

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第9期

Vol.35 No.9

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长江三角洲地区霾判别方法的对比分析	刘晓慧,朱彬,高晋徽,张恩红,王红磊,陈焯鑫,王姝 (3239)
1980~2012年江苏省城市霾日的时空分布及成因分析	刘端阳,魏建苏,严文莲,吕军,孙燕 (3247)
瓦里关大气二氧化碳和甲烷时间变化特征	刘鹏,张国庆,王剑琼,吴昊,李宝鑫,王宁章 (3256)
上海城区PM _{2.5} 中有机碳和元素碳变化特征及来源分析	张懿华,王东方,赵倩彪,崔虎雄,李娟,段玉森,伏晴艳 (3263)
亚青会期间南京市气溶胶中OC和EC的粒径分布	王红磊,朱彬,安俊琳,段卿,邹嘉南,沈利娟 (3271)
无锡市冬季典型天气PM _{2.5} 中碳组分的污染特征	云龙,陆钊,张天舒,伍德侠,盛世杰,陆亦怀,刘建国 (3280)
高炉炼铁工艺细颗粒物PM _{2.5} 排放特性分析	范真真,赵亚丽,赵浩宁,梁兴印,孙静雯,王保贵,王亚军 (3287)
重庆市北碚城区大气中VOCs组成特征研究	祁心,郝庆菊,吉东生,张军科,刘子锐,胡波,王跃思,江长胜 (3293)
双组分VOCs的催化氧化及动力学分析	卜龙利,杨力,孙剑宇,梁欣欣,虎雪姣,孟海龙 (3302)
汽车排放超细微粒子浓度及粒径谱特征的实验研究	陆叶强,陈秋方,孙在,蔡志良,杨文俊 (3309)
疏勒河上游地表水化学离子特征及其控制因素	周嘉欣,丁永建,曾国雄,吴锦奎,秦甲 (3315)
河流库区沉积物-水界面营养盐及气态氮的释放过程和通量	陈朱虹,陈能汪,吴殷琪,莫琼利,周兴鹏,鲁婷,田蕴 (3325)
大辽河感潮段及其近海河口重金属空间分布及污染评价	张雷,秦延文,马迎群,赵艳民,时瑶 (3336)
雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价	柏建坤,李潮流,康世昌,陈鹏飞,王建力 (3346)
北京奥林匹克公园地表颗粒物粒度特征分析	李海燕,石安邦,瞿杨晨,岳靖冰 (3352)
黄河表层沉积物中类二噁英多氯联苯水平分布	李光耀,金军,何畅,王英,马召辉,李明园 (3358)
合肥城郊典型源头溪流不同渠道形态的氮磷滞留特征	李如忠,杨继伟,钱靖,董玉红,唐文坤 (3365)
基于水资源调度的平原河网区城市河道氮迁移转化研究	刘波,盛明,朱强,杨霜,檀炳超,范冉,南旭军,何茂阳,王国祥 (3373)
杭州湾潮滩湿地植物不同分解过程及其磷素动态	邵学新,梁新强,吴明,叶小齐,蒋科毅 (3381)
基于数据同化的太湖叶绿素多模型协同反演	李渊,李云梅,吕恒,朱利,吴传庆,杜成功,王帅 (3389)
天然日光辐照下两江交汇处溶解性有机质(DOM)光漂白过程:以涪江-嘉陵江为例	高洁,江韬,闫金龙,魏世强,王定勇,卢松,李璐璐 (3397)
利用紫外-可见吸收光谱估算三峡库区消落带水体、土壤和沉积物溶解性有机质(DOM)浓度	李璐璐,江韬,卢松,闫金龙,高洁,魏世强,王定勇,郭念,赵铮 (3408)
Cu ₂ O-Ag-AgBr/MA可见光催化剂的制备及其降解2-氯苯酚的研究	王冉,周雪峰,胡学香,胡春 (3417)
不同粒径零价铁活化过硫酸钠氧化降解酸性橙7的影响及动力学研究	李欢旋,王金泉,马邕文,黄明智,王艳,陈杨梅 (3422)
还原脱氯-生物联合降解2,4-二氯苯氧乙酸	周红艺,曾思思,梁思,韩鉴 (3430)
多介质土壤滤层系统(MSL)与潜流式人工湿地技术处理海水养殖废水的效能比较	宋颖,黄玉婷,葛川,张浩,陈昕,张志剑,罗安程 (3436)
不同碳源在污水处理过程中的变化规律研究	金鹏康,常晋,王先宝,刘柯君,王晓昌 (3443)
气升装置对厌氧氨氧化反应器脱氮效能的影响	李祥,张大林,黄勇,陈宗炬,袁怡 (3449)
微波及其组合工艺强化污泥厌氧消化研究	刘吉宝,倪晓棠,魏源送,佟娟,王亚伟 (3455)
“热水解-高温厌氧消化”工艺处理高含固率剩余污泥的中试研究	吴静,王广启,曹知平,李中华,胡玉瑛,王凯军,左剑恶 (3461)
温度对ABR-MBR复合工艺处理生活污水的影响及其微生物群落分析	吴鹏,陆爽君,徐乐中,刘捷,沈耀良 (3466)
污水处理厂尾水细菌群落结构分析	徐爱玲,任杰,宋志文,吴等等,夏岩 (3473)
沼液养殖钝顶螺旋藻的中试研究	国青青,刘锐,罗金飞,王根荣,陈吕军,刘笑 (3480)
内源呼吸过程溶解性代谢产物的光谱特性分析	李志华,张芹,白旭丽,刘毅 (3487)
基于呼吸图谱的自养菌与异养菌内源呼吸过程分析	李志华,白旭丽,张芹,刘毅,贺春博 (3492)
S-异丙甲草胺与镉对斜生栅藻光合作用的影响	陈彩东,胡晓娜,章小强,刘惠君 (3498)
影响浑太河流域鱼类群落结构的不同尺度环境因子分析	李艳利,李艳粉,徐宗学 (3504)
河口区新建河道轮虫群落演替及与水环境的关系	马文华,张玮,顾琬雯,张瑞雷,王丽卿 (3513)
Fontibacter sp. SgZ-2厌氧腐殖质/Fe(III)还原特性及电子传递机制研究	马晨,杨贵芹,陆琴,周顺桂 (3522)
基于UNMIX模型的夹皮沟金矿区土壤重金属源解析	艾建超,王宁,杨净 (3530)
石河子市土壤环境磁学特征及空间分布研究	杨涵,熊黑钢,陈学刚 (3537)
不同施磷量(KH ₂ PO ₄)作用对Cu、Zn在红壤中的迁移转化	郭亮,李忠武,黄斌,王艳,张艳 (3546)
硫素对水稻吸收砷的生物有效性及其在土壤中形态影响	杨世杰,唐冰培,王代长,饶伟,张亚楠,王丹,朱云集 (3553)
硫对土壤中硒形态变化及油菜硒吸收的影响	刘新伟,段碧辉,夏全杰,矫威,郭再华,胡承孝,赵竹青 (3564)
再生水灌溉对土壤化学性质及可培养微生物的影响	龚雪,王继华,关键飞,杨雪辰,陈黛慈 (3572)
西南喀斯特山区寿竹林地土壤微生物量与酶活性在不同坡位和剖面层次的分布特征	秦华军,何丙辉,赵旋池,李源,毛文韬,曾清平 (3580)
黔中喀斯特石漠化区不同土壤类型对常见植物叶片δ ¹³ C值的影响	杜雪莲,王世杰,罗绪强 (3587)
碳底物含量对厌氧条件下水稻土N ₂ 、N ₂ O、NO、CO ₂ 和CH ₄ 排放的影响	陈诺,廖婷婷,王睿,郑循华,胡荣桂,Klaus Butterbach-Bahl (3595)
北京市典型绿化灌木阻滞吸附PM _{2.5} 能力研究	梁丹,王彬,王云琦,张会兰,杨松楠,李昂 (3605)
污泥焚烧过程中氯化物对Cd迁移行为的影响	刘敬勇,卓钟旭,孙水裕,罗光前,李晓明,谢武明,王玉洁,杨佐毅,赵素莹 (3612)
京津冀区域生产和消费CO ₂ 排放的时空特点分析	汪浩,陈操操,潘涛,刘春兰,陈龙,孙莉 (3619)
水泥工业大气污染物排放控制水平确立研究	任春,江梅,邹兰,李晓倩,魏玉霞,赵国华,张国宁 (3632)
《环境科学》征稿简则 (3279) 《环境科学》征订启事 (3545) 信息 (3364,3486,3552,3563)	

