

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第9期

Vol.39 No.9

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角区域非道路移动机械排放清单及预测 黄成, 安静宇, 鲁君 (3965)

基于 COPERT 模型的江苏省机动车时空排放特征与分担率 李荔, 张洁, 赵秋月, 李慧鹏, 韩军赞 (3976)

上海典型燃烧源铅和汞大气排放趋势分析 杨静, 陈龙, 刘敏, 孟祥周, 张希 (3987)

广东省秸秆燃烧大气污染物及 VOCs 物种排放清单 孙西勃, 廖程浩, 曾武涛, 张永波, 梁小明, 叶代启 (3995)

重庆市北碚城区气溶胶中水溶性无机离子的质量浓度及其粒径分布 李彦沛, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 江长胜 (4002)

济南市夏、冬季 PM_{2.5} 中化学组分的季节变化特征及来源解析 刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 李静, 邢继钊, 魏本杰, 张二勋, 刘加珍, 董杰 (4014)

聊城冬季一重污染过程 PM_{2.5} 污染特征及成因分析 张敬巧, 吴亚君, 张萌, 王涵, 陈振兴, 胡君, 李慧, 范晓龙, 柴发合, 王淑兰 (4026)

夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量 王楠, 马森, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (4034)

晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析 杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 李如梅, 李颖慧, 余化龙, 彭林 (4042)

北京冬季降尘重金属富集程度及综合污染评价 熊秋林, 赵文吉, 李大军, 周涛 (4051)

合肥市典型交通干道大气苯系物的特征分析 孟凡昊, 秦敏, 梁帅西, 谢品华, 夏晖晖, 段俊, 方武, 唐科, 李昂, 魏楨, 王凤 (4060)

填埋场作业面 NMOCs 臭氧生成潜势及高贡献物质 李昊, 刘彦君, 陈坦, 闫秋鹤, 代辉祥, 王洪涛, 陆文静 (4070)

北京市混凝土搅拌站风蚀扬尘排放特征 李贝贝, 韩凯丽, 秦建平, 王鑫, 宋博, 黄玉虎, 张春来 (4078)

基于源解析的傍河水源地污染风险季节性变化特征分析 高翔, 左锐, 郭学茹, 孟利, 刘鑫, 王朕, 滕彦国, 王金生 (4086)

透水路面-生物滞留池组合道路的城市面源污染控制效果评估 官曼莉, 左俊杰, 任心欣, 赵洪涛, 罗茜, 廖云杰, 李叙勇 (4096)

黄河兰州段水体中有色溶解性有机质组成、空间分布特征及来源分析 赵夏婷, 李珊, 王兆炜, 谢晓芸 (4105)

黄河干流宁夏段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性 席玥, 王婷, 倪晋仁, 韩鹏, 仪马兰, 郑彤, 蒋咏, 马若琦, 崔锋 (4114)

伊洛河和浑太河春季水体光学吸收特征的对比 李柳阳, 邵田田, 张鑫, 宋炎炎, 苏东辉, 王涛 (4122)

马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素 王雨山, 韩双宝, 邓启军, 祁晓凡 (4132)

柳江盆地浅层地下水硝态氮水特征和成因分析 徐进, 何江涛, 彭颖, 曾颖 (4142)

地下水氮污染原位修复缓释碳源材料的研发与物化-生境协同特性 张雯, 尹琳, 周念清 (4150)

三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征 张志永, 万成炎, 胡红青, 彭建华, 侯娟, 丁庆秋, 袁玉洁 (4161)

蓄水前后三峡库区香溪河沉积物磷形态分布特征及释放通量估算 刘心愿, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 李欣, 黄佳维, 赵冲, 唐咏春, 平明明 (4169)

铅改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响 何思琪, 张薇, 林建伟, 詹艳慧, 李娟英, 邢云青, 高春梅, 黄宏, 梁舒静 (4179)

洱河流域乡镇尺度上人类活动对净氮输入量的影响 李影, 刘宏斌, 雷秋良, 胡万里, 王洪媛, 翟丽梅, 任天志, 连慧妹 (4189)

我国典型潮间带沉积物-水界面无机氮源汇效应 聂家琴, 王东启, 陈杰, 李杨杰, 陈姝, 陈振楼 (4199)

东太湖水产养殖对沉积物中氨氧化原核生物的影响 储瑜, 何肖微, 曾中, 赵大勇, 孙强, 曹萍, 吴庆龙 (4206)

处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程 汪海波, 马丁, 岳正波, 陶巍, 陈天虎, 王进 (4215)

华东地区某饮用水源地中磺胺类抗性基因的分布特征 胡亚茹, 姜蕾, 张天阳, 雷丹丹, 姜巍巍, 张东, 林匡飞, 崔长征 (4222)

制革废水处理过程中磺胺类抗生素和抗性细菌的分布特征 花莉, 李璐, 杨春燕 (4229)

人工湿地不同基质和粒径对污水净化效果的比较 赵林丽, 邵学新, 吴明, 姜小三, 陆琳莹 (4236)

城市污水管网中不同生化作用的基质流向 姚翔译, 石炬, 桑浪涛, 金鹏康, 王晓昌 (4242)

微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染的减缓特性 王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 贺毓淑, 王磊 (4249)

UV 强化草酸络合 Fe³⁺ 活化过硫酸盐氧化降解苯胺 韩东晖, 李瑛, 李开明, 应光国 (4257)

焦化废水 A/O² 和 A/O/H/O 处理工艺中多环芳烃的削减行为分析 吴海珍, 孙胜利, 刘国新, 韦景悦, 吴超飞, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (4265)

长期侧流提取对 EBPR 系统除磷及其磷回收性能的影响 俞小军, 李杰, 周猛, 宋璐, 李维维, 王亚娥, 马娟, 吕慧 (4274)

NaCl 盐度对 A²/O 工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响 张兰河, 田蕊, 郭静波, 贾艳萍, 张海丰, 李正, 陈子成 (4281)

温度和 pH 值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响 陈方敏, 金润, 袁琨, 李祥, 黄勇, 顾澄伟 (4289)

游离氨 (FA) 对氨氧化菌 (AOB) 活性抑制动力学试验 孙洪伟, 于雪, 高宇学, 李维维, 祁国平, 许涓 (4294)

HRT 对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响 安芳娇, 赵智超, 黄利, 黄剑明, 邵兆伟, 陈永志 (4302)

长期储存亚硝化絮状污泥活性的恢复 李田, 魏凡凯, 汪裕昌, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (4310)

广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析 宋波, 张云霞, 庞瑞, 杨子杰, 宾娟, 周子阳, 陈同斌 (4317)

紫色土壤有机碳活性组分对生物炭施用量的响应 罗梅, 田冬, 高明, 黄容 (4327)

秸秆及生物炭还田对油菜/玉米轮作系统碳平衡和生态效益的影响 李娇, 田冬, 黄容, 徐国鑫, 黎嘉成, 高明, 王子芳 (4338)

低积累水稻品种联合腐殖酸、海泡石保障重镉污染稻田安全生产的潜力 谢晓梅, 方至萍, 廖敏, 黄宇, 黄小辉 (4348)

臭氧和干旱交互作用对杨树叶片抗氧化酶活性的影响 周慧敏, 李品, 高峰, 冯兆忠, 张殿波 (4359)

