. 总的来说, 体系在反应温度为 20.0 ~ 30.0℃ 之间都有较高的反应活性, 尤其在反



$c_{\text{Fe}} = 10.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_0 = 20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $m(\text{Pd})/m(\text{Fe}) = 0.100\%$,
 $n = 200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{pH} = 4.2$, $F = 20 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$,
 $c_{\text{EDTA}} = 25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 7 温度对 Pd/Fe 还原脱氯 2,4-D 的影响

Fig. 7 Effect of temperature on reductive dechlorination of 2,4-D by Pd/Fe

应温度 30.0℃ 时活性最高. 而温度过高, 却可能极大地限制了水腐蚀生成的 H_2 在颗粒表面的停留, 抑制了体系的反应活性.

3 络合剂 EDTA 对 Pd/Fe 还原脱氯 2,4-D 的机制分析

图 8(a) 的 2,4-D 脱氯过程中, $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀产生 H_2 , 如式(1)~(3)所示. 生成的 H_2 在催化剂 Pd 作用下, 生成高反应性的新生态 $[\text{H}]$ [式(4)], $[\text{H}]$ 攻击 2,4-D 取代苯环上的氯, 形成脱氯产物 PA 和氯离子 [式(5)].

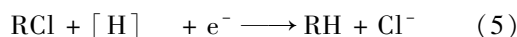
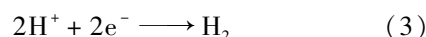
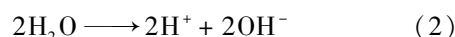
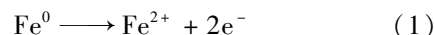


图 8(b) 零价铁表面形成钝化层, 一方面 $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀进而催化产生新生态 $[\text{H}]$ 的过程受到影响; 另一方面 2,4-D 由于受到钝化层的阻碍很难到达铁表面的活性反应位, 从而使得还原脱氯速率减慢.

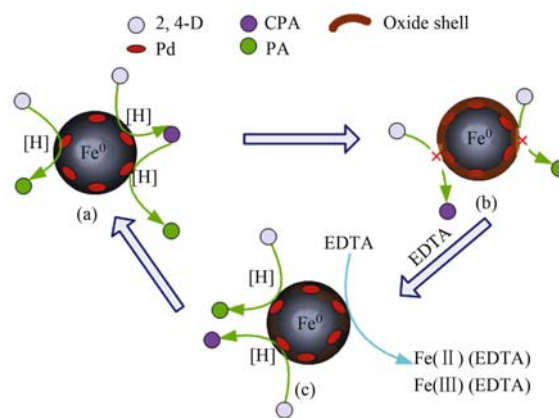


图 8 络合剂 EDTA 对 Pd/Fe 还原脱氯 2,4-D 的改进机制

Fig. 8 Improvement mechanism of EDTA on the reductive dechlorination of 2,4-D by Pd/Fe

图 8(c) 向零价铁体系中加入 EDTA 后, 一方面 EDTA 可以络合溶液中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 从而阻止钝化层的形成. 另一方面, 根据沉淀溶解平衡和配位平衡原理, 在本实验的反应体系中 (中性偏酸性条件, OH^- 浓度较低. EDTA 浓度 $25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 生成 EDTA 铁络合物所需的亚铁离子 (铁离子) 浓度比生成氢氧化亚铁 (氢氧化铁) 所需的小, 亚铁离子 (铁离子) 更容易形成 EDTA 络合物, 因此随着络合物的形成, 溶液中亚铁离子 (铁离子) 浓度因络合反

应而降低,氢氧化亚铁(氢氧化铁)的生成反应逆向进行,Pd/Fe 颗粒表面形成的钝化层逐渐消除^[29,30],零价铁表面活性反应位暴露出来,使得脱氯反应可以继续进行的。

4 结 论

(1)无 EDTA 体系与加入 EDTA 的 Pd/Fe 体系相比,反应 210 min 后,PA 的生成率可由 74.5% 提高到 100.0%; EDTA 可以络合溶液中的 Fe^{2+} 以及可能存在的 Fe^{3+} ,防止或者减弱颗粒表面钝化层的形成,从而加速了脱氯反应的进行。