不同粒径零价铁活化过硫酸钠氧化降解酸性橙7的影响及动力学研究

李欢旋¹, 万金泉^{1,3*}, 马邕文^{1,3}, 黄明智², 王艳¹, 陈杨梅⁴

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 中山大学水资源与环境系, 广州 510275; 3. 华南理工大学纸浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640; 4. 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

摘要: 以偶氮染料酸性橙7(AO7)为目标污染物, 研究了不同粒径零价铁(包括1 mm-ZVI、150 μm -ZVI、50 nm-ZVI)对活化过硫酸钠(PS)氧化降解AO7的影响, 并探讨了这3种不同粒径的零价铁活化体系中AO7的降解动力学及中间产物。结果表明, 3种粒径零价铁均可以高效活化PS氧化降解AO7, 反应90 min后, 1 mm-ZVI、150 μm -ZVI和50 nm-ZVI活化体系对AO7的去除率分别为43%、97%和100%。AO7动力学方程拟合结果表明, 1 mm-ZVI和150 μm -ZVI活化PS降解AO7是一级反应, 50 nm-ZVI活化体系中AO7的降解是二级反应, 这3种粒径零价铁活化PS降解AO7的速率常数大小顺序为50 nm-ZVI > 150 μm -ZVI > 1 mm-ZVI。反应过程中1 mm-ZVI反应后主要生成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和少量 Fe_3O_4 , 150 μm -ZVI表面的腐蚀产物主要是 Fe_3O_4 , 而50 nm-ZVI的主要氧化物为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。GC/MS检测出AO7降解中间产物有2-萘酚、邻甲酚、3-甲基-4-乙基苯酚、邻苯二甲酰亚胺、邻苯二甲酸等, AO7溶液吸收光谱的变化特征及GC/MS检测结果表明3种粒径零价铁活化PS氧化降解AO7的途径可能存在差异。

关键词: 过硫酸钠(PS); 零价铁(ZVI); 酸性橙7(AO7); 粒径; 降解动力学; 中间产物

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)09-3422-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.09.024

Effects of Particle Size of Zero-Valent Iron on the Reactivity of Activating Persulfate and Kinetics for the Degradation of Acid Orange 7

LI Huan-xuan¹, WAN Jin-quan^{1,3}, MA Yong-wen^{1,3}, HUANG Ming-zhi², WANG Yan¹, Chen Yang-mei⁴

(1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Department of Water Resources and Environment, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 3. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 4. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: This research described the heterogeneous reactions of persulfate with different particle sizes of zero-valent iron (including 1 mm-ZVI, 150 μm -ZVI, 50 nm-ZVI) for degradation of acid orange 7 (AO7), and studied the kinetics and intermediate products of AO7 under these systems. The results demonstrated that these three types of ZVI were efficient in promoting the degradation of AO7, the degradation efficiencies of AO7 were 43%, 97%, and 100% within 90 min respectively, in the 1 mm-ZVI, 150 μm -ZVI and 50 nm-ZVI systems, respectively. With the results of kinetic fitting models, the pseudo first-order kinetics exhibited better fitting results in the 1 mm-ZVI, 150 μm -ZVI systems, while the second-order kinetics exhibited better fitting results in the 50 nm-ZVI system. And the different ZVI types exhibited difference on the AO7 degradation rate constant, which ranged as 50 nm-ZVI > 150 μm -ZVI > 1 mm-ZVI. The iron corrosion products coating on the ZVI after reaction were composed of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and some Fe_3O_4 in the 1 mm-ZVI system while that consisted of Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, FeOOH respectively, in the 150 μm -ZVI and 50 nm-ZVI systems. Which were identified by scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive spectrometer (EDS) and Raman spectroscopy. Some intermediate products, including 2-naphthalenol, 2-methylphenol, 4-ethyl-3-methyl-phenol, isindole-1,3-dione and phthalic acid *et al.* were identified by GC/MS measurement. Both UV-vis absorbance spectra and GC/MS determination indicated that there was difference in degradation paths of AO7 between the three systems.

Key words: persulfate; zero-valent iron; acid orange 7; particle size; degradation kinetics; intermediate products

基于硫酸自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化技术是近年发展起来的氧化去除难降解有机污染物的新技术。该技术中的硫酸根自由基对难降解的有机污染物具有降解快速、无选择性、氧化彻底等特点。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以通过高温热解、光催化、过渡金属等方式活化分解过硫酸盐产生^[1-3]。实验研究表明,

Co(II) 和 Ag(I) 对过硫酸盐具有较好的催化效果,然而 Co(II) 对环境的危害性及 Ag(I) 高昂的

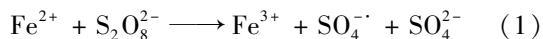
收稿日期: 2014-01-17; 修订日期: 2014-04-23

基金项目: 广东省战略新兴产业项目(2012A032300015)

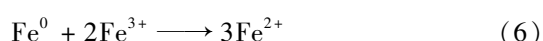
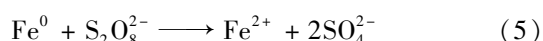
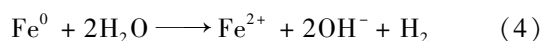
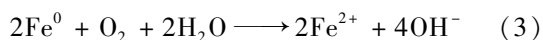
作者简介: 李欢旋(1988~),女,博士,主要研究方向为水污染控制与给水净化, E-mail: huanxuanli2013@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: ppjqwan@scut.edu.cn

价格限制了它们的广泛应用^[4]. 价格低廉,活化效率高,环境友好的过渡金属离子 $\text{Fe}(\text{II})$ 是过硫酸盐催化剂的最佳选择[反应式(1)],但是 $\text{Fe}(\text{II})$ 在活化过硫酸盐体系中也存在着局限性,包括副反应多、氧化剂利用率低及反应需在 $\text{pH} < 3$ 条件下进行、反应结束后会形成大量铁泥等^[5].



于是不少研究者通过连续投加亚铁离子(Fe^{2+})、加入硫代硫酸钠和络合剂(EDTA、EDDS、草酸等)等方法来控制溶液中 Fe^{2+} 浓度,减少副反应的发生,提高 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的利用率^[6,7]. 络合剂的加入虽然在一定程度上可以控制 Fe^{2+} 的浓度,减少铁泥,但是诸如EDTA、EDDS等具络合剂本身就是一种难生物降解的有机污染物,因此,这些体系在反应结束后因络合剂的存在而形成的二次污染限制了其在实际工业废水中的应用. 然而使用零价铁(ZVI)作为催化剂不仅可以在一定程度上克服以上的不足,而且还避免了其他不必要阴离子的加入,高效降解污染物的有效 pH 值得到拓宽,并且可以通过多种渠道产生 Fe^{2+} ,包括厌氧条件和有氧条件以及ZVI表面的氧化反应均可以产生具有催化过硫酸盐能力的 Fe^{2+} [反应式(2)~(6)]^[8,9].