再生水不同灌水水平对土壤酶活性及耐热大肠菌群分布的影响 韩洋, 李平, 齐学斌, 崔丙健, 常迪, 马欢欢 (4366)

黄淮海地区鸡粪有机肥重金属含量特征及环境风险 李发, 徐应明, 王林, 梁学峰, 孙约兵, 纪艺凝, 栾润宇 (4375)

村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析 靳琪, 高红, 岳波, 黄启飞, 王瑜堂, 吴小丹, 於俊颖, 杨惠媛 (4385)

《环境科学》征订启事 (3986) 《环境科学》征稿简则 (4050) 信息 (4085, 4104, 4337)

UV 强化草酸络合 Fe^{3+} 活化过硫酸盐氧化降解苯胺

韩东暉¹, 李瑛², 李开明¹, 应光国³

(1. 环境保护部华南环境科学研究所, 广东省水与大气污染防治重点实验室, 广州 510655; 2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 3. 华南师范大学环境研究院, 广州 510006)

摘要: 采用 UV-草酸络合 Fe^{3+} [UV- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$] 活化过硫酸钠 (PS) 氧化降解苯胺, 研究了 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度, PS 浓度, pH 对 PS 活化效率及苯胺氧化降解效果的影响机制. 结果表明, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度和 pH 决定了 UV- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系中 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化过程, 并对活化 PS 氧化降解苯胺产生显著影响. 随着 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度增加, PS 的分解率不断提高, 但当浓度高于 $0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 草酸根离子 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 对硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 的竞争以及 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 之间的相互淬灭作用降低了苯胺的降解效果, 降解速率大小顺序为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} < 0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} < 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} < 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} < 0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 中性和碱性条件不利于 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 发生光化学反应生成 Fe^{2+} , 但当初始 pH 为 7 和 9 时, 由于 PS 活化分解过程降低反应体系 pH, 反应 300 min 时 PS 的活化率可分别达到 74% 和 67%, 苯胺去除率分别高达 91% 和 97%, 均高于初始 pH 为酸性条件下的结果; 苯胺降解率随初始 PS 浓度增加而增大, 当 PS 浓度大于 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 苯胺降解过程由二级反应变为准一级反应, 但此时过量的 PS 因与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应而显著降低 PS 用于氧化降解苯胺的利用率.

关键词: 紫外光; 草酸络合铁离子; 过硫酸盐; 活化; 氧化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)09-4257-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.201801192

Enhanced Degradation of Aniline by PS Oxidation in the Presence of UV and Ferric Oxalate

HAN Dong-hui¹, LI Ying², LI Kai-ming¹, YING Guang-guo³

(1. Key Laboratory of Water & Air Pollution Control of Guangdong Province, South China Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Environmental Research Institute, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Oxidative degradation of aniline by Sodium Persulfate (PS) activated with UV-ferric oxalate [UV- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$] was studied. The effects of $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ concentration, PS concentration, and pH on PS activation and aniline degradation were investigated. Results showed that $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ concentration and pH determined the reduction process of Fe^{3+} into Fe^{2+} , which had significant effects on the oxidative degradation of aniline by PS. With an increase in $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ concentration, PS decomposition increased; however, when concentrations were $> 0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, aniline degradation efficiency decreased due to competition with oxalate ions ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) for $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Aniline degradation efficiency in processes with different initial $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ concentrations followed the sequence: $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} < 0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} < 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} < 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} < 0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Neutral and alkaline conditions were not conducive to Fe^{2+} formation via photochemical reaction. However, with initial pH values of 7 and 9, PS activation efficiency reached 74% and 67% respectively after 300 min due to pH decline during the reaction; aniline removal efficiency was as high as 91% and 97%, respectively, higher than under initial acidic conditions. Furthermore, increased PS concentration was conducive to improvement of aniline degradation efficiency, but when PS concentration was $> 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the aniline degradation process followed the pseudo first-order reaction kinetics model instead of the second-order reaction kinetics model. PS efficiency for aniline degradation decreased significantly due to the reaction between excessive PS and sulfate radicals.

Key words: ultraviolet light; ferric oxalate; persulfate; activation; oxidation

苯胺是一种重要的有机化工原料和精细化工中间体, 同时也具有强致癌、致畸、致突变效应, 被世界卫生组织国际癌症研究机构列入三类致癌物清单. 由于含苯胺废水毒性强、生物降解性差, 通过常规的生化处理系统难以有效处理, 直接排放到水体可能产生环境风险. 高级氧化技术为含苯胺等有毒有害有机污染物废水的处理提供了一种有效途径, 其中基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化技术是近年来兴起的一

种新型高级氧化技术, 对水体中的有机污染物具有较好的氧化去除效果^[1,2].

国内外研究者采用了过渡金属^[3]、热^[4,5]、

收稿日期: 2018-01-22; 修订日期: 2018-03-16

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2016A030310021); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(PM-zx703-201602-058)

作者简介: 韩东暉(1986~), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为工业废水深度处理技术, E-mail: handonghui@scies.org

光^[6]、碱^[7]等多种方式活化 PS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化降解有机污染物。其中, 过渡金属 Fe^{2+} 活化 PS 所需活化能仅为 $14.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 低于热活化等其他活化方式^[8, 9], 因此被认为是最经济有效的活化方法。然而, 游离态的 Fe^{2+} 在酸性极低或中碱性条件下活化 PS 效果较差^[10, 11]; 同时, Fe^{2+} 在活化 PS 反应初期即被迅速消耗, 导致 PS 活化持续效果较差^[12, 13]; 此外, 反应初始阶段大量游离态的还原性 Fe^{2+} 对活化产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 产生强烈的淬灭作用, 降低了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化降解有机污染物的效率^[3]。针对上述问题, 近几年有研究者^[14~17] 尝试采用络合剂络合 Fe^{2+} , 通过络合剂对 Fe^{2+} 的屏蔽效应, 提高 Fe^{2+} 对 pH 的适应能力, 并调控 Fe^{2+} 参与反应的速率, 有效提高了 Fe^{2+} 持续活化 PS 氧化降解有机污染物的效率。但是, 该方法仍未能彻底解决 Fe^{2+} 浓度衰减的问题。因此, 在络合铁离子活化 PS 体系中, 通过络合作用调控铁离子的同时, 更有效地促进反应体系中累积的 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 循环转化, 是进一步提高铁离子持续活化 PS 氧化能力的关键。为此, 本研究采用具有光敏性的草酸^[18] 作为 Fe^{3+} 络合剂, 分析了 UV 光照通过强化铁离子循环转化来提高 PS 活化氧化降解苯胺的效果和主要影响因素。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

草酸高铁铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 、三氯化铁($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购自阿拉丁化学试剂有限公司, 过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)购自天津市科密欧化学试剂有限公司, 1,10-邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$)和碘化钾(KI)购自天津市天大化学试剂厂, 所有药品均为分析纯。

1.2 实验仪器

高效液相测谱仪(LC-20A, 日本 Shimadzu)、紫外可见分光光度计(UV-2310 II, 上海天美科技有限公司)、低压汞灯(15W, $44\mu\text{W}/\text{cm}^2$, Philips)、pH 仪(pH510, 美国 Eutech)。