(2) EDTA 连续滴加的 Pd/Fe 反应体系中,2,4-D 还原脱氯的中间产物主要是 2-CPA,最终产物是 PA。

(3) EDTA 连续滴加的 Pd/Fe 反应体系对 2,4-D 还原脱氯的主要影响因素有: EDTA 投加浓度、初始 pH、钯负载率、反应温度。综合考虑反应效率及经济效益,适宜的 2,4-D 还原脱氯条件为: EDTA 投加速率 $20 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$, EDTA 浓度 $25.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始 pH 为 4.2、钯负载率 0.050%、温度 30.0°C 、搅拌速率 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。反应 210 min, $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 2,4-D 几乎可完全脱氯。

参考文献:

- [1] Badellino C, Rodrigues C A, Bertazzoli R, *et al.* Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: Study for the degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137**(2): 856-864.
- [2] 韩嘉莱. 农药概论[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1995. 205-206.
- [3] 刘蕊, 李德红, 李玲. 2, 4-二氯苯氧乙酸的研究进展[J]. *生命科学研究*, 2004, **8**(4): 71-75.
- [4] 苏少泉. 除草剂概论[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 1-67.
- [5] 唐洪元, 石鑫, 冯文煦. 除草剂[M]. 北京: 科学出版社, 1993. 84-125.
- [6] Pochettino A A, Bongiovanni B, Duffard R O, *et al.* Oxidative stress in ventral prostate, ovary, and breast by 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in pre- and postnatal exposed rats [J]. *Environmental Toxicology*, 2013, **28**(1): 1-10.
- [7] Clark II C J, Rao P S C, Annable M D. Degradation of perchloroethylene in cosolvent solutions by zero-valent iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, **96**(1): 65-78.
- [8] Xu J, Tan L S, Baig S A, *et al.* Dechlorination of 2, 4-dichlorophenol by nanoscale magnetic Pd/Fe particles: Effects of pH, temperature, common dissolved ions and humic acid [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **231**: 26-35.
- [9] 周红艺, 汪大翠, 周明华, 等. 金属铁还原脱氯处理有机氯化物的研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2001, **2**(3): 14-20.
- [10] 徐新华, 金剑, 卫建军, 等. 纳米 Pd/Fe 双金属对 2,4-二氯酚的脱氯机理及动力学[J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(4): 561-567.
- [11] Chun C L, Baer D R, Matson D W, *et al.* Characterization and reactivity of iron nanoparticles prepared with added Cu, Pd, and Ni [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(13): 5079-5085.
- [12] Xu X H, Wo J J, Zhang J H, *et al.* Catalytic dechlorination of *p*-NCB in water by nanoscale Ni/Fe [J]. *Desalination*, 2009, **242**(1-3): 346-354.
- [13] Zhang Z, Shen Q H, Cissoko N, *et al.* Catalytic dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Pd/Fe bimetallic nanoparticles in the presence of humic acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **182**(1-3): 252-258.
- [14] Luo S, Yang S G, Wang X D, *et al.* Reductive degradation of tetrabromobisphenol A over iron-silver bimetallic nanoparticles under ultrasound radiation [J]. *Chemosphere*, 2011, **79**(6): 672-678.
- [15] Zhu N R, Luan H W, Yuan S H, *et al.* Effective dechlorination of HCB by nanoscale Cu/Fe particles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**(1-3): 1101-1105.
- [16] 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.
- [17] 陶宏林, 单爱琴, 李海花, 等. Cu/Fe 双金属去除四氯化碳的研究[J]. *安徽农业科学*, 2011, **39**(17): 10377-10379.
- [18] Mufikian R, Fernando Q, Korte N. A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydrocarbons in water [J]. *Water Research*, 1995, **29**(10): 2434-2439.
- [19] Phenrat T, Saleh N, Sirk K, *et al.* Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(1): 284-290.
- [20] Wang C B, Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(7): 2154-2156.
- [21] Wei J J, Xu X H, Liu Y, *et al.* Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over nanoscale Pd/Fe: reaction pathway and some experimental parameters [J]. *Water Research*, 2006, **40**(2): 348-354.
- [22] Tiraferri A, Chen K L, Sethi R, *et al.* Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **324**(1-2): 71-79.
- [23] Sakulchaicharoen N, O'Carroll D M, Herrera J E. Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale FePd particles [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, **118**(3-4): 117-127.
- [24] Li Y C, Jin Z H, Li T L, *et al.* A novel and simple method to