近年来,ZVI催化活化过硫酸盐的研究引起了不少研究者的兴趣. Kusic等^[9]对 Fe^{2+} 和ZVI活化过硫酸盐降解模型偶氮染料废水进行了研究,响应面分析方法发现在最佳工艺条件下,ZVI体系对染料废水的矿化率更优. Zhao等^[4]通过 Fe^0 活化过硫酸盐氧化降解4-氯酚的结果表明, Fe^0 在水溶液中作为缓慢释放 Fe^{2+} 的来源,对提高4-氯酚的降解具有重大的意义,而且该体系在 pH 为中性条件下也可以高效降解污染物. 台湾中兴大学的Liang等^[10]对ZVI活化过硫酸盐降解三氯乙烯的研究结果进一步表明, Fe^0 催化活化过硫酸盐能够有效降低 Fe^{2+} 释放速率,并且该氧化过程能够快速、高效地降解三氯乙烯. 这些关于ZVI活化过硫酸盐的研究主要是考察ZVI、氧化剂用量及 pH 等的作用,关于ZVI粒径大小对其催化活化过硫酸盐的影响问题目前未见报道. 本研究以难生物降解且具有毒性和潜在致

癌性的偶氮染料酸性橙 7(AO7)为目标污染物^[11],探讨不同粒径的ZVI,包括1 mm粒径的铁粒(1 mm-ZVI)、150 μm 粒径的铁粉(150 μm -ZVI)和粒径为50 nm的纳米铁粉(50 nm-ZVI)对其催化活化过硫酸钠(PS)降解偶氮染料AO7的影响,同时考察了AO7在不同粒径ZVI活化PS氧化降解体系中的降解动力学和中间产物.

1 材料与方法

1.1 主要试剂

偶氮染料AO7,日本东京化成工业株式会社;过硫酸钠,天津市科密欧化学试剂有限公司;1 mm粒径,150 μm 粒径和50 nm粒径的ZVI,阿拉丁试剂(上海)有限公司;经氮吸附法测定得到该3种ZVI的比表面积分别为0.071 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (1 mm ZVI),0.389 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (150 μm ZVI)和28.637 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (50 nm ZVI). 实验过程所有药品均为分析纯.

1.2 实验方法

以偶氮染料AO7的去除率作为评定ZVI催化活化PS性能的依据,具体实验步骤如下:取50 mL浓度为0.4 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的AO7溶液于250 mL锥形瓶中,加入50 mL浓度为4 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的PS溶液使得PS:AO7为10:1,最后加入一定量的ZVI并将锥形瓶置于已提前将温度设定为25 $^{\circ}\text{C}$,振荡转速约为150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的恒温振荡培养箱(ZHWY-2012C)反应. 所有实验中AO7和PS的浓度均控制为0.2 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和2 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,零价铁浓度为0.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,未调 pH (初始 pH 为3.8 $\pm$ 0.1).

1.3 分析方法

AO7的浓度使用紫外可见分光光度计(UV2301II)测量,特征吸收峰在波长486 nm处,而剩余的PS浓度则采用碘化钾分光光度法测定^[12], Fe^{2+} 的浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定^[13]. 用扫描电镜(SEM-EDS, Quanta 200, 荷兰FEI)和拉曼光谱对反应前后不同粒径ZVI进行表征.

GC/MS分析采用Agilent 7890A型(U. S. A)气相色谱仪,色谱柱为DB-5毛细管柱(30 m $\times$ 320 $\mu\text{m} \times$ 0.5 μm),质谱采用EI电离源(70 eV),离子源温度为230 $^{\circ}\text{C}$,载气(He)流量为1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量为1 μL ,进样口温度为250 $^{\circ}\text{C}$,采用不分流模式. 程序升温:40 $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min,再以12 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升至100 $^{\circ}\text{C}$,然后以5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升至200 $^{\circ}\text{C}$,最后以20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至270 $^{\circ}\text{C}$ 保持5 min.

2 结果与分析

2.1 不同粒径 ZVI 对活化过硫酸钠降解 AO7 的影响

过去几十年的大量研究表明,零价铁所参与的化学反应中,零价铁粒径大小与化学反应有着密切的联系^[14,15]. 零价铁粒径对其活化 PS 氧化降解 AO7 的影响如图 1 所示, AO7 在只有氧化剂 PS 的条件下几乎没有去除,说明在室温下 PS 具有较高的稳定性,不容易分解产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$. 然而从图 1 中可以发现在只有 ZVI 单独处理 AO7 废水的情况下,3 种不同粒径的 ZVI 表现出完全不同的性能. 反应 120 min 后 1 mm-ZVI 对 AO7 几乎没有去除效果,而 150 μm -ZVI 对 AO7 的去除率也只有 10% 左右,但是 50 nm-ZVI 通过还原作用对 AO7 的去除率达到 55% 左右,这说明粒径越小、比表面积越大的 ZVI 对偶氮染料 AO7 的还原脱色能力越强. 同时由图 1 可以发现 3 种粒径 ZVI 对活化 PS 氧化降解 AO7 也具有不同的性能,在 PS 和 ZVI 同时存在情况下,反应 90 min 后 1 mm-ZVI、150 μm -ZVI 和 50 nm-ZVI 活化 PS 降解 AO7 分别为 43%、97%、100% 左右的去除率. 而且可以发现在 50 nm-ZVI/PS 体系中 AO7 的去除非常迅速,在反应开始 20 min 后就超过了 96%. 这说明粒径越小的 ZVI 对 PS 的活化能力越高,反应速度越快,可见 3 种粒径 ZVI 活化 PS 降解 AO7 的活性大小为 50 nm-ZVI > 150 μm -ZVI > 1 mm-ZVI. 主要是由于随着零价铁粒子直径的减小,其表面原子数占总原子数的比例增加,零价铁的表面能和表面能也迅速增大,进而可以提高零价铁颗粒对 PS 的催化反应活性使得处理效率显著提高.

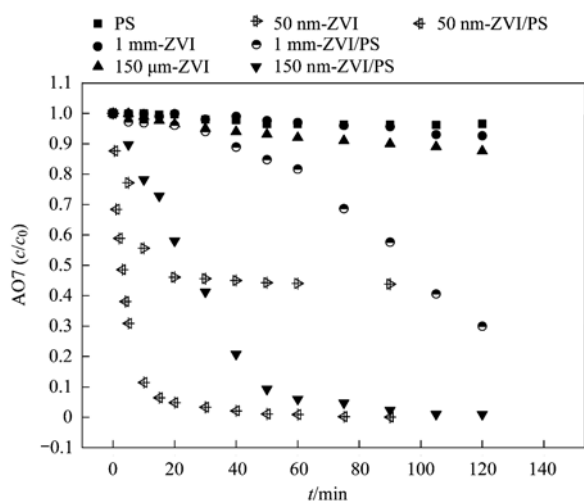
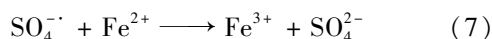


图 1 不同粒径零价铁活化过硫酸钠降解 AO7 的影响

Fig. 1 Influence of the particle size of ZVI on the reactivity of activated persulfate for degradation of AO7

2.2 体系中亚铁离子和过硫酸钠的变化

在零价铁催化活化 PS 降解 AO7 的体系中, Fe^{2+} 是催化 PS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的有效铁离子, 因此溶液中 Fe^{2+} 浓度大小是影响 AO7 降解效率的重要因素. 图 2 为不同粒径 ZVI 活化 PS 降解 AO7 的体系中 Fe^{2+} 和 PS 浓度变化. 从中可以看出, 1 mm-ZVI/PS/AO7 体系中, Fe^{2+} 的溶出速率是相当缓慢的, 而且整个反应过程中该体系的 Fe^{2+} 浓度是不断增加的, 这与该体系下 PS 的分解结果一致, 该体系中 PS 的分解是持续进行的, 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解 AO7 的速度也是相对缓慢的. 相对于 1 mm-ZVI/PS/AO7 体系中 Fe^{2+} 的溶出速率, 150 μm -ZVI/PS/AO7 体系中 Fe^{2+} 的溶出速率比较快, 但是其浓度在达到 16.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后开始下降, 这是由于部分 Fe^{2+} 被产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化为 Fe^{3+} , 见反应式(7)^[6].



