

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,李奇锋,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O₃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,黄煊芳 (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 *Burkholderia* 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,莫渊辉 (630)

基于新一代测序技术的A²O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,王建宇 (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,陶澍,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Fe₃O₄微/纳米材料对十溴联苯的热催化降解 黄鑫辰,宗刚,刘焯焯,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N₂O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)

pH 对高锰酸钾氧化降解苯胺类化合物动力学的影响

王辉¹, 孙波², 关小红^{1*}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 以苯胺和对氯苯胺为目标污染物, 在假一级动力学实验条件下 (KMnO_4 初始浓度是目标有机物初始浓度的 10 倍), 考察了 pH 对 KMnO_4 氧化降解苯胺类化合物的动力学的影响. 发现在 KMnO_4 氧化降解苯胺类化合物的过程中存在明显的自催化现象, 推测这种自催化现象可能是由于原位生成的 MnO_x 在其表面络合目标污染物, 从而促进了 KMnO_4 对污染物的氧化速率. 对不同 pH 条件下 KMnO_4 氧化苯胺类化合物的动力学数据进行了假一级拟合获得假一级反应速率常数 (k_{obs}), 通过 KMnO_4 浓度与 k_{obs} 进一步得到的二级反应速率常数 k'' ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 随 pH 的增加先升高后降低, 在苯胺和对氯苯胺各自的 pK_a 附近时达到最大, 即文献中提出的类抛物线现象. 笔者之前提出的质子传递模型可以很好地拟合 KMnO_4 氧化苯胺和对氯苯胺的二级反应速率常数随 pH 的变化趋势.

关键词: 高锰酸钾; 苯胺类化合物; 自催化; 类抛物线现象; 质子传递模型

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)02-0588-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.2016.02.025

Influence of pH on Kinetics of Anilines Oxidation by Permanganate

WANG Hui¹, SUN Bo², GUAN Xiao-hong^{1*}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: To investigate the effect of pH on the oxidation of anilines by potassium permanganate, aniline and *p*-Chloroaniline were taken as the target contaminants, and the experiments were conducted under the condition with potassium permanganate in excess over a wide pH range. The reaction displayed remarkable autocatalysis, which was presumably ascribed to the formation of complexes by the in situ generated MnO_x and the target contaminants on its surface, and thereby improved the oxidation rate of the target contaminants by permanganate. The reaction kinetics was fitted with the pseudo-first-order kinetics at different pH to obtain the pseudo-first-order reaction constants (k_{obs}). The second-order rate constants calculated from permanganate concentration and k_{obs} increased with the increase of pH and reached the maximum near their respective pK_a , after which they decreased gradually. This tendency is called parabola-like shaped pH-rate profile. The second-order rate constants between permanganate and anilines were well fitted by the proton transfer model proposed by us in previous work.

Key words: permanganate; anilines; auto-catalysis; parabola-like shaped pH-rate profile; proton transfer model

KMnO_4 作为一种强氧化剂, 相较于臭氧、氯气、高铁酸盐等, 虽然在纯水中氧化有机物的反应速率远远低于臭氧, 略低于高铁和氯气, 但是在实际水体中, 当氧化剂的剂量相同的情况下, 由于 KMnO_4 在实际水体中比较稳定, 对反应物的选择性比较好, KMnO_4 对有机物的去除率却大于其它 3 种氧化剂^[1]. 同时 KMnO_4 在氧化降解有机物的过程中不会产生有毒有害的卤代消毒副产物^[2], 因此相较于其他氧化剂应用在水处理中具有一定的优势. 作为一种绿色氧化剂, KMnO_4 已经在水处理中得到广泛地应用. 在我国水厂中, KMnO_4 氧化技术广泛被用于控制臭味和微生物的生长, 抑制地表水中藻类的繁殖, 去除藻毒素, 同时能够有效去除色度、铁锰含量、亚硝酸盐含量等, 同时其氧化产物二氧化锰可

促进 KMnO_4 氧化过程的进行, 同时具有助凝作用, 可协同去除水体中污染物^[3].