1.3 实验方法

1.3.1 Fe^{2+} 转化实验

反应装置如图 1 所示, 将 100 mL 浓度分别为 $0.25, 0.5, 0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸高铁铵溶液加入 150 mL 的石英烧杯中, 将石英烧杯置于低压汞灯下方, 控制液面与光源垂直距离为 5 cm , 开启紫外灯反应开始计时, 在取样时间点进行取样并立即测定溶液中的 Fe^{2+} 浓度。不同 pH 条件下的 Fe^{2+} 转化

实验与上述过程相似, 并预先使用 NaOH ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 H_2SO_4 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 调节溶液 pH。

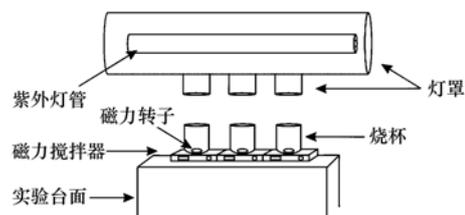


图 1 光化学反应实验装置示意

Fig. 1 Photochemical reaction device

1.3.2 苯胺氧化降解反应实验

将 50 mL 所需浓度的草酸高铁铵溶液与 25 mL 所需浓度的苯胺溶液混合加入到 150 mL 石英烧杯中, 搅拌混合均匀, 随后向该溶液中加入 25 mL 所需浓度的 PS 储备液并使用 NaOH ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 H_2SO_4 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 调节混合溶液至所需 pH 值, 随后置于紫外灯下开启反应。在无草酸高铁铵的实验中, 使用相应体积的蒸馏水代替。

1.4 检测分析方法

1.4.1 检测方法

按照 Liang 等^[19] 提出的 KI 显色法测定 PS 的浓度; 采用邻菲罗啉显色法^[20] 测定 Fe^{2+} 的浓度; 采用高效液相色谱法检测苯胺浓度, 测试条件为: 反相 C-18 柱 ($5 \text{ mm}\times 250 \text{ mm}\times 4.6 \text{ mm}$), 流动相为乙腈/水(体积比) = $55/45$, 柱温为 40°C , 流速为 $0.50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 紫外检测波长为 231 nm 。

1.4.2 数据分析方法

分别采用了准一级反应和二级反应动力学模型 [如式(1)、(2)] 对苯胺降解过程进行拟合, 分析苯胺降解反应动力学过程, 式中 $c_{[\text{苯胺}]_0}$ 和 $c_{[\text{苯胺}]_t}$ 分别表示苯胺初始浓度和反应 t 时间后的浓度, k_{obs} 为根据拟合结果得到的表观反应动力学常数, 单位分别为 min^{-1} 和 $\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{min})^{-1}$ 。

$$\ln \frac{c_{[\text{苯胺}]_t}}{c_{[\text{苯胺}]_0}} = -k_{\text{obs}}t \quad (1)$$

$$\frac{1}{c_{[\text{苯胺}]_t}} = 1 + k_{\text{obs}}c_{[\text{苯胺}]_0}t \quad (2)$$

本研究定义 PS 效率为单位浓度 PS 所能降低的苯胺浓度, 用 η_{PS} 表示, 计算方法如式(3):

$$\eta_{\text{PS}} = \frac{c_{[\text{苯胺}]_0} - c_{[\text{苯胺}]_t}}{c_{[\text{PS}]_0} - c_{[\text{PS}]_t}} \quad (3)$$

式中, $c_{[\text{苯胺}]_0}$ 和 $c_{[\text{苯胺}]_t}$ 分别表示苯胺初始浓度和反应 t 时间后的浓度, $c_{[\text{PS}]_0}$ 和 $c_{[\text{PS}]_t}$ 分别表示 PS 初始浓度和反应 t 时间后的浓度。

2 结果与讨论

2.1 UV-Fe(C₂O₄)₃³⁻ 体系中 Fe²⁺ 的转化过程

图 2 显示了 4 种不同浓度的 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 溶液在 UV 照射条件下 Fe²⁺ 浓度变化趋势. 随着初始 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 浓度的增加, 转化生成的 Fe²⁺ 最高浓度不断升高, 且 Fe²⁺ 浓度变化过程均呈现快速增加、保持稳定和快速下降这 3 个阶段, 该结果表明 Fe²⁺ 在转化生成的同时也不断产生消耗. 有研究发现 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 发生光化学反应过程会产生 H₂O₂ 并能与 Fe²⁺ 发生 Fenton 反应 [如式(4)~(9)]^[21-23]. 因此, 推测 Fe²⁺ 浓度变化过程为: Fe(C₂O₄)₃³⁻ 持续发生光化学反应不断累积 Fe²⁺, 但 C₂O₄²⁻ 也不断发生分解, 导致 Fe²⁺ 转化速率持续降低. 而生成的 Fe²⁺ 因参与 Fenton 反应或被产生的·OH 氧化而不断消耗, 同时 Fenton 反应产生的·OH 也会氧化分解 C₂O₄²⁻, 导致 Fe²⁺ 的转化速率进一步降低. 此外, 由于反应过程中不断产生 OH⁻ [如式(9)], 当 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 浓度分别为 0.5、0.75 和 1 mmol·L⁻¹ 时, 反应溶液的 pH 分别从 3 逐渐升高到 7.06、7.26 和 7.42, pH 的变化也可能影响了 Fe²⁺ 的转化过程.

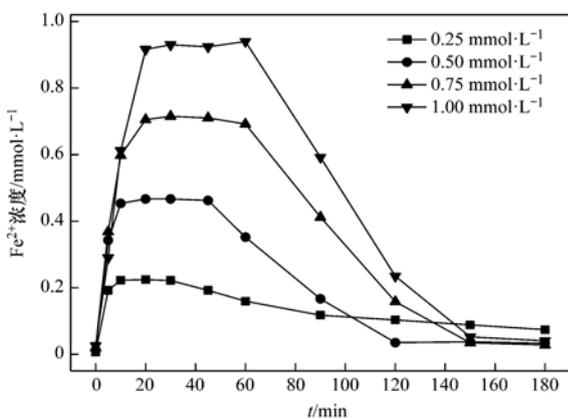
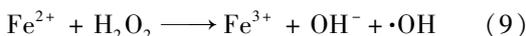
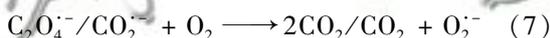
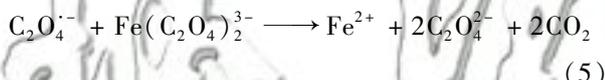
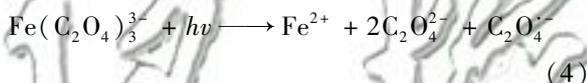


图 2 不同初始 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 反应体系中 Fe²⁺ 浓度随时间的变化
Fig. 2 Variations in Fe²⁺ concentrations in processes with different initial concentrations of Fe(C₂O₄)₃³⁻

图 3 显示了 4 个不同初始 pH 的 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 溶液中 Fe²⁺ 浓度变化趋势, Fe(C₂O₄)₃³⁻ 在酸性条件下具有较好的光化学活性, 在 pH 为 3 和 5 时, Fe²⁺ 的转化率分别达到了 95% 和 82%, 而当初始 pH 为中性及碱性时, Fe²⁺ 的转化率显著降低, pH = 9 时几乎没有 Fe²⁺ 转化生成. 有研究指出 C₂O₄²⁻ 与 Fe³⁺ 的络合形态受溶液 pH 和 C₂O₄²⁻ 浓度的影响非常显著, 在不同 pH 条件下, Fe³⁺ 在溶液中会以 Fe(OH)₃、Fe(OH)₂⁺、Fe(C₂O₄)⁺、Fe(C₂O₄)₂⁻、Fe(C₂O₄)₃³⁻ 等不同形式存在^[24]. 因此, 较高的初始 pH 可能影响了具有最高光化学活性的 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 产生, 从而降低了通过光化学过程生成 Fe²⁺ 的速率.