- synthesize SiO_2 -coated Fe nanocomposites with enhanced Cr (VI) removal under various experimental conditions [J]. Desalination, 2012, **288**: 118-125.
- [25] Li Y C, Jin Z H, Li T L, *et al.* One-step synthesis and characterization of core-shell $\text{Fe}@\text{SiO}_2$ nanocomposite for Cr(VI) reduction[J]. Science of the Total Environment, 2012, **421-422**: 260-266.
- [26] 周红艺, 梁思, 曾思思, 等. Fe_3O_4 稳定化纳米 Pd/Fe 对水中 2,4-D 的催化还原脱氯研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4311-4318.
- [27] Xu J, Tang J, Xu X H, *et al.* Enhanced dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Pd/Fe- Fe_3O_4 nanocomposites [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **244-245**: 628-636.
- [28] Lv X S, Hu Y J, Tang J, *et al.* Effects of co-existing ions and natural organic matter on removal of chromium (VI) from aqueous solution by nanoscale zero valent iron (nZVI)- Fe_3O_4 nanocomposites[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **218**: 55-64.
- [29] Noubactep C. Characterizing the effects of shaking intensity on the kinetics of metallic iron dissolution in EDTA[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **170**(2-3): 1149-1155.
- [30] Noubactep C. Characterizing the reactivity of metallic iron in $\text{Fe}^0/\text{EDTA}/\text{H}_2\text{O}$ systems with column experiments [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **162**(2): 656-661.
- [31] Singh K P, Singh A K, Gupta S. Optimization of nitrate reduction by EDTA catalyzed zero-valent bimetallic nanoparticles in aqueous medium[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, **19**(9): 3914-3924.