近些年一些研究者相继在饮用水水源中检测到 POPs (持久性有机污染物)、EDCs (内分泌干扰物) 和 PPCPs (药物及个人护理品) 等新兴有机污染物, 引起了人们对水环境生态安全和城市饮用水水质安全的担忧. KMnO_4 用于去除水中的一些 EDCs/PPCPs 具有比较突出的优势, 一方面是因为这些有机物中含有易被 KMnO_4 氧化的不饱和官能团 (酚羟基、芳胺基和 C=C 双键), 另一方面则是由于

收稿日期: 2015-08-14; 修订日期: 2015-09-19

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07403-001)

作者简介: 王辉 (1990 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为给水处理理论与技术, E-mail: 2014wanghui@tongji.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: guanxh@tongji.edu.cn

KMnO_4 氧化过程中不会产生有毒有害的副产物. 因此许多研究者就 KMnO_4 氧化不同微量有机物的反应历程、反应动力学等作了深入研究^[3~5]. 通常认为 KMnO_4 的氧化能力在 pH 5.0 ~ 9.0 之间保持不变, 当 pH < 5.0 或 pH > 9.0 时分别存在酸催化和碱催化的现象^[6]. 在之前的研究中, 传统的酸碱混合理论一直被用来解释 pH 对 KMnO_4 氧化酚类等化合物动力学的影响^[7], 直到 Waldemer 等^[4] 首次报道了 8 种氯酚被 KMnO_4 氧化的速率常数和 pH 的关系不能简单地用酸碱模型来解释. Jiang 等^[5] 和 Zhang 等^[8] 后来也分别报道了 KMnO_4 氧化 2,4-二氯酚、三氯生和双酚 A 的速率常数随 pH 升高非单调上升的趋势, 他们对此都未作出合理的解释.

在 Du 等^[9] 的研究中, 作者系统考察了 pH 对 KMnO_4 氧化酚类污染物动力学的影响, 发现在 pH 5.0 ~ 9.0 的范围内, KMnO_4 氧化不同取代位的一氯酚、二氯酚和三氯酚的二级速率常数随着 pH 的升高先增后减, 并在各自 $\text{p}K_a$ 附近达到最大值. 而 KMnO_4 氧化苯酚和五氯酚的二级反应速率常数在该 pH 范围内分别呈现单调上升和单调下降的趋势, 其原因在于苯酚和五氯酚的 $\text{p}K_a$ 不在 pH 5.0 ~ 9.0 的范围内. 作者称这种现象为类抛物线趋势. 传统的酸碱混合理论无法很好地解释这个现象, 于是作者提出了 KMnO_4 氧化酚类化合物的质子传递理论, 其中分子态酚类与 KMnO_4 直接发生反应并形成氧化产物; 而电离态酚类会先与 KMnO_4 形成中间产物 (此步反应为限速步骤), 中间产物会结合质子并形成终产物. 作者用该理论推导出的动力学方程可以很好地模拟 KMnO_4 氧化不同酚类化合物的二级速率常数随 pH 变化的类抛物线趋势.

Jiang 等^[10] 考察了 pH 对 KMnO_4 氧化降解几种溴酚动力学的影响, 发现 KMnO_4 对溴酚有较强的氧化能力, 其反应的最大二级速率常数对应的 pH 在溴酚的 $\text{p}K_a$ 附近, 二级反应速率常数随着 pH 的变化呈现一个类似钟形的趋势. 由于已有报道中 KMnO_4 氧化几种羟基环己胺羧酸类物质的类似钟形趋势和 KMnO_4 氧化氯酚类物质的类抛物线现象^[6,11], 作者分别采用了报道中所使用的两种模型对 KMnO_4 氧化几种溴酚的二级反应速率常数随 pH 的变化进行了拟合, 发现质子传递模型可更好地拟合 KMnO_4 氧化溴酚的反应速率常数随 pH 的变化趋势.

而 Zhang 等^[12] 在研究 KMnO_4 氧化苯胺时发现, KMnO_4 氧化苯胺的速率常数在 pH = 5.0 即苯胺

的 $\text{p}K_a$ (4.87) 附近时达到最大值. 于是笔者推测, 类抛物线现象不仅会出现在 KMnO_4 氧化酚类物质过程中, 也有可能出现在 KMnO_4 氧化苯胺类物质过程中.

于是本研究以苯胺、对氯苯胺为目标污染物, 系统地分析了 pH 对 KMnO_4 氧化苯胺类化合物的二级反应速率常数随 pH 的变化趋势.