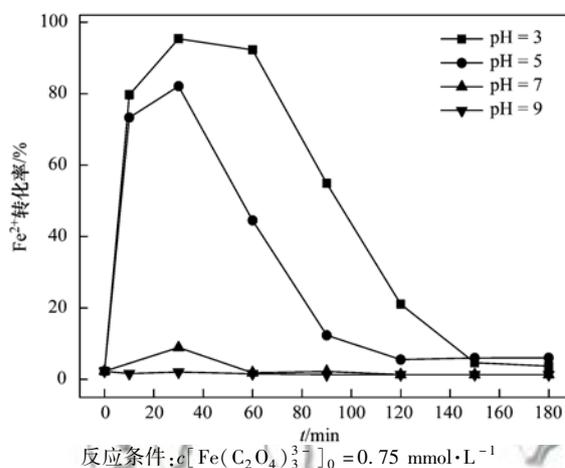


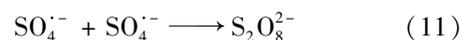
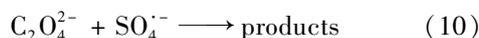
图 3 不同初始 pH 条件下 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 反应体系中 Fe²⁺ 转化率
Fig. 3 Variations in Fe²⁺ conversion efficiency under different initial pH conditions

2.2 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 浓度对 UV-Fe(C₂O₄)₃³⁻ 活化 PS 氧化降解苯胺的影响

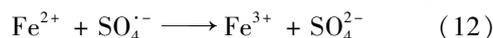
图 4 显示了 5 种不同初始 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 浓度条件下的 PS 活化及苯胺氧化降解情况. 在无 UV 光照的 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 活化 PS 体系中, 虽然初始的 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 浓度高达 5 mmol·L⁻¹, 但 PS 基本未发生分解. 当引入 UV 光照后, PS 的分解率和苯胺的氧化降解效率均显著增强, 且随着初始 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 浓度的增加, 由于光化学反应生成的 Fe²⁺ 浓度逐渐增大, PS 的分解率不断提高. 当 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 初始浓度达到 0.75、1、5 mmol·L⁻¹ 时, PS 分别在反应 180、150、120 min 后可基本被彻底活化分解, 但 3 个反应体系的苯胺降解率分别为 49%、45%、12%, 并未随 PS 分解速率的增大而升高. 此外, 虽然初始 Fe(C₂O₄)₃³⁻ 浓度为 0.25 mmol·L⁻¹ 和 0.5 mmol·L⁻¹ 时的 PS 分解率分别仅有 51% 和 78%, 但

是苯胺的去除率却分别达到了 30% 和 42%，甚至远高于 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 初始浓度为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的苯胺去除率。所有反应体系中苯胺的降解过程 (PS 未完全分解前) 均符合二级反应动力学模型 (如表 1)，降解速率常数大小顺序为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} < 0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} < 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} < 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} < 0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而随着 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 初始浓度的增加， η_{PS} 依次降低。上述结果一方面是因为在 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 络合铁离子活化 PS 反应体系中， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与苯胺之间存在对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的竞争 [如式 (10)]^[14]，降低了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 用于氧化降解苯胺的效率，且这种竞争作用会随着

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度的升高而不断增强。同时，在高浓度 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系中，由于生成的 Fe^{2+} 浓度较高，虽然活化 PS 产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，但 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自身以及 Fe^{2+} 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的淬灭作用也会随之加强 [如式 (11) ~ (12)]^[3, 25]，也降低了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 用于氧化降解苯胺的效率。



$$[k = (4.4 \pm 0.4) \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$$



$$[k = 4.6 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$$

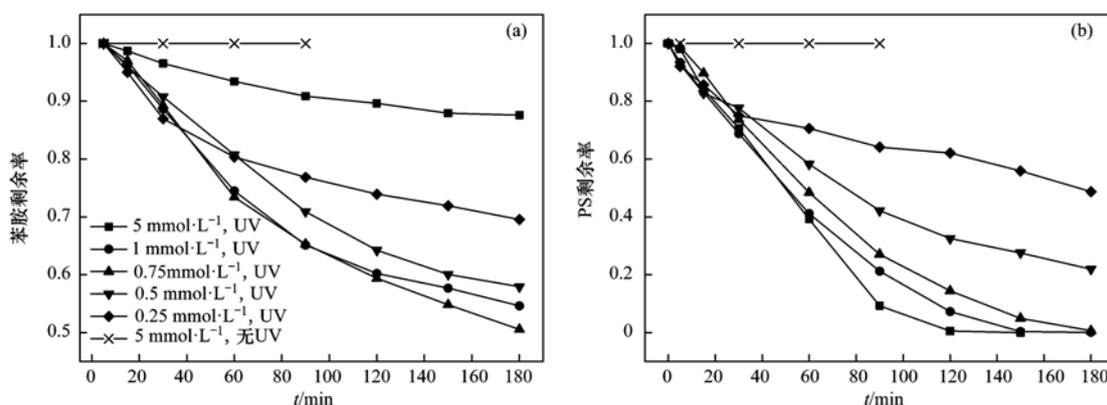


图 4 不同 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度反应体系中苯胺和 PS 浓度的变化曲线

Fig. 4 Variations in aniline and PS concentrations in processes with different $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ concentrations

表 1 不同 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度体系中的苯胺降解速率常数及氧化剂效率 (η_{PS})

Table 1 Rate constants of aniline degradation and oxidant efficiency under various $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ concentrations

$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$k_{\text{obs}}/\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$	反应级数	R^2	η_{PS}
0.25	1.9	二级反应	0.969	0.149
0.5	3.5	二级反应	0.991	0.135
0.75	4.4	二级反应	0.993	0.124
1	3.7	二级反应	0.972	0.114
5	0.8	二级反应	0.978	0.031

2.3 PS 浓度对 UV- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 活化 PS 氧化降解苯胺的影响

考虑到 UV 可直接光活化解 PS，因此本研究首先考察了 UV 光照条件下，无 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系中 4 种不同初始 PS 浓度条件下 UV 活化 PS 氧化降解苯胺的效果，结果如图 5 所示。随着初始 PS 浓度的增加，苯胺降解率逐渐增加，分别为 37%、56%、67%、71%；PS 活化分解率虽呈现下降，但活化分解量逐渐增加，PS 浓度分别下降了 1.04、1.52、1.98、2.44 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

苯胺降解过程的反应动力学研究结果显示 (如表 2)，在 PS 初始浓度为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 10