CONTENTS

Editor's comment	(403)
Risk Assessment and Risk Management of Chemicals in China	WANG Tie-yu, ZHOU Yun-qiao, LI Qi-feng, <i>et al.</i> (404)
Application of Land-use Regression Models in Spatial-temporal Differentiation of Air Pollution	WU Jian-sheng, XIE Wu-dan, LI Jia-cheng (413)
Ecological Footprint Evolution Characteristics and Its Influencing Factors in China from 2000 to 2010	HUANG Bao-rong, CUI Shu-hong, LI Ying-ming (420)
Pollution Characteristics and Sources of Carbonaceous Aerosol in PM _{2.5} During Winter in Guanzhong Area	TIAN Peng-shan, CAO Jun-ji, HAN Yong-ming, <i>et al.</i> (427)
Chemical Composition of the Single Particle Aerosol in Winter in Nanning Using SPAMS	LIU Hui-lin, SONG Hong-jun, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> (434)
Correlation Analysis Between Characteristics of VOCs and Ozone Formation Potential in Summer in Nanjing Urban District	YANG Xiao-xiao, TANG Li-li, ZHANG Yun-jiang, <i>et al.</i> (443)
Seasonal Dynamics of Airborne Pollens and Its Relationship with Meteorological Factors in Beijing Urban Area	MENG Ling, WANG Xiao-ke, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (452)
Mercury Distribution Characteristics and Atmospheric Mercury Emission Factors of Typical Waste Incineration Plants in Chongqing	DUAN Zhen-ya, SU Hai-tao, WANG Feng-yang, <i>et al.</i> (459)
Characteristics of Atmospheric Dry and Wet Deposition of Trace Metals in the Hinterland of the Three Gorges Reservoir, China	ZHANG Liu-yi, LIU Yuan, QIAO Bao-qing, <i>et al.</i> (466)
Monitoring and Analysis of Stable Isotopes of the Near Surface Water Vapor in Changsha	XIE Yu-long, ZHANG Xin-ping, YAO Tian-ci, <i>et al.</i> (475)
Mercury Transport from Glacier to Runoff in Typical Inland Glacial Area in the Tibetan Plateau	SUN Xue-jun, WANG Kang, GUO Jun-ming, <i>et al.</i> (482)
Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Core Sediments from Lakes of Tibet	GUO Bi-xi, LIU Yong-qin, ZHANG Fan, <i>et al.</i> (490)
Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Inflow Rivers to Northeastern Lake Tanganyika	YU Cheng, CHEN Shuang, ZHANG Lu (499)
Over One Hundred Year Sediment Record of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Lake Bosten, Xinjiang	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, ZHAO Zhong-hua, <i>et al.</i> (507)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media from Qinghai Island, Zhoushan, China	ZHENG Huang, XING Xin-li, GU Yan-sheng, <i>et al.</i> (513)
Transformation of Non-point Source Soluble Nitrogen in Simulated Drainage Ditch	LI Qiang-kun, SONG Chang-ji, HU Ya-wei, <i>et al.</i> (520)
Influence of Landscape Heterogeneity on Total Nitrogen Concentration in Zhongtian River Watershed	WANG Jing-ping, LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, <i>et al.</i> (527)
Nitrogen Release from Sediment Under Dry and Rainy Season Alternation and Its Contribution to N Export from Xiangxi Watershed in Jiangxi Province	HAN Ning, HAO Zhuo, XU Ya-juan, <i>et al.</i> (534)
Spatial and Temporal Distributions of Nitrogen and Phosphate in the Chaohu Lake	XI Shan-shan, ZHOU Chun-cai, LIU Gui-jian, <i>et al.</i> (542)
Phosphorus Fractions and Release Risk in Surface Sediments of an Agricultural Headwater Stream System in Hefei Suburban, China	PEI Ting-ting, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> (548)
Surface Property and Sorption Characteristics of Phosphorus onto Surface Sediments in Sanggou Bay	ZHU Jia-mei, CAO Xiao-yan, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (558)
Particle Size Distribution and Pollutant Speciation Analyses of Stormwater Runoff in the Ancient Town of Suzhou	LI Huai, WU Wei, TIAN Yong-jing, <i>et al.</i> (565)
Abundance of Toxic and Non-toxic <i>Microcystis</i> sp. in Lake Hongze and Its Correlation with Environmental Factors	LI Da-ming, ZHANG Tong-qing, TANG Sheng-kai, <i>et al.</i> (573)
Effect of Charge-Transfer Complex on Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Property of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Waters of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas	JIANG Tao, LIANG Jian, ZHANG Mu-xue, <i>et al.</i> (580)
Influence of pH on Kinetics of Anilines Oxidation by Permanganate	WANG Hui, SUN Bo, GUAN Xiao-hong (588)
Effects of EDTA on the Reductive Dechlorination of 2,4-D by Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, NIE Ya-zhong, CHEN Yong, <i>et al.</i> (595)