1 材料与方法

1.1 化学试剂

KMnO_4 为优级纯, 硫代硫酸钠为分析纯, 购于天津市化学试剂厂. 苯胺 (aniline) 和对氯苯胺 (*p*-Chloroaniline) 为分析纯, 购于国药集团上海化学试剂有限公司, 其结构式见图 1. 甲醇为色谱纯, 购于 Merck 公司. 冰乙酸、醋酸钠、硼酸、硼砂均为分析纯, 购于江苏强顺功能化学股份有限公司. 其他试剂均为分析纯, 购于国药集团上海化学试剂有限公司.

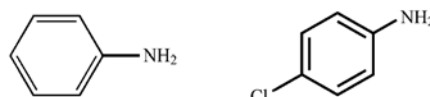


图 1 苯胺和对氯苯胺结构式

Fig. 1 Molecular structural formulas of aniline and *p*-Chloroaniline

1.2 实验方法

苯胺和对氯苯胺的动力学实验采用 500 mL 烧瓶. 实验操作如下: 配制含有一定浓度缓冲溶液的 5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯胺类溶液 500 mL, 并利用 NaOH 和 HCl 调节到所需 pH. 本实验需考察不同 pH 的影响, 选取 pH 范围为 3.0 ~ 9.0, 在 pH 4.0 ~ 6.0 范围内采用 1.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸/乙酸钠缓冲溶液调节, pH 8.0 ~ 9.0 时采用 10.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼酸/硼砂缓冲溶液调节, 其他 pH 采用 NaOH 和 HCl 调节初始 pH. 保证反应过程 pH 的变化在 ± 0.1 范围内. 加入 500 μL 的 KMnO_4 溶液 (50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 搅拌并计时, 一定的时间间隔取样, 加入到含有 100 μL 硫代硫酸钠 (0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 25 mL 小烧杯中终止反应. 再用 0.22 μm 的膜进行过滤, 然后样品进入 UPLC 进行分析测定. 反应过程中通过水浴加热使温度保持在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

1.3 分析方法

苯胺和对氯苯胺的浓度采用 Waters 超高效液相色谱 (ACQUITY UPLC H-Class) 进行分析. 为保证仪器的运行质量, 所有进入 UPLC 的样品都要经过 0.22 μm 滤膜过滤以防止系统发生堵塞. 使用的

色谱柱为 UPLC BEH C18 column (2.1 mm × 50 mm, 1.7 μm; Waters), 柱温恒定在 35°C ± 1°C, 流动相为不同体积比的甲醇和水或乙腈和水, 进样体积为最大量 10 μL. 检测器为荧光检测器. 利用 UPLC 分析苯胺和对氯苯胺所采用的具体流动相比例、激发波长和发射波长及保留时间见表 1.

表 1 UPLC 测定苯胺和对氯苯胺方法

Table 1 Determination methods of aniline and *p*-Chloroaniline by UPLC

有机物名称	流动相比例	激发波长/发射波长 /nm	保留时间 /min
苯胺	30/70(乙腈/水)	232/329	1.2
对氯苯胺	50/50(甲醇/水)	288/354	2.3

2 结果与讨论

2.1 KMnO₄ 氧化降解苯胺类化合物的自催化现象

图 2 给出了在 pH 为 4.0 和 5.0 假一级实验条

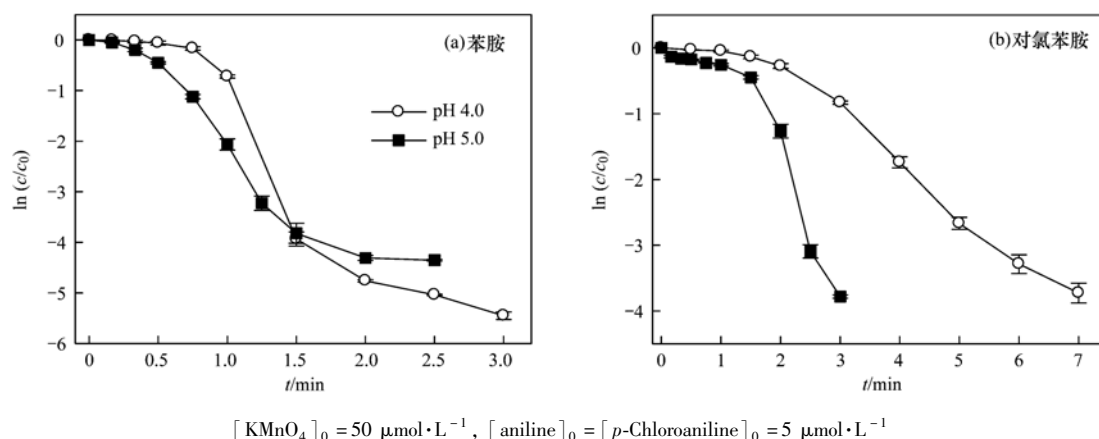


图 2 pH 4.0 和 5.0 时 KMnO₄ 氧化降解苯胺和对氯苯胺过程的动力学(自催化现象)