此外, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的形成也是导致 Fe^{2+} 浓度下降的一个重要原因, 可见在 50 nm-ZVI/PS/AO7 体系中 Fe^{2+} 的浓度在反应开始 20 min 后急剧下降也是归因于铁离子的沉淀作用. 因为该体系下的 pH 值也在这个时候由 pH 值为 3.0 开始急剧上升到 pH 值为 4.5, 这必然会导致铁离子的沉淀, 研究表明, 当溶液中 pH 值大于 4 时 Fe^{3+} 就会开始沉淀. 由于纳米零价铁具有较大的比表面积和较强的还原活性, 因此在 50 nm-ZVI/PS/AO7 体系中 Fe^{2+} 的溶出速率非常快, 反应开始 20 min 时该体系中 Fe^{2+} 的浓度就达到 152 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 高浓度的 Fe^{2+} 浓度使得溶液中的 PS 浓度急剧下降, 反应 10 min 左右就消耗完全(见图 2).

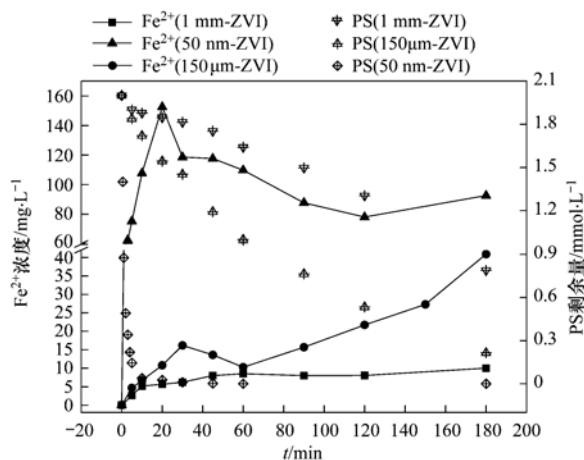


图 2 反应过程中 Fe^{2+} 和 PS 的浓度变化

Fig. 2 Iron leaching and persulfate decomposition during reaction time

2.3 不同粒径零价铁活化过硫酸钠降解 AO7 的反应动力学

由前面的结果可知,零价铁粒径大小对活化 PS 降解 AO7 产生重要的影响,因此为了准确分析不同粒径 ZVI 活化 PS 降解 AO7 的反应动力学,分别采用一级反应和二级反应对 AO7 降解进行拟合,见方程式(8)和(9).

ln(c_t/c_0) = -k_obs1 t (8)

1/c_t = 1/c_0 + k_obs2 t (9)

式中,c_0 为 AO7 的初始浓度,c_t 为反应 t 时间后 AO7 的浓度,k_obs1 为拟合所得一级反应动力学常数(单位为 min^{-1}),k_obs2 为拟合所得二级反应动力学常数[单位为 L·(mg·min)^{-1}]. 图 3(a) 为 AO7 降解的一级反应拟合结果,发现 3 种粒径 ZVI 活化 PS 降解 AO7 表现为一级反应的相关系数都比较高,而且 1

mm-ZVI 活化体系中 AO7 的降解表现出 2 个阶段的反应. 第一阶段的降解较为缓慢,其反应速率常数为 0.0017 min^{-1},第二阶段的反应速率常数为 0.014 min^{-1},这主要是因为 1 mm-ZVI 的比表面积较小,Fe^{2+} 的释放速率比较慢,因此第一阶段的反应主要是发生在零价铁表面的非均相反应. 而第二阶段随着溶液中的 Fe^{2+} 浓度不断提高,主要是发生在溶液中的均相反应,因此其反应速率要比非均相反应要快得多. 图 3(b) 为 AO7 降解的二级反应的拟合结果,由相关系数(R^2)的数值可以明显发现除了 50 nm-ZVI 活化体系中 AO7 的降解拟合较好外,其余 2 种粒径体系的拟合度都很低,说明 1 mm-ZVI 和 150 μm-ZVI 活化过硫酸钠降解 AO7 的动力学曲线符合一级反应动力学方程. 而 50 nm-ZVI 活化体系中 AO7 的降解拟合回归系数 R^2 为 0.975 高于一级反应拟合系数 0.920,因此该体系中 AO7 的降解是二级反应.

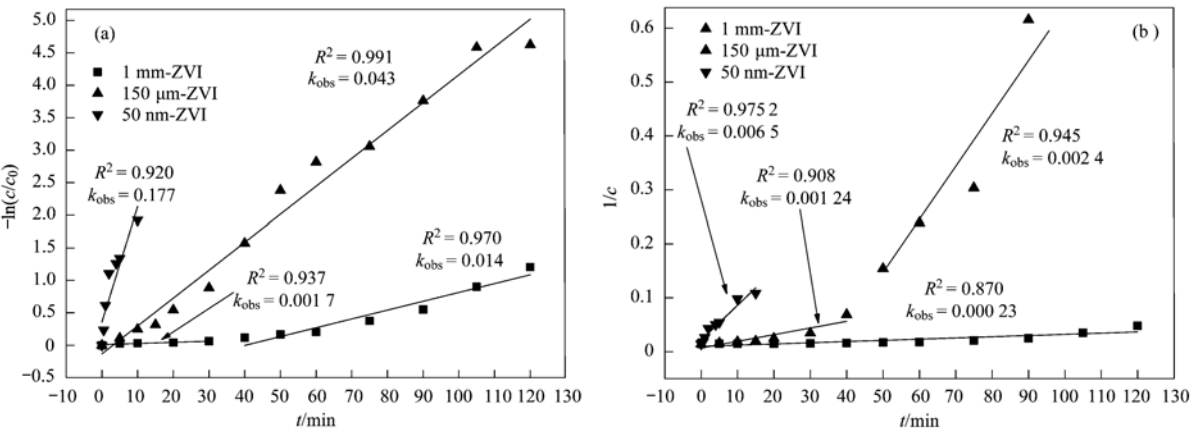


图 3 AO7 的降解动力学拟合
Fig. 3 Kinetic fittings for AO7 degradation

表 1 为 3 种不同粒径零价铁活化过硫酸钠降解 AO7 的动力学方程拟合结果,结果表明 1 mm-ZVI 和 150 μm-ZVI 活化过硫酸钠降解 AO7 是一级反应,而 50 nm-ZVI 活化体系中 AO7 的降解是二级反

应. 此外 2 种动力学拟合结果均表明 3 种粒径零价铁活化过硫酸钠降解 AO7 的速率常数大小为 50 nm-ZVI > 150 μm-ZVI > 1 mm-ZVI,这与 3 种体系中 AO7 的去除效果是一致的.