$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，苯胺的降解过程符合二级反应动力学模型，而当 PS 浓度进一步增加到 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，苯胺的降解过程更符合准一级反应动力学模型。Tan 等^[26] 也在研究中发现，随着 PS 浓度的降低，根据一级反应动力学模型拟合出的苯胺降解反应动力学方程的相关系数明显低于高浓度条件下的相关系数。这可能是因为 PS 浓度为 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，由于过高的 PS 浓度活化产生了足量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，导致影响苯胺氧化降解的因素减少或影响程度降低。另外，结果显示当 PS 浓度依次从 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 10 、 15 、 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，苯胺降解率分别增加 19%、11%、

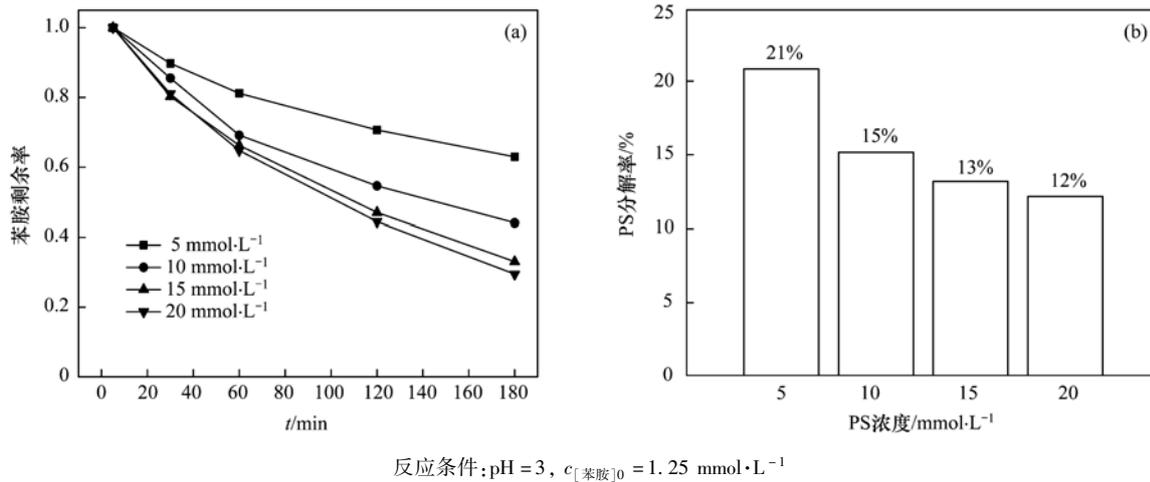
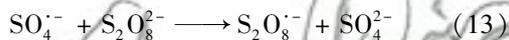


图5 不同 PS 浓度 UV-PS 体系中苯胺的浓度变化曲线及 PS 分解率

Fig. 5 Aniline concentration variations and PS decomposition in UV-PS processes with different initial PS concentrations

4%, 苯胺降解率的增加幅度逐渐降低; 对应 η_{PS} 分别下降了 0.009、0.036、0.062 (如表 2), 下降幅度逐渐增加. 这可能也是因为当 PS 浓度大于 10 mmol·L⁻¹ 时, 此时 PS 已经过量, 并会与反应体系中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应 [如式 (13)], 从而降低了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的利用率.



[k_{obs} 为 $1.5 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$]

图 6 显示了 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 加入后不同 PS 浓度条件下 PS 活化及苯胺降解情况. 在 PS 初始浓度分别为 5、10、15、20 mmol·L⁻¹ 条件下, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 加入后 PS 活化率均显著提高, 分别增加了 71%、48%、36%、26%, 苯胺降解率分别增加了 12%、

6%、5%、4%, 且增加幅度随 PS 浓度增大逐渐降低. 此外, 苯胺降解动力学研究结果显示, 当 PS 浓度达到 10 mmol·L⁻¹ 时, 苯胺的降解过程与无 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系不同, 更符合准一级反应动力学模型. 上述结果可能是因为当 PS 浓度达到 10 mmol·L⁻¹ 时, 由于 PS 活化效果相比无 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 的体系得到了进一步强化, 此时已产生了过量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$. η_{PS} 的计算结果显示, 由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的淬灭及竞争反应更加剧烈, UV- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ -PS 体系中 η_{PS} 显著减小, 并且随着初始 PS 浓度的增加而降低. 因此, 综合苯胺降解效果及 PS 效率等因素, 本研究中较适合的 PS 浓度为 10 mmol·L⁻¹, 且增加 PS 浓度在氧化降解更高浓度苯胺时应更具有优势.

表 2 不同反应体系中的苯胺降解反应速率常数及 PS 效率 (η_{PS})

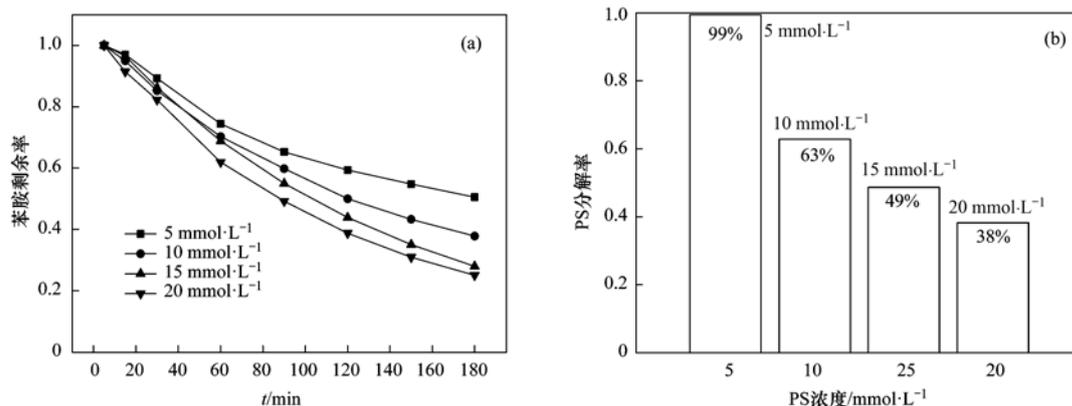
Table 2 Rate constants of aniline degradation and oxidants efficiency in various processes

反应条件	PS 浓度 /mmol·L ⁻¹	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$ 或 $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$	反应级数	R^2	η_{PS}
无 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	5	2.6	二级反应	0.992	0.468
	10	5.8	二级反应	0.997	0.459
	15	6.2×10^{-3}	准一级反应	0.994	0.423
	20	6.9×10^{-3}	准一级反应	0.998	0.361
有 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	5	4.6	二级反应	0.995	0.1243
	10	5.6×10^{-3}	准一级反应	0.996	0.1236
	15	7.4×10^{-3}	准一级反应	0.999	0.1231
	20	8.0×10^{-3}	准一级反应	0.999	0.1225

2.4 初始 pH 对 UV- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 活化 PS 氧化降解苯胺的影响

图 7(a) 显示了初始 pH 分别为 3、5、7、9 时, 反应前 180 min 的 PS 浓度变化趋势. 在酸性条件下, PS 活化效率更高, 这主要归因于酸性条件更有利于 UV- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系发生光化学反应生成