Fig. 2 Kinetics of aniline and *p*-Chloroaniline oxidation by permanganate at pH 4.0 and 5.0 (the autocatalytic phenomenon)

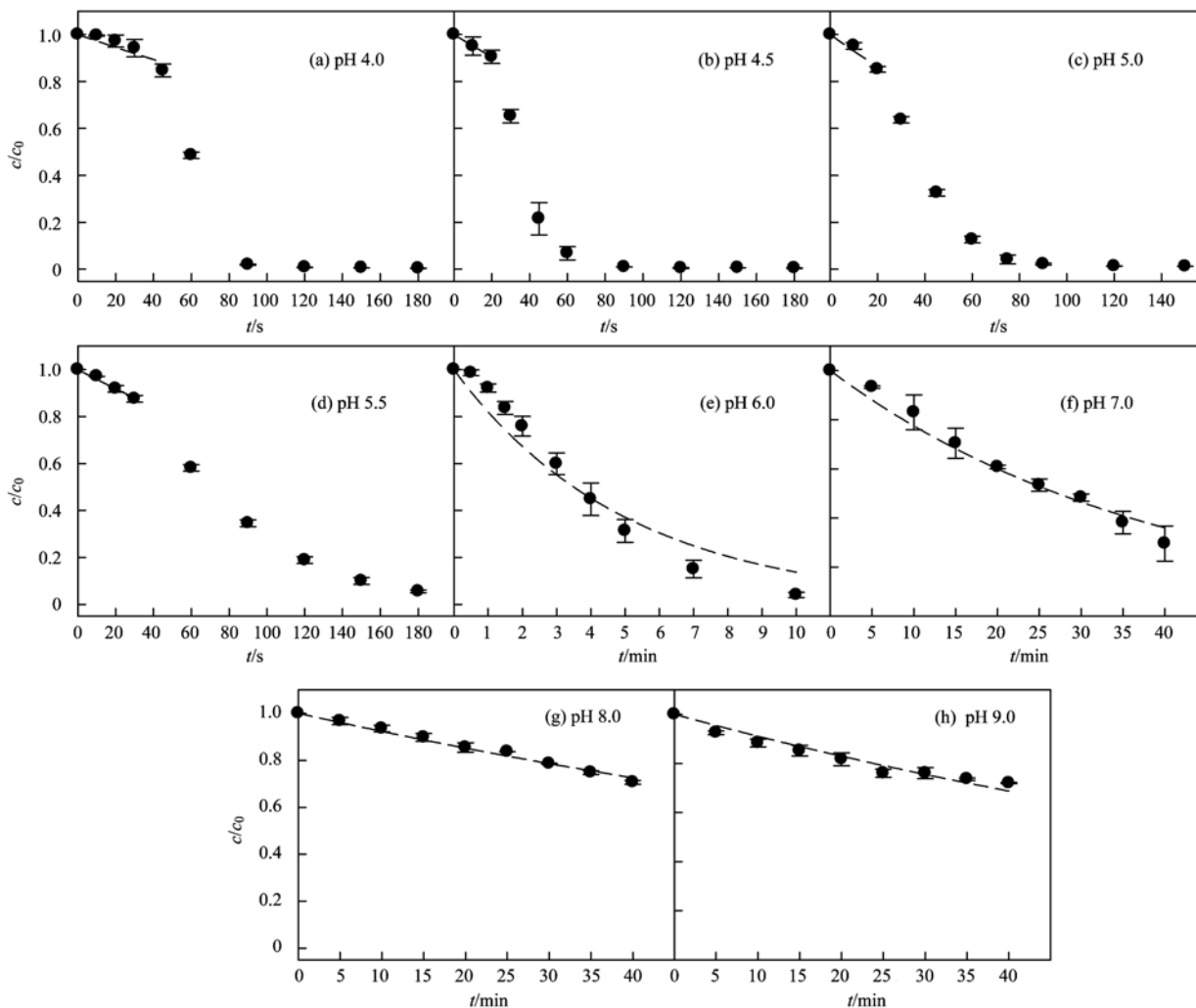
2.2 pH 对 KMnO₄ 氧化降解苯胺类化合物的影响

图 3 和图 4 分别给出了不同 pH 条件下 KMnO₄ 氧化降解苯胺和对氯苯胺的动力学曲线. 从图 3 可以看出在较低的 pH 下, 即 pH 分别为 4.0、4.5、5.0 时, 苯胺均在 3 min 内被降解完. 而随着 pH 的升高, 苯胺的降解时间延长, 即苯胺在酸性条件下更易被 KMnO₄ 氧化. 图 4 中 KMnO₄ 氧化对氯苯胺也表现出相似的规律, 只是在相同 pH 条件下, KMnO₄ 与对氯苯胺的反应要比苯胺慢, 这是由于对氯苯胺的苯环上多了一个氯取代基, 氯取代基对苯环上的 π 电子会产生吸电子的诱导效应和供电子的共轭效应, 前者会降低苯环上的电子云密度而后者的作用正好相反. 对于对氯苯胺来说, 前者的作用大于后者, 因此相比于苯胺, KMnO₄ 氧化对氯苯胺要慢很多. 由于在 Zhang 等^[8]的研究中已经证实 KMnO₄ 与苯胺的反应满足典型的二级反应动力学, 即该反

应对于 KMnO₄ 和苯胺都是一级的, 于是 KMnO₄ 与苯胺类化合物的反应可以用式(1)来描述, 即:

$$-\frac{dc}{dt} = k_{\text{obs}}c = k''[\text{Mn(VII)}]c \quad (1)$$