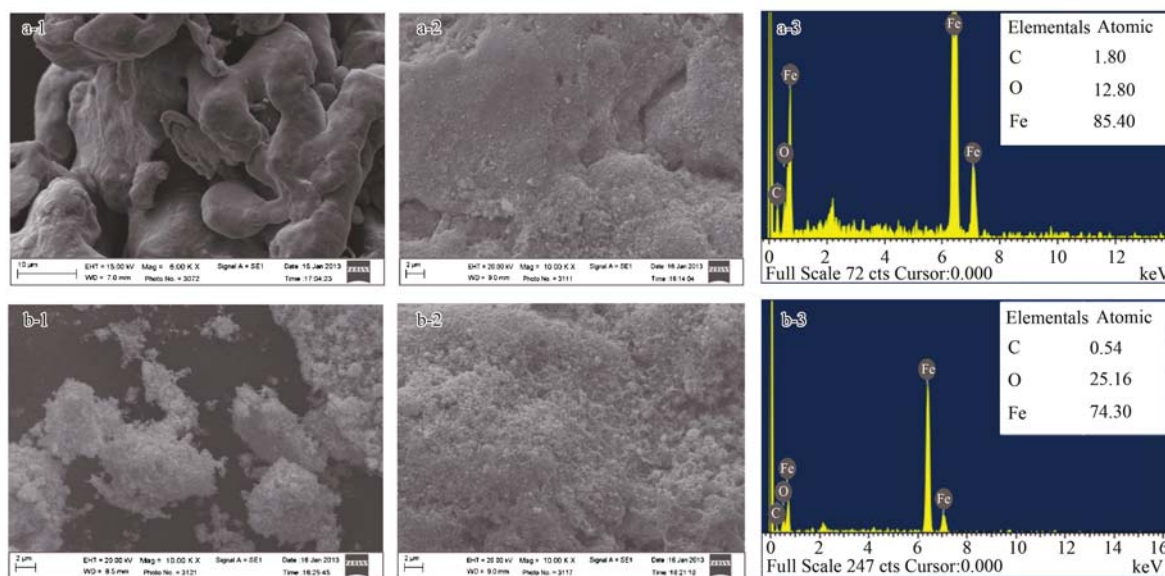
表 1 不同粒径零价铁活化过硫酸钠降解 AO7 的动力学方程拟合
Table 1 Effects of the particle size of ZVI on the kinetics of oxidation AO7

粒径	一级反应动力学拟合			二级反应动力学拟合			拟合结果
	线性方程	k_obs1	R^2	线性方程	k_obs2	R^2	
1 mm-ZVI	-ln(c/c_0) = 0.0017 t + 0.0099 -ln(c/c_0) = 0.014 t - 0.0054	0.0017 0.014	0.937 0.970	1/c = 0.009 + 0.00023 t	0.00023	0.87	一级反应
150 μm-ZVI	-ln(c/c_0) = 0.043 t - 0.133	0.043	0.991	1/c = 1.006 + 0.00124 t 1/c = 0.91 + 0.0024 t	0.00124 0.0024	0.908 0.945	一级反应
50 nm-ZVI	-ln(c/c_0) = 0.177 t - 0.357	0.177	0.920	1/c = 1.02 + 0.0065 t	0.0065	0.975	二级反应

2.4 不同粒径零价铁的反应产物

为了观察反应前后 ZVI 表面的变化情况,对反应前后的 150 μm -ZVI 和 50 nm-ZVI 进行了扫描电镜 (SEM) 和拉曼光谱 (Raman spectroscopy) 表征. 图 4 显示的是扫描电镜图片,是 150 μm -ZVI 和 50 nm-ZVI 活化体系中反应 2 h 后 ZVI 表面微观形貌变化的观察结果. 可以发现,随着反应的进行 150 μm -ZVI 从不规则的凹凸不平的光滑表面[图 4(a-1)]逐渐变得粗糙[图 4(a-2)],并且表面出现了雪花状结晶类氧化物质. 而 50 nm-ZVI 反应前因其特殊的比表面特性而使其容易发生团聚,蓬松的纳米铁发生团聚后形成棉花

状[图 4(b-1)],经过 PS 的氧化后其团聚现象更为严重,其表面也是形成雪花状的氧化物,不过这种物质比 150 μm -ZVI 表面的要多得多,说明纳米铁更容易发生腐蚀[图 4(b-2)]. 根据该物质的形态推测为 FeOOH ^[16],在有氧条件下,铁的腐蚀氧化产物中 FeOOH 是一种常见的铁腐蚀产物,而且 EDS 峰谱中均出现了 O 的峰谱,这表明 ZVI 表面氧化物的存在. 此外,可以明显发现 50 nm-ZVI 表面元素分析中 O 的含量[图 4(c-2)]比 150 μm -ZVI 的 O 的含量[图 4(c-1)]要大得多,进一步表明纳米零价铁比普通零价铁更容易被氧化腐蚀释放出铁离子.



a-1 为反应前 150 μm -ZVI 的 SEM 图, a-2 为反应后 150 μm -ZVI 的 SEM 图, a-3 为反应后 150 μm -ZVI 的 EDS 图, b-1 为反应前 50 nm-ZVI 的 SEM 图, b-2 为反应后 50 nm-ZVI 的 SEM 图, b-3 为反应后 50 nm-ZVI 的 EDS 图

图 4 反应前后零价铁表面的 SEM 和 EDS 图

Fig. 4 SEM-EDS images of the ZVI surface from different systems

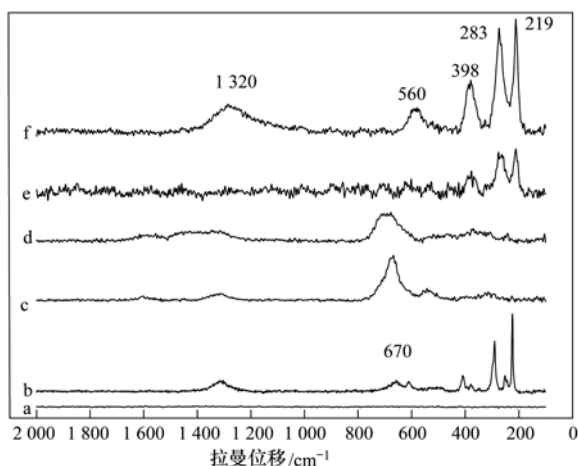
同时从反应前后 ZVI 腐蚀产物的拉曼光谱中可以发现, 150 μm -ZVI 参与 PS 氧化反应后其表面氧化物的主要特征峰出现在 670 cm^{-1} 处 (图 5c、5d), 研究表明这是来源于 Fe_3O_4 的特征峰^[17,18], 说明 150 μm -ZVI 表面的腐蚀产物主要是 Fe_3O_4 . 50 nm-ZVI 反应后生成的主要氧化物为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$, 因为图 5e、5f 中出现在 219 cm^{-1} 、283 cm^{-1} 、1 320 cm^{-1} 的特征峰都是归因于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的存在, 而处于 398 cm^{-1} 、560 cm^{-1} 的峰是 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征峰^[19]. 而由图 5b 可知, 1 mm-ZVI 反应后的主要产物为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 同时也有少量的 Fe_3O_4 .