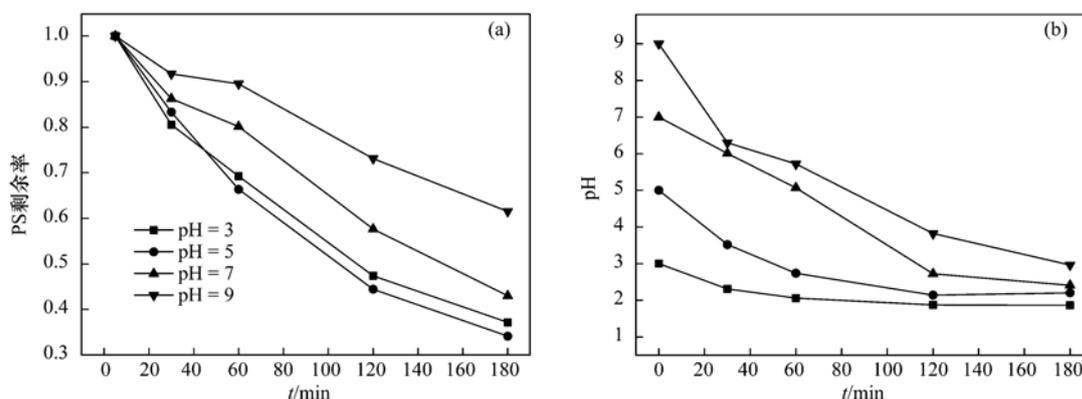
Fe^{2+} . 然而, 虽然研究表明 pH = 3 比 pH = 5 更有利于 Fe^{2+} 生成, 但当反应进行 60 min 后, 初始 pH = 5 的反应体系中 PS 活化分解率却略高于 pH = 3 的反应体系. 此外, 当初始 pH 为中碱性条件时, PS 仍可被有效活化, 且在反应 60 min 后, PS 的活化速率显著增大.



反应条件: pH = 3, $c[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]_0 = 0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{[\text{苯胺}]_0} = 1.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 6 不同 PS 浓度 UV- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ -PS 体系中苯胺的浓度变化曲线及 PS 分解率

Fig. 6 Aniline concentration variations and PS decomposition in UV- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ -PS processes with different initial PS concentration



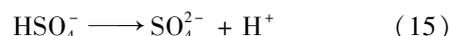
反应条件: $c_{[\text{PS}]_0} = 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}]_0 = 0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{[\text{苯胺}]_0} = 1.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 7 不同初始 pH 条件下 PS 浓度和 pH 变化趋势

Fig. 7 PS concentrations and pH variations in processes with different initial pH values

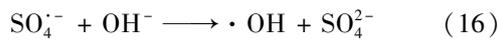
对反应体系 pH 的检测结果显示[如图 7(b)], 由于本研究未对溶液 pH 进行缓冲控制, 反应过程中溶液 pH 逐渐下降, 当初始 pH 分别为 3、5、7、9 时, pH 在反应 60 min 后分别下降到 2.06、2.74、5.07、5.72, 反应 120 min 时下降到 1.87、2.14、2.72、3.82。这是因为 PS 的活化分解是一个释放 H^+ 的反应过程[如式(14)、(15)]^[27], 且该过程对 pH 降低的作用远大于 UV- $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 体系光化学反应过程对 pH 升高的作用。另外, 有研究指出在较低的 pH 条件下, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 的稳定性也会受到不利影响^[24, 28]。由此推断在中碱性条件下, 反应前 60 min 主要通过 UV 光活化分解 PS, 并导致反应体系 pH 降低, 从而促进了 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 的形成和 Fe^{2+} 的转化, 最终强化了 PS 的活化分解。而在初始 pH = 3 时, 由于反应过程中 pH 进一步降低到强酸性环境, 不利于 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 的形成, 而此时 pH = 5 的反应体系更有利于形成 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, 因此在

后续反应中 PS 活化效率更高。

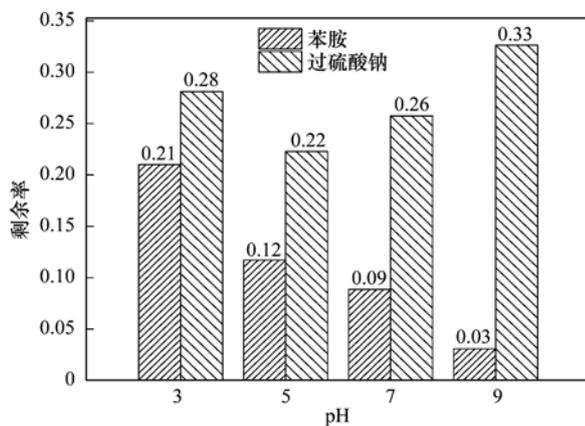


为了进一步研究 pH 的影响, 本研究对反应进行 300 min 时的剩余 PS 和苯胺进行了研究, 结果如图 8 所示。由于不同初始 pH 的反应体系在反应 30 min 后均处于酸性环境, PS 活化分解率的差距逐渐缩小, 反应 300 min 时的剩余 PS 浓度大小顺序为 $\text{pH} = 5 < \text{pH} = 7 < \text{pH} = 3 < \text{pH} = 9$, 其中 pH = 3 的反应体系在 180 ~ 300 min 期间, PS 活化分解率约为 9%, 而 pH = 5、pH = 7、pH = 9 的反应体系中 PS 活化分解率分别约为 12%、17%、28%, 均超过了 pH = 3 的反应体系。苯胺氧化降解结果显示, pH = 7 和 pH = 9 反应体系中苯胺降解率分别达到了 91% 和 97%, 超过了 pH = 3 (72%) 和 pH = 5 (78%) 的反应体系。苯胺的降解过程 (pH = 7 和 pH = 9 的反应体系为反应 60 min 后) 均符合准一级反应动力学

模型(如表 3), 降解速率大小顺序为 $\text{pH} = 3 < \text{pH} = 5 < \text{pH} = 7 < \text{pH} = 9$, 而 η_{PS} 大小顺序也符合 $\text{pH} = 3 < \text{pH} = 5 < \text{pH} = 7 < \text{pH} = 9$. 因此, 初始 pH 为中碱性条件不仅能有效地活化 PS 氧化降解苯胺, 同时还能有效地提高苯胺对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的利用效率. 这可能是因为, 在初始 $\text{pH} = 3$ 的反应体系中, 由于 pH 极低, 游离态 Fe^{2+} 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的淬灭反应更加剧烈, 而在较高初始 pH 反应体系中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 OH^- 反应生成了强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ [如式(16)], 并与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 协同活化了苯胺的氧化降解.



[k_{obs} 为 $5.5 \times 10^7 \sim 7.5 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$]



反应条件: $c_{[\text{PS}]_0} = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_0} = 0.75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{[\text{苯胺}]_0} = 1.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 8 不同初始 pH 反应体系 300 min 后的剩余苯胺和 PS 情况

Fig. 8 Residual aniline and PS (c/c_0) after 300 min in processes with different initial pH values

表 3 不同 pH 反应体系中的苯胺降解反应速率常数及氧化剂效率 (η_{PS})

Table 3 Rate constants of aniline degradation and oxidant efficiency in processes with different pH values

pH	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	反应级数	R^2	η_{PS}
3	5.6×10^{-3}	准一级反应	0.996	0.137 3
5	7.0×10^{-3}	准一级反应	0.996	0.142 1
7	7.5×10^{-3}	准一级反应	0.965	0.153 4
9	1.1×10^{-2}	准一级反应	0.967	0.179 9

3 结论

(1) $\text{UV-Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{\cdot-}$ 能有效促进 Fe^{2+} 生成并显著提高 PS 活化效率, 且酸性条件更有利于生成 Fe^{2+} , 并且 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{\cdot-}$ 浓度越高, 转化生成的 Fe^{2+} 最高浓度越大.