式中, c 是苯胺的浓度, k'' 是二级反应速率常数 [L·(mol·s)⁻¹], 可以通过 KMnO₄ 浓度和假一级速率常数获得. 分别对图 3 和图 4 中不同 pH 条件下 KMnO₄ 氧化降解苯胺和对氯苯胺的动力学数据进行了假一级拟合(其中由于在较低 pH 时存在自催化, 对比较接近假一级动力学的初始阶段进行了拟合), 从而得出假一级速率常数. 图 5 给出了不同 pH 下 KMnO₄ 氧化降解苯胺和对氯苯胺二级反应速率常数. 从中可以看出二者的二级反应速率常数受 pH 的影响较大, 分别呈现先增加后减小的趋势, 并在各自的 pK_a(苯胺和对氯苯胺的 pK_a 分别为 4.89 和 3.98)附近呈现最大值.

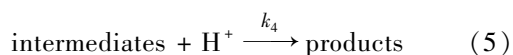
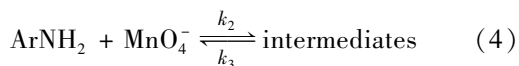
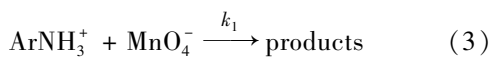
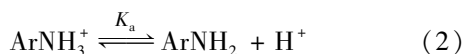


$[\text{KMnO}_4]_0 = 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{aniline}]_0 = 5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图3 不同 pH 下 KMnO_4 氧化降解苯胺的动力学

Fig. 3 Kinetics of aniline oxidation by permanganate at different pH

参照杜鹃山^[6]提出的质子传递模型,得到如下 5 个方程:

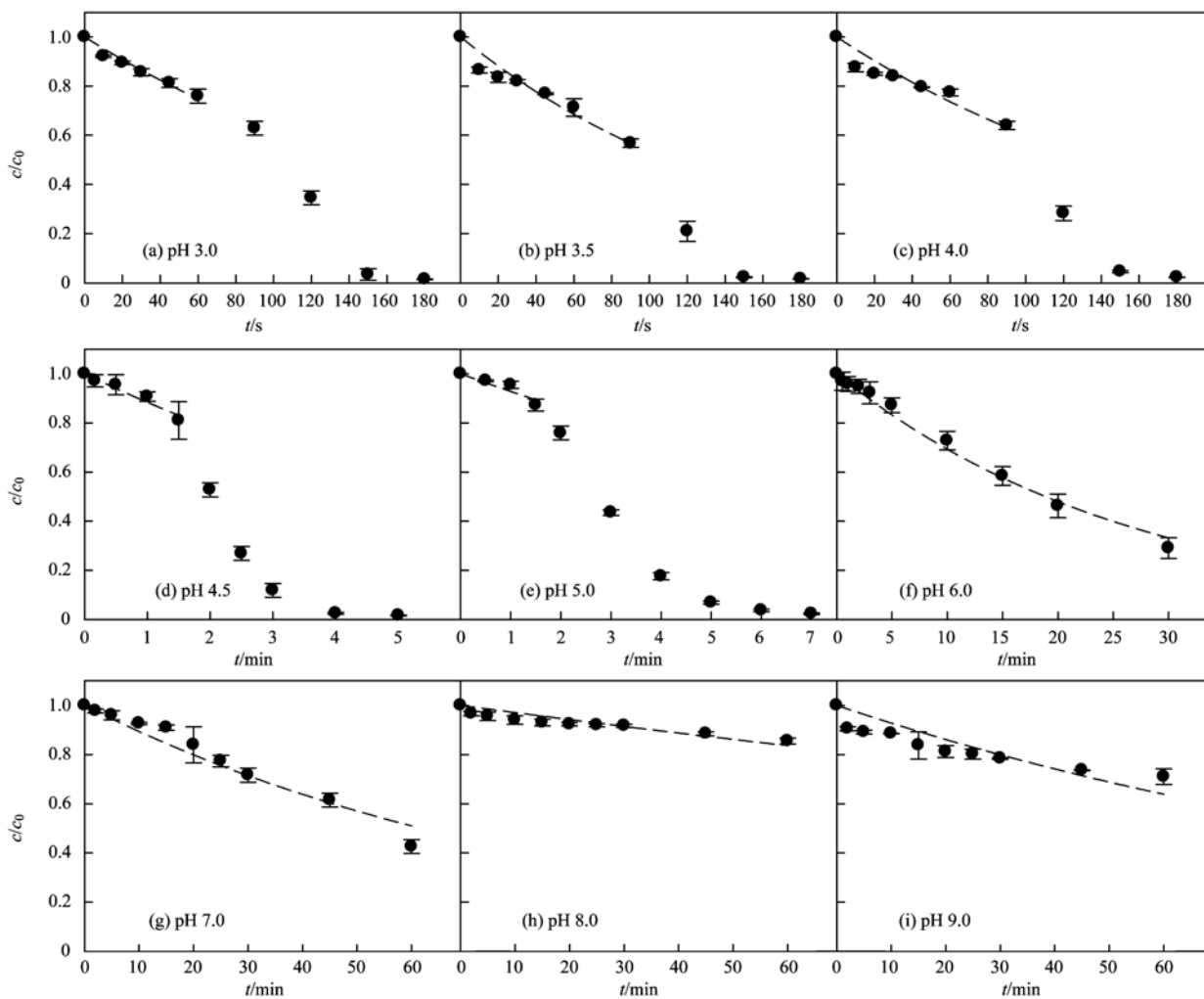


$$k'' = \frac{k_1}{(K_a/[\text{H}^+] + 1)} + \frac{k_2}{([\text{H}^+ + k_3/k_4])([\text{H}^+]/K_a + 1)} [\text{H}^+] \quad (6)$$

由上述方程可知 KMnO_4 与质子态的苯胺反应也会氧化分子态苯胺。其中质子态苯胺与 KMnO_4 直接反应并形成氧化产物; 而分子态苯胺先与

KMnO_4 形成中间产物, 然后中间产物得到一个质子并形成终产物。速率方程可以通过上述反应式进行推导, 最终可得到 KMnO_4 氧化过程的动力学模型。由模型推导出的速率常数表达式可由式(6)表示。式(6)是两部分代数式的加和, 其中第一部分为不同 pH 下高锰酸钾氧化质子态苯胺对苯胺总氧化速率的贡献, 而第二部分为不同 pH 下高锰酸钾氧化分子态苯胺对苯胺总氧化速率的贡献。由于只存在氢离子浓度这个唯一变量, 因此可以发现随着 pH 的增加 (H^+ 浓度不断减小) 质子苯胺的贡献越来越小, 会表现为单调下降的趋势; 而分子态苯胺的贡献随 pH 的变化表现为开口向下的抛物线形式。高锰酸钾氧化苯胺的过程是这两部的加和, 因此整体趋势表现为类抛物线形式。

用式(6)对本实验得到的苯胺和对氯苯胺的二



$$[\text{KMnO}_4]_0 = 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{p-Chloroaniline}]_0 = 5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