Preparation of NiAl-MMO Films Electrode and Its Capacitive Deionization Property	WANG Ting, ZHU Chun-shan, HU Cheng-zhi (602)
Competitive Microbial Oxidation and Reduction of Arsenic	YANG Ting-ting, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (609)
Community Characteristics of ANAMMOX Bacteria in Subsurface Flow Constructed Wetland (SSFCW) for Processing of Aquaculture Waster Water	ZENG Xian-lei, LIU Xing-guo, WU Zong-fan, <i>et al.</i> (615)
Analysis of Pathogenic Bacteria in Reclaimed Water and Impact of UV Disinfection on the Removal of Pathogenic Bacteria	JING Ming, WANG Lei (622)
Analysis of the Microbial Community Structure in Continuous Flow Reactor Enhanced by Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacterium <i>Burkholderia</i> sp. YX02	SHAO Ji-lun, CAO Gang, LI Zi-hui, <i>et al.</i> (630)
Comparative Metagenomics of BIOLAK and A ² O Activated Sludge Based on Next-generation Sequencing Technology	TIAN Mei, LIU Han-hu, SHEN Xin (638)
Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain Isolated from Marine Environment	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (647)
Removal of AOX and Chroma in Biologically Treated Effluent of Chemical Dyestuff Wastewater with Nanoscale Ni/Fe	SHU Xiao-ming, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (655)
Feasibility of 3BER-S Process for the Deep Denitrification in Synch with the Removal of PAEs from Reclaimed Water	XU Peng-cheng, HAO Rui-xia, ZHANG Ya, <i>et al.</i> (662)
Influence of Reaction Time on Titanate Nanomaterials and Its Adsorption Capability for Lead in Aqueous Solutions	FAN Gong-duan, CHEN Li-ru, LIN Ru-jing, <i>et al.</i> (668)
Sorption Characteristics of Phenanthrene and 1,1-Dichloroethene onto Reed Straw Biochar in Aquatic Solutions	WU Qing-wen, MENG Liang, ZHANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (680)
Adsorption Characteristics of Norfloxacin by Biochars Derived from Reed Straw and Municipal Sludge	ZHANG Han-yu, WANG Zhao-wei, GAO Jun-hong, <i>et al.</i> (689)
Effect of Seasonal Temperature Increasing on Nitrogen Mineralization in Soil of the Water Level Fluctuating Zone of Three Gorge Tributary During the Dry Period	LIN Jun-jie, ZHANG Shuai, LIU Dan, <i>et al.</i> (697)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Respiration and Enzyme Activity in a Winter Wheat Cropland	CHEN Shu-tao, SANG Lin, ZHANG Xu, <i>et al.</i> (703)
Distribution of Urban Soil Heavy Metal and Pollution Evaluation in Different Functional Zones of Yinchuan City	WANG You-qi, BAI Yi-ru, WANG Jian-yu (710)
Differential Effect and Mechanism of <i>in situ</i> Immobilization of Cadmium Contamination in Soil Using Diatomite Produced from Different Areas	ZHU Jian, WANG Ping, LIN Yan, <i>et al.</i> (717)
Characteristics of Adsorption Leaching and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate in Purple Soil	WANG Qiang, SONG Jiao-yan, ZENG Wei, <i>et al.</i> (726)
Cd Runoff Load and Soil Profile Movement After Implementation of Some Typical Contaminated Agricultural Soil Remediation Strategies	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (734)
Concentrations and Component Profiles PAHs in Surface Soils and Wheat Grains from the Cornfields Close to the Steel Smelting Industry in Handan, Hebei Province	WU Di, WANG Yi-long, LIU Wei-jian, <i>et al.</i> (740)
Effect of Arbuscular Mycorrhiza (AM) on Tolerance of Cattail to Cd Stress in Aquatic Environment	LUO Peng-cheng, LI Hang, WANG Shu-guang (750)
Acute Toxic Effects of Bromate on Aquatic Organisms	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (756)
Development of Self-assembled Dumbbell-like Fe ₃ O ₄ Micro/nanomaterial for Application in Thermocatalytic Degradation of Polybrominated Biphenyls	HUANG Xin-chen, ZONG Gang, LIU Ye-xuan, <i>et al.</i> (765)
Impact of Salinity on Leachate Treatment and N ₂ O Releases from Semi-aerobic Aged-refuse Bioreactor	LI Wei-hua, SUN Ying-jie, LIU Zi-liang, <i>et al.</i> (775)
Evaluating the Significance of Odor Gas Released During the Directly Drying Process of Sludge: Based on the Multi-index Integrated Assessment Method	DING Wen-jie, CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, <i>et al.</i> (782)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年2月15日 第37卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 2 Feb. 15, 2016

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