(2) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{\cdot-}$ 浓度增加虽然会促进 PS 活化分解, 但当浓度过高时会降低苯胺降解率.

(3) 在 UV-PS 体系和 $\text{UV-Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{\cdot-}\text{-PS}$ 体系中, PS 初始浓度增加有利于促进苯胺降解, 但过高的 PS 浓度对苯胺降解率的提升作用有限, 并且降低了 PS 的有效利用率.

(4) $\text{UV-Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{\cdot-}\text{-PS}$ 体系对初始 pH 具有良好的适应性, 即使在初始 pH 为中碱性条件下, PS 也可被有效活化, 并且对苯胺表现出更好的去除效果.

参考文献:

- [1] Devi P, Das U, Dalai A K. *In-situ* chemical oxidation: principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems[J]. Science of the Total Environment, 2016, **571**: 643-657.
- [2] 欧阳磊, 丁耀彬, 朱丽华, 等. 钴掺杂铁酸铋活化过硫酸盐降解水中四溴双酚 A 的研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(9): 3507-3512.
Ouyang L, Ding Y B, Zhu L H, et al. Efficient degradation of tetrabromobisphenol a in water by Co-doped BiFeO_3 [J]. Environmental Science, 2013, **34**(9): 3507-3512.
- [3] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple [J]. Chemosphere, 2004, **55**(9): 1213-1223.
- [4] Huang K C, Couttenye R A, Hoag G E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) [J]. Chemosphere, 2002, **49**(4): 413-420.
- [5] 蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 等. 热活化过硫酸盐降解三氯生 [J]. 环境科学, 2018, **39**(4): 1661-1667.
Jiang M D, Zhang Q Y, Ji Y F, et al. Degradation of triclosan by heat activated persulfate oxidation [J]. Environmental Science, 2018, **39**(4): 1661-1667.
- [6] Yang S Y, Wang P, Yang X, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **179**(1-3): 552-558.
- [7] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(16): 6423-6428.
- [8] Fordham J W L, Williams H L. The persulfate-iron(II) initiator system for free radical polymerizations [J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, **73**(10): 4855-4859.
- [9] Kolthoff I M, Miller I K. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium I [J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, **73**(7): 3055-3059.
- [10] 左传梅. $\text{Fe}(\text{II})$ 活化过硫酸盐高级氧化技术处理染料废水研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012. 27-28.
- [11] Xu X R, Li X Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion [J]. Separation and Purification Technology, 2010, **72**(1): 105-111.
- [12] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion [J]. Chemosphere, 2004, **55**(9): 1225-1233.

- [13] Crimi M L, Taylor J. Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants [J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2007, **16**(1): 29-45.
- [14] Han D H, Wan J Q, Ma Y W, *et al.* New insights into the role of organic chelating agents in Fe(II) activated persulfate processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **269**: 425-433.
- [15] Dong H Y, Qiang Z M, Hu J, *et al.* Accelerated degradation of iopamidol in iron activated persulfate systems: roles of complexing agents [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **316**: 288-295.
- [16] Yu S X, Gu X G, Lu S G, *et al.* Degradation of phenanthrene in aqueous solution by a persulfate/percarbonate system activated with CA chelated-Fe(II) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **333**: 122-131.
- [17] Cui H, Gu X G, Lu S G, *et al.* Degradation of ethylbenzene in aqueous solution by sodium percarbonate activated with EDDS-Fe(III) complex [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **309**: 80-88.
- [18] Kwan C Y, Chu W. The role of organic ligands in ferrous-induced photochemical degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid[J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(8): 1601-1611.
- [19] 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.
- [20] Tamura H, Goto K, Yotsuyanagi T, *et al.* Spectrophotometric determination of iron (II) with 1, 10-phenanthroline in the presence of large amounts of iron (III) [J]. *Talanta*, 1974, **21**(4): 314-318.
- [21] Jeong J, Yoon J. Dual roles of CO_3^{2-} for degrading synthetic organic chemicals in the photo/ferrioxalate system [J]. *Water Research*, 2004, **38**(16): 3531-3540.
- [22] Jeong J, Yoon J. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system[J]. *Water Research*, 2005, **39**(13): 2893-2900.
- [23] Ardila Arias A N, Arriola E, Reyes Calle J, *et al.* Mineralización de etilenglicol por foto-fenton asistido con ferrioxalato [J]. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 2016, **32**(2): 213-226.
- [24] Balmer M E, Sulzberger B. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(14): 2418-2424.
- [25] Deng J, Shao Y, Gao N, *et al.* Zero-valent iron/persulfate(Fe^0/PS) oxidation acetaminophen in water[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2014, **11**(4): 881-890.
- [26] Tan C Q, Gao N Y, Zhou S Q, *et al.* Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **253**: 229-236.
- [27] Lin C C, Wu M S. Degradation of ciprofloxacin by UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process in a large photoreactor[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, **285**: 1-6.
- [28] Kusic H, Peternel I, Ukić S, *et al.* Modeling of iron activated persulfate oxidation treating reactive azo dye in water matrix[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **172**(1): 109-121.