2.5 AO7 降解产物的分析

2.5.1 光谱变化分析 AO7 降解产物

为了揭示 AO7 特征官能团在不同粒径 ZVI 活

化 PS 体系中的降解情况, 考察了 3 种体系下 AO7 溶液的吸收光谱变化情况, 如图 6 所示. 从 AO7 溶液的吸收光谱可以看出, AO7 在可见光区域有 2 个特征吸收峰, 分别在 486 nm 和 430 nm, 代表了 AO7 的发色基团, 它们是由染料分子在溶液中的两种不同存在状态引起的. 而在紫外光区域处于 228 nm 和 310 nm 的特征吸收峰分别代表的是 AO7 的苯环结构和萘环结构^[20,21]. 随着降解时间的延长, 处于 486 nm 和 430 nm 的 AO7 特征吸收峰的强度不断下降, 表明 AO7 的发色基团被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化破坏, 同时代表苯环 (228 nm) 和萘环 (310 nm) 的特征吸收峰的强度也是随着反应时间的延长不断降低的, 尤其是在 150 μm -ZVI 活化体系中降解过程非常迅速, 在 1 h 内基本消失. 然而在 50 nm-ZVI 活化体系中[图 6



a. 150 μm -ZVI; b. 1 mm-ZVI/PS/AO7;
c. 150 μm -ZVI/PS; d. 150 μm -ZVI/PS/AO7;
e. 50 nm-ZVI/PS; f. 50 nm-ZVI/PS/AO7

图 5 不同粒径零价铁反应前后的拉曼光谱图

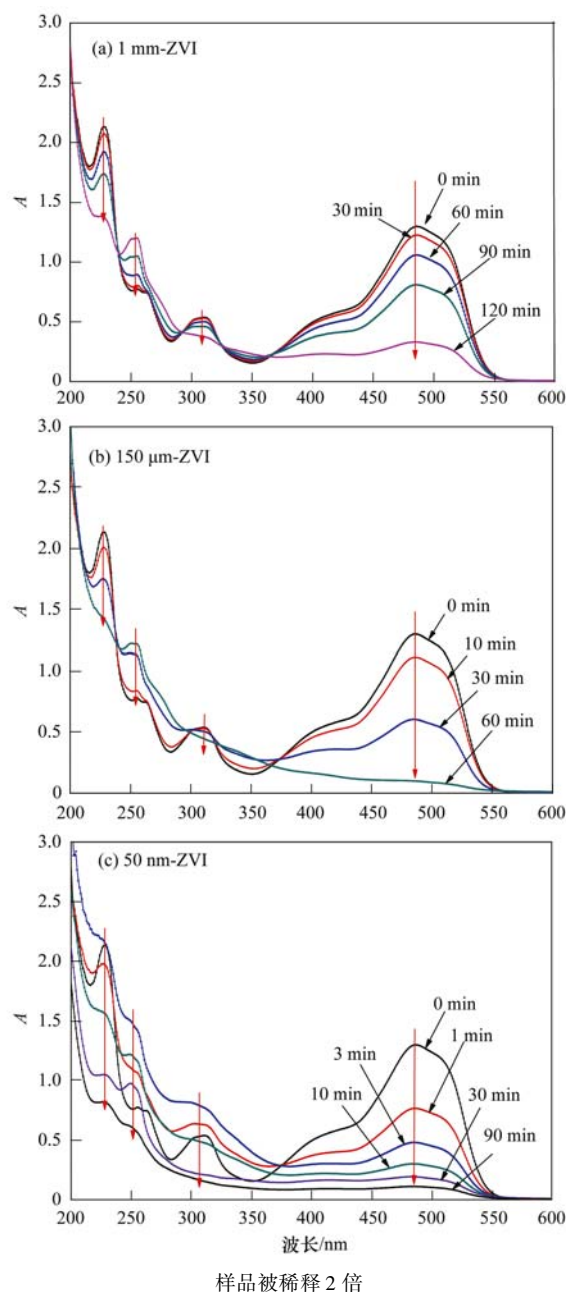
Fig. 5 Raman spectroscopy of pure oxides and ZVI obtained from different reaction conditions

(c)], 苯环和萘环的特征吸收峰刚开始的降解速度是非常迅速的,但是在反应 10 min 后这些特征峰的强度几乎没有变化,这可能是由于溶液中 PS 浓度已经消耗完毕[如图 2(b)]. 这说明 50 nm-ZVI 活化体系中虽然 AO7 脱色效果较好,但是其含苯环和萘环的中间产物并没有完全被去除,这主要是因为该体系中过量的 Fe^{2+} 和这些中间产物竞争 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 使得 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对目标污染物的降解效率下降,因此维持氧化铁体系中 Fe^{2+} 的适当浓度是非常重要的. 而且从 50 nm-ZVI 活化体系中苯环和萘环的吸收峰强度可知苯环结构比萘环结构更难降解,因为反应 90 min 后 310 nm 处的萘环吸收峰已消失,而 228 nm 处的苯环结构还没完全降解.

同时从图 6 中可以明显地发现,随着反应时间的延长这 3 种零价铁活化体系中均出现了 251 nm 处新的特征吸收峰,这表明随着显色基团的破坏,形成了在 251 nm 处有较强吸收的中间产物. AO7 溶液吸收光谱的变化差异可能是由于不同粒径 ZVI 活化 PS 降解 AO7 的途径不一样引起的.

2.5.2 GC/MS 分析 AO7 中间产物

GC/MS 测定了不同粒径零价铁活化 PS 降解 AO7 的中间产物,降解过程检测到的主要中间产物按照其保留时间的先后顺序列在了表 2 中,包括 2-萘酚、邻甲酚、3-甲基-4-乙基苯酚、2,4-二羟基-苯脲酸甲酯、邻苯二甲酸等. 其中中间产物 2-萘酚和 N-甲基萘胺被认为是 AO7 降解的初级阶段的产物,



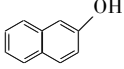
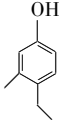
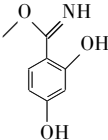
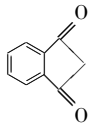
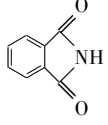
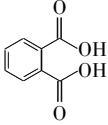
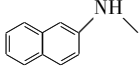
样品被稀释 2 倍

图 6 反应过程中 AO7 溶液吸收光谱的变化

Fig. 6 UV-vis spectral changes of AO7 in solutions as a function of time

可能是因为 AO7 分子发色基团偶氮键断裂形成. 由表 2 可以发现这 2 种产物在 3 种不同粒径零价铁活化 PS 降解 AO7 的体系中均被检测出,并且在 1 mm-ZVI/PS 体系中仅检测出这 2 种中间产物,说明 1 mm-ZVI 活化体系对 AO7 降解氧化为无害小分子有机物的能力较差,这与其对 PS 活化速率较低相对应. 相反地,其他 2 种粒径的零价铁活化体系中被检出的中间产物较多,而且分子量也相对较小,说明这 2 种零价铁活化体系对 AO7 的矿化率较高. 然而由表 2 可以明显发现 150 μm -ZVI 活化体系中被检

表 2 GC/MS 测得的主要中间产物
Table 2 Main intermediate products detected by GC-MS technology

序号	化合物	保留时间 /min	定性离子	结构式	检出体系		
					1 mm-ZVI	150 μm-ZVI	50 nm-ZVI
A	2-萘酚	21.388	144,115		✓	✓	✓
B	邻甲酚	21.924	108,80			✓	
C	3-甲基-4-乙基苯酚	22.358	121,136			✓	
D	2,4-二羟基-苯肼酸甲酯	26.410	136,108			✓	✓
E	1,3-二茚酮	29.774	146,104,90,50			✓	
F	邻苯二甲酰亚胺	32.491	147,104				✓
G	邻苯二甲酸	33.792	148,104,76			✓	✓
H	N-甲基萘胺	36.335	157,128		✓	✓	✓

测出的中间产物比 50 nm-ZVI 活化体系要多,可能是由于 50 nm-ZVI 活化体系的氧化反应速率较快,使得一些中间产物被快速矿化为 CO₂ 和 H₂O 而无法检出,也可能是由于这 2 种体系对 AO7 的降解途径不一样.

3 结论

(1)3 种粒径零价铁对活化过硫酸钠降解 AO7 均具有较好的效果,随着氧化反应进行到 90 min 时 1 mm-ZVI、150 μm-ZVI 和 50 nm-ZVI 活化过硫酸钠降解 AO7 分别达到 43%、97% 和 100% 左右的去除率,50 nm-ZVI 对过硫酸钠活化效率最高.