CONTENTS

Emission Inventory and Prediction of Non-road Machineries in the Yangtze River Delta Region, China	HUANG Cheng, AN Jing-yu, LU Jun (3965)
Vehicle Exhaust Emission Characteristics and Their Contributions in Jiangsu Province	LI Li, ZHANG Jie, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (3976)
Historical Trends of Atmospheric Pb and Hg Emissions from Fossil Fuel Combustion in Shanghai	YANG Jing, CHEN Long, LIU Min, <i>et al.</i> (3987)
Emission Inventory of Atmospheric Pollutants and VOC Species from Crop Residue Burning in Guangdong Province	SUN Xi-bo, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (3995)
Mass Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	LI Yan-pei, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (4002)
Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Summer and Winter in Ji'nan City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4014)
PM _{2.5} Pollution Characterization and Cause Analysis of a Winter Heavy Pollution Event, Liaocheng City	ZHANG Jing-qiao, WU Ya-jun, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (4026)
Concentrations, Sources, and Dry Deposition Fluxes of Different Forms of Phosphorus in Qingdao Aerosols in Summer	WANG Nan, MA Miao, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (4034)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Winter in Jincheng	YANG Fan, YAN Yu-long, GE Yun-fei, <i>et al.</i> (4042)
Enrichment Levels and Comprehensive Pollution Assessment of Dust Heavy Metals in Winter in Beijing	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, LI Da-jun, <i>et al.</i> (4051)
Characteristics of Atmospheric BTX near a Main Road in Hefei City	MENG Fan-hao, QIN Min, LIANG Shuai-xi, <i>et al.</i> (4060)
Ozone Generation Potential and Highly Contributing Substances of NMOCs from Landfill Working Face	LI Hao, LIU Yan-jun, CHEN Tan, <i>et al.</i> (4070)
Emission Characteristics of Wind-Eroded Dust from Concrete Batching Plants in Beijing	LI Bei-bei, HAN Kai-li, QIN Jian-ping, <i>et al.</i> (4078)
Seasonal Variation Characteristics of Pollution Risk in a Riverside Source Area Based on Source Apportionment	GAO Xiang, ZUO Rui, GUO Xue-ru, <i>et al.</i> (4086)
Evaluation of Effect of Urban Non-point Source Pollution Control on Porous Asphalt-Bio-retention Combined Roads	GONG Man-li, ZUO Jun-jie, REN Xin-xin, <i>et al.</i> (4096)
Composition, Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Lanzhou Reach of the Yellow River	ZHAO Xia-ting, LI Shan, WANG Zhao-wei, <i>et al.</i> (4105)
Characterization of Dissolved Organic Matter Fractions in the Ning-Meng Section of the Yellow River and Relationship with Metal Ions	XI Yue, WANG Ting, NI Jin-ren, <i>et al.</i> (4114)
Comparative Characteristics of Optical Absorption in Waters from Yiluo River and Huntai River in Spring	LI Liu-yang, SHAO Tian-tian, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4122)
Seasonal Variations in River Water Chemical Weathering and Its Influence Factors in the Malian River Basin	WANG Yu-shan, HAN Shuang-bao, DENG Qi-jun, <i>et al.</i> (4132)
Characteristics and Genesis of NO ₃ Type Water in Shallow Groundwater in Liujiang Basin	XU Jin, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (4142)
Development and Evaluation of a Sustainable Long-release Carbon Material Applied for In-Situ Remediation of Groundwater Nitrogen Pollution	ZHANG Wen, YIN Lin, ZHOU Nian-qing (4150)
Phosphorus Forms and Distribution Characteristics in the Sediment and Soil of the Water-Level-fluctuating Zone in the Main Stream of the Three Gorges Reservoir	ZHANG Zhi-yong, WAN Cheng-yan, HU Hong-qing, <i>et al.</i> (4161)
Distribution Characteristics and Release Fluxes of Phosphorus Forms in Xiangxi Bay Sediments in the Three Gorges Reservoir Before and After Impoundment	LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Zirconium-modified Zeolite Addition on Phosphorus Release and Immobilization in Heavily Polluted River Sediment	HE Si-qi, ZHANG Wei, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (4179)
Impact of Human Activities on Net Anthropogenic Nitrogen Inputs (NANI) at Township Scale in Erhai Lake Basin	LI Ying, LIU Hong-bin, LEI Qiu-jiang, <i>et al.</i> (4189)
Simulation of Inorganic Nitrogen Fluxes at the Sediment-water Interface in a Typical Intertidal Zone, Eastern China	NIE Jia-qin, WANG Dong-qi, CHEN Jie, <i>et al.</i> (4199)
Effects of Aquaculture on Ammonia-oxidizing Prokaryotes in Sediments of Eastern Lake Taihu	CHU Yu, HE Xiao-wei, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4206)
Transformation of Ammonia in Wetland Sediments for Treatment of Mining Wastewater	WANG Hai-bo, MA Ding, YUE Zheng-bo, <i>et al.</i> (4215)
Distribution Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Resistance Genes in a Drinking Water Source in East China	HU Ya-ru, JIANG Lei, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (4222)
Distribution Characteristics of Sulfonamides and Sulfamethoxazole-Resistant Bacteria in Tannery Wastewater Treatment Processes	HUA Li, LI Lu, YANG Chun-yan (4229)
Effects of Different Substrates and Particle Sizes on Wastewater Purification	ZHAO Lin-li, SHAO Xue-xin, WU Ming, <i>et al.</i> (4236)
Substrate Flow by Different Biochemical Activities in the Urban Sewage Network	YAO Xiang-yi, SHI Xuan, SANG Lang-tao, <i>et al.</i> (4242)
Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process	WANG Xu-dong, SHI Cai-xia, LIAO Zheng-wei, <i>et al.</i> (4249)
Enhanced Degradation of Aniline by PS Oxidation in the Presence of UV and Ferric Oxalate	HAN Dong-hui, LI Ying, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (4257)
Behavior and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Wastewater of A/O ² and A/O/H/O Processes	WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, LIU Guo-xin, <i>et al.</i> (4265)
Effects of Long-term Side Stream Extract on Phosphorus Removal and Recovery Performance of EBPR System	YU Xiao-jun, LI Jie, ZHOU Meng, <i>et al.</i> (4274)
Effect of NaCl Salinity on Extracellular Polymeric Substances and Bioflocculation of Anoxic Sludge in A ² /O Process	ZHANG Lan-he, TIAN Rui, GUO Jing-bo, <i>et al.</i> (4281)
Effect of Temperature and pH on Nitrogen Conversion in Feammox Process	CHEN Fang-min, JIN Run, YUAN Yan, <i>et al.</i> (4289)
Inhibitory Kinetics of Free Ammonia (FA) on Ammonia-oxidizing Bacteria (AOB)	SUN Hong-wei, YU Xue, GAO Yu-xue, <i>et al.</i> (4294)
Effect of HRT on Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Heterotrophic Denitrification	AN Fang-jiao, ZHAO Zhi-chao, HUANG Li, <i>et al.</i> (4302)
Reactivation Performance of Nitrosation Flocculent Sludge After Long-term Storage	LI Tian, WEI Fan-kai, WANG Yu-chang, <i>et al.</i> (4310)
Analysis of Characteristics and Sources of Heavy Metals in Farmland Soils in the Xijiang River Draining of Guangxi	SONG Bo, ZHANG Yun-xia, PANG Rui, <i>et al.</i> (4317)
Soil Organic Carbon of Purple Soil as Affected by Different Application of Biochar	LUO Mei, TIAN Dong, GAO Ming, <i>et al.</i> (4327)
Effects of Straw and Biochar Addition on Soil Carbon Balance and Ecological Benefits in a Rape-maize Rotation Planting System	LI Jiao, TIAN Dong, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4338)
Potential to Ensure Safe Production from Rice Fields Polluted with Heavy Cadmium by Combining a Rice Variety with Low Cadmium Accumulation, Humic Acid, and Sepiolite	XIE Xiao-mei, FANG Zhi-ping, LIAO Min, <i>et al.</i> (4348)
Interactive Effects of Ozone and Drought on Antioxidant Enzyme Activities of Poplar Leaves	ZHOU Hui-min, LI Pin, GAO Feng, <i>et al.</i> (4359)
Effects of Different Levels of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Enzyme Activity and Distribution of Thermotolerant Coliforms	HAN Yang, LI Ping, QI Xue-bin, <i>et al.</i> (4366)
Characteristics of Heavy Metals in Chicken Manure Organic Fertilizers in the Huang-Huai-Hai Region and related Environmental Risk Assessment	LI Fa, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (4375)
Heavy Metal Content of Rural Living Solid Waste and Related Source and Distribution Analysis	JIN Qi, GAO Hong, YUE Bo, <i>et al.</i> (4385)