(2)由 SEM-EDS 和拉曼光谱表征结果可知,氧化反应后腐蚀的零价铁表面有氧化物生成,其中 1 mm-ZVI 反应后的主要产物为 α-Fe₂O₃ 和少量的

Fe₃O₄. 150 μm-ZVI 表面的腐蚀产物主要是 Fe₃O₄, 而 50 nm-ZVI 反应后生成的主要氧化物为 α-Fe₂O₃ 和 α-FeOOH.

(3)AO7 动力学方程拟合结果表明,1 mm-ZVI 和 150 μm-ZVI 活化过硫酸钠降解 AO7 是一级反应,而 50 nm-ZVI 活化体系中 AO7 的降解是二级反应,而且 1 mm-ZVI 活化体系 AO7 的降解表现出先慢后快的 2 阶段降解特性. 此外 2 种动力学拟合结果均表明 3 种粒径零价铁活化过硫酸钠降解 AO7 的速率常数大小为 50 nm-ZVI > 150 μm-ZVI > 1 mm-ZVI.

(4)GC/MS 分析检出的主要中间产物有 2-萘酚、邻苯酚、邻苯二甲酸等,不同粒径零价铁的活化体系被检出的中间产物不同. 同时由 AO7 溶液吸收光谱的变化和 GC/MS 检出中间产物的结果可

知 3 种粒径活化过硫酸钠降解 AO7 的降解途径可能存在差异性。

参考文献:

- [1] Block P A, Brown R A, Robinson D. Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation [A]. In: Proceedings of the Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds [C]. Monterey, Columbus, Ohio: Battelle Press. 2004.
- [2] 张成, 万金泉, 马邕文, 等. 加热与零价铁活化 $S_2O_8^{2-}$ 氧化降解偶氮染料 AO7 的研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(10): 2949-2955.
- [3] Chung T V, Anh T Q, Phung D Q, *et al.* Degradation of nitrobenzene by persulfate activated with zero-valent iron [J]. Asian Journal of Chemistry, 2012, **24**(3): 1371-1374.
- [4] Zhao J Y, Zhang Y B, Quan X, *et al.* Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature [J]. Separation and Purification Technology, 2010, **71**(3): 302-307.
- [5] 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.
- [6] Liang C, 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.
- [7] 张成, 万金泉, 马邕文, 等. 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[J]. 环境科学, 2012, **33**(3): 871-878.
- [8] Li H X, Wan J Q, Ma Y W, *et al.* Influence of particle size of zero-valent iron and dissolved silica on the reactivity of activated persulfate for degradation of acid orange 7 [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **237**: 487-496.
- [9] Kusic H, Peternel I, Koprivanac N, *et al.* Iron-Activated Persulfate Oxidation of an Azo Dye in model wastewater: Influence of iron activator type on process optimization [J]. Journal of Environmental Engineering, **137**(6): 454-463.
- [10] Liang C J, Lai M C. Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated persulfate oxidation [J]. Environmental Engineering Science, 2008, **25**(7): 1071-1077.
- [11] Yang S Y, Yang X, Shao X T, *et al.* Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **186**(1): 659-666.
- [12] 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.
- [13] APHA, AWWA, WEF. Standards methods for the examination of water and wastewater [M]. Washington, DC: APHA, 1998.
- [14] Agrawal A, Tratnyek P G. Reduction of nitroaromatic compounds by zero-valent iron metal [J]. Environmental Science & Technology, 1996, **30**: 153-160.
- [15] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal [J]. Environmental Science & Technology, 1994, **28**(12): 2045-2053.
- [16] Zhang T C, Huang Y H. Profiling iron corrosion coating on iron grains in a zerovalent iron system under the influence of dissolved oxygen [J]. Water Research, 2006, **40**(12): 2311-2320.
- [17] Gunawardana B, Singhal N, Swedlund P J. Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and bimetals: effect of surface characteristics and bimetal preparation procedure [A]. In: Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy [C]. 2012, **17**: 69-81.
- [18] Li H X, Wan J Q, Ma Y W, *et al.* New insights into the role of zero-valent iron surface oxidation layers in persulfate oxidation of dibutyl phthalate solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **250**: 137-147.
- [19] Orberger B, Wagner C, Wirth R, *et al.* Origin of iron oxide spherules in the banded iron formation of the Bababudan Group, Dharwar Craton, Southern India [J]. Journal of Asian Earth Science, 2012, **52**: 31-42.
- [20] Yuan R X, Ramjaun S N, Wang Z H, *et al.* Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: Implications for formation of chlorinated aromatic compounds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **196**: 173-179.
- [21] Ong S A, Min O M, Ho L M, *et al.* Comparative study on photocatalytic degradation of mono azo dye acid orange 7 and methyl orange under Solar light irradiation [J]. Water Air Soil Pollution, 2012, **223**(8): 5483-5493.

CONTENTS

Comparative Analysis Methods of Haze Distinction over Yangtze River Delta Region	LIU Xiao-hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i>	(3239)
Trends of Urban Haze in Jiangsu Province China over the Past 33 Years	LIU Duan-yang, WEI Jian-su, YAN Wen-lian, <i>et al.</i>	(3247)
Temporal Variation of Background Atmospheric CO ₂ and CH ₄ at Mount Waliguan, China	LIU Peng, ZHANG Guo-qing, WANG Jian-qiong, <i>et al.</i>	(3256)
Characteristics and Sources of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shanghai Urban Area	ZHANG Yi-hua, WANG Dong-fang, ZHAO Qian-biao, <i>et al.</i>	(3263)
Size Distribution and Characterization of OC and EC in Atmospheric Aerosols During the Asian Youth Games of Nanjing, China	WANG Hong-lei, ZHU Bin, AN Jun-lin, <i>et al.</i>	(3271)
Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} During Typical Winter Days in Wuxi City	YUN Long-long, LU Fan, ZHANG Tian-shu, <i>et al.</i>	(3280)
Emission Characteristics of PM _{2.5} from Blast Furnace Iron Making	FAN Zhen-zhen, ZHAO Ya-li, ZHAO Hao-ning, <i>et al.</i>	(3287)
Composition Characteristics of Atmospheric Volatile Organic Compounds in the Urban Area of Beibei District, Chongqing	QI Xin, HAO Qing-ju, JI Dong-sheng, <i>et al.</i>	(3293)
Catalytic Oxidation of Two-component VOCs and Kinetic Analysis	BO Long-li, YANG Li, SUN Jian-yu, <i>et al.</i>	(3302)
Ultrafine Particle Number Concentration and Size Distribution of Vehicle Exhaust Ultrafine Particles	LU Ye-qiang, CHEN Qiu-fang, SUN Zai, <i>et al.</i>	(3309)
Major Ion Chemistry of Surface Water in the Upper Reach of Shule River Basin and the Possible Controls	ZHOU Jia-xin, DING Yong-jian, ZENG Guo-xiong, <i>et al.</i>	(3315)
Sediment-water Flux and Processes of Nutrients and Gaseous Nitrogen Release in a China River Reservoir	CHEN Zhu-hong, CHEN Neng-wang, WU Yin-qi, <i>et al.</i>	(3325)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Tidal Reach and Its Adjacent Sea Estuary of Daliaohe Area, China	ZHANG Lei, QIN Yan-wen, MA Ying-qun, <i>et al.</i>	(3336)
Chemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in the Middle Part of Yarlung Zangbo Surface Sediments	BAI Jian-kun, LI Chao-liu, KANG Shi-chang, <i>et al.</i>	(3346)
Analysis of Particle Size Characteristics of Road Sediments in Beijing Olympic Park	LI Hai-yan, SHI An-bang, QU Yang-sheng, <i>et al.</i>	(3352)
Levels and Distribution of the Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Surface Sediment of the Yellow River	LI Guang-yao, JIN Jun, HE Chang, <i>et al.</i>	(3358)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Retention in Two Different Channel Forms in a Typical Headwater Stream in the Suburb of Hefei City, China	LI Ru-zhong, YANG Ji-wei, QIAN Jing, <i>et al.</i>	(3365)
Migration and Transformation of Nitrogen in Urban Stream Located in Plain River-net Area Based on Water Resources Regulation	LIU Bo, SHENG Ming, ZHU Qiang, <i>et al.</i>	(3373)
Decomposition and Phosphorus Dynamics of the Litters in Standing and Litterbag of the Hangzhou Bay Coastal Wetland	SHAO Xue-xin, LIANG Xin-qiang, WU Ming, <i>et al.</i>	(3381)
Muti-model Collaborative Retrieval of Chlorophyll a in Taihu Lake Based on Data Assimilation	LI Yuan, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i>	(3389)
Photobleaching of Dissolved Organic Matter (DOM) from Confluence of Two Rivers Under Natural Solar Radiation; A Case Study of Fujiang River-Jialingjiang River	GAO Jie, JIANG Tao, YAN Jin-long, <i>et al.</i>	(3397)
Using Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Spectrum to Estimate the Dissolved Organic Matter (DOM) Concentration in Water, Soils and Sediments of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas	LI Lu-lu, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i>	(3408)
Synthesis of Cu ₂ O-Ag-AgBr/MA Visible Photocatalyst and Its Performance in Degradation of 2-Chlorophenol	WANG Ran, ZHOU Xue-feng, HU Xue-xiang, <i>et al.</i>	(3417)
Effects of Particle Size of Zero-Valent Iron on the Reactivity of Activating Persulfate and Kinetics for the Degradation of Acid Orange 7	LI Huan-xuan, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i>	(3422)
Degradation of 2,4-D by Combined Catalytic Dechlorination and Biological Oxidation	ZHOU Hong-yi, ZENG Si-si, LIANG Si, <i>et al.</i>	(3430)
Treatment of Marine-Aquaculture Effluent by the Multi-Soil-Layer (MSL) System and Subsurface Flow Constructed Wetland	SONG Ying, HUANG Yu-ting, GE Chuan, <i>et al.</i>	(3436)
Variation of Different Carbon Sources in the Sewage Treatment Process	JIN Peng-kang, CHANG Jin, WANG Xian-bao, <i>et al.</i>	(3443)
Effect of Gas-lift Device on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Reactor	LI Xiang, ZHANG Da-lin, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(3449)
Enhancement for Anaerobic Digestion of Sewage Sludge Pretreated by Microwave and Its Combined Processes	LIU Ji-bao, NI Xiao-tang, WEI Yuan-song, <i>et al.</i>	(3455)
Pilot Study of Thermal Treatment/Thermophilic Anaerobic Digestion Process Treating Waste Activated Sludge of High Solid Content	WU Jing, WANG Guang-qi, CAO Zhi-ping, <i>et al.</i>	(3461)
Effects of Temperature on Combined Process of ABR and MBR for Domestic Sewage Treatment and Analysis of Microbial Community	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Yue-zhong, <i>et al.</i>	(3466)
Microbial Community of Municipal Discharges in A Sewage Treatment Plant	XU Ai-ling, REN Jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i>	(3473)
Pilot-Scale Cultivation of <i>Spirulina plantensis</i> with Digested Piggery Wastewater	GUO Qing-qing, LIU Rui, LUO Jin-fei, <i>et al.</i>	(3480)
Spectral Characteristics of Soluble Metabolites During Endogenous Respiration	LI Zhi-hua, ZHANG Qin, BAI Xu-li, <i>et al.</i>	(3487)
Endogenous Respiration Process Analysis of Heterotrophic Biomass and Autotrophic Biomass Based on Respiration Map	LI Zhi-hua, BAI Xu-li, ZHANG Qin, <i>et al.</i>	(3492)
Influence of S-Metolachlor and Cd ²⁺ on Photosynthesis of <i>Scenedesmus obliquus</i>	CHEN Cai-dong, HU Xiao-na, ZHANG Xiao-qiang, <i>et al.</i>	(3498)
Effect of Environmental Factors on Fish Community Structure in the Huntai River Basin at Multiple Scales	LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue, <i>et al.</i>	(3504)
Succession of Rotifer Community and Its Relationship with Environmental Factors in a New Estuarial Landscape River, Shanghai	MA Wen-hua, ZHANG Wei, GU Wan-wen, <i>et al.</i>	(3513)
Anaerobic Reduction of Humus/Fe(III) and Electron Transport Mechanism of <i>Fontibacter</i> sp. SgZ-2	MA Chen, YANG Gui-qin, LU Qin, <i>et al.</i>	(3522)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Jiapigou Goldmine Based on the UNMIX Model	AI Jian-chao, WANG Ning, YANG Jing, <i>et al.</i>	(3530)
Environmental Magnetic Properties and Their Spatial Variability of Topsoil in Shihezi City	YANG Han, XIONG Hei-gang, CHEN Xue-gang, <i>et al.</i>	(3537)
Effects of Different Amounts of Phosphate Fertilizers on Copper, Zinc Transfer in Red Soil Under the Application of KH ₂ PO ₄	GUO Liang, LI Zhong-wu, HUANG Bin, <i>et al.</i>	(3546)
Influence of Sulfur on the Bioavailability of Arsenic Uptake by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) and Its Speciation in Soil	YANG Shi-jie, TANG Bing-pei, WANG Dai-chang, <i>et al.</i>	(3553)
Effects of Sulfur on Transformation of Selenium in Soil and Uptake of Selenium in Rape	LIU Xin-wei, DUAN Bi-hui, XIA Quan-jie, <i>et al.</i>	(3564)
Impact of Reclaimed Water Irrigation on Soil Chemical Properties and Culturable Microorganisms	GONG Xue, WANG Ji-hua, GUAN Jian-fei, <i>et al.</i>	(3572)
Influence of Different Slope Position and Profile in <i>Disporopsis pernyi</i> Forest Land on Soil Microbial Biomass and Enzyme Activity in Southwest Karst Mountain of China	QIN Hua-Jun, HE Bing-Hui, ZHAO Xuan-chi, <i>et al.</i>	(3580)
Effects of Different Soil Types on the Foliar δ ¹³ C Values of Common Local Plant Species in Karst Rocky Desertification Area in Central Guizhou Province	DU Xue-lian, WANG Shi-jie, LUO Xu-qiang, <i>et al.</i>	(3587)
Effect of Carbon Substrate Concentration on N ₂ , N ₂ O, NO, CO ₂ and CH ₄ Emissions from a Paddy Soil in Anaerobic Condition	CHEN Nuo, LIAO Ting-ting, WANG Rui, <i>et al.</i>	(3595)
Ability of Typical Greenery Shrubs of Beijing to Adsorb and Arrest PM _{2.5}	LIANG Dan, WANG Bin, WANG Yun-qi, <i>et al.</i>	(3605)
Effects of Chlorides on Cd Transformation in a Simulated Grate Incinerator During Sludge Incineration Process	LIU Jing-yong, ZHUO Zhong-xu, SUN Shui-yu, <i>et al.</i>	(3612)
Spatial Temporal Differentiation of Product-based and Consumption-based CO ₂ Emissions and Balance in the Beijing-Tianjin-Hebei Region: an Economic Input-Output Analysis	WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, <i>et al.</i>	(3619)
Study on Feasible Emission Control Level of Air Pollutions for Cement Industry	REN Chun, JIANG Mei, ZOU Lan, <i>et al.</i>	(3632)

《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)

2014年9月15日 第35卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 9 Sep. 15, 2014

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人