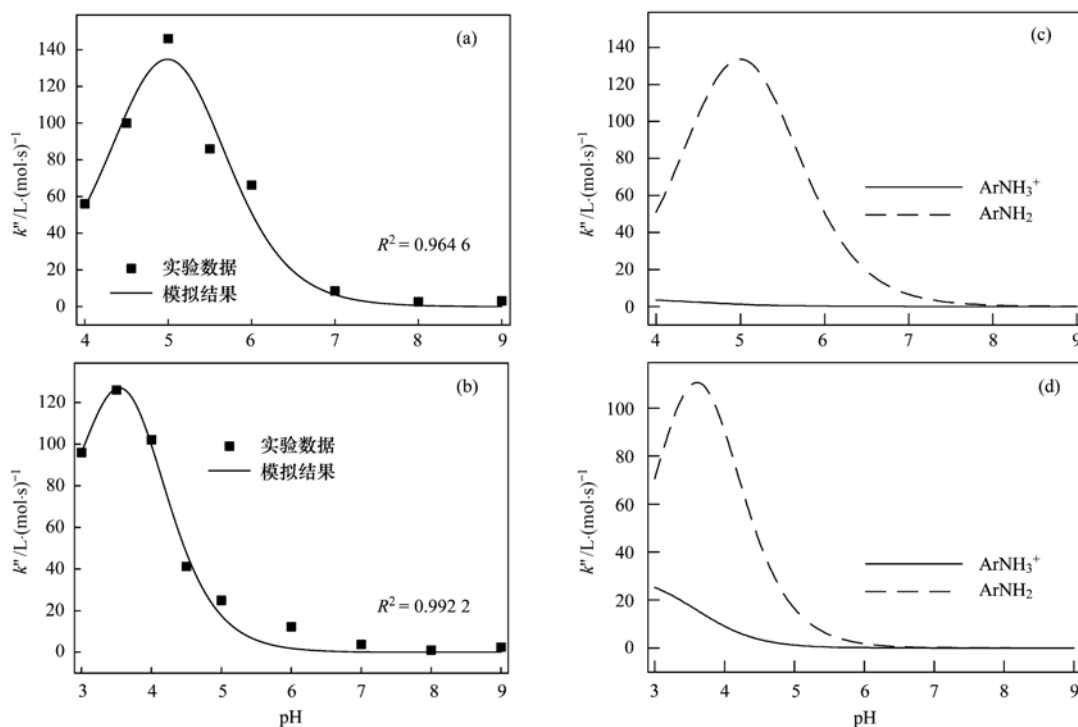
图 4 不同 pH 下 KMnO_4 氧化降解对氯苯胺的动力学

Fig. 4 Kinetics of *p*-Chloroaniline oxidation by permanganate at different pH

级反应速率常数进行了拟合,具体的拟合结果(得到公式中对应的参数苯胺为: $k_1 = 4.226$, $k_2 = 255.317$, $k_3/k_4 = 3.835 \times 10^{-6}$; 对氯苯胺: $k_1 = 31.465$, $k_2 = 442.738$, $k_3/k_4 = 2.489 \times 10^{-4}$)以及 R^2 如图 5 所示. 从中可以看出,对于苯胺和对氯苯胺的模拟结果 R^2 分别达到 0.964 6 和 0.992 2, 其中图 5(c)、5(d) 分别表示苯胺和对氯苯胺中质子态和分子态两组分对苯胺总体氧化速率的贡献,从中可以看出分子态组分对总的反应速率常数做出了主要贡献. 式(6)能很好地模拟图 5 中的类抛物线型变化规律,说明 KMnO_4 氧化降解苯酚类的动力学机制也适用于苯胺类物质.

对图 5(c)、5(d) 进一步分析可以发现,虽然对于苯胺和对氯苯胺都是分子态的组分对氧化速率做出了主要贡献,但对氯苯胺质子态对总速率常数

的贡献比例要比苯胺大,这与对氯苯胺苯环上氯取代基有关. 杜鹃山^[6]在有关 pH 对 KMnO_4 氧化不同取代位氯酚速率常数的影响研究中也得出了相似的结果,即通过拟合得到的 KMnO_4 氧化电离态苯酚的速率要远远大于氧化分子态苯酚的速率,但是对于其余氯酚,氯取代基的增多会降低高锰酸钾氧化电离态氯酚的速率,这属于典型的亲电反应;但分子态氯酚的降解速率却随着氯取代基的增加而上升. 这种变化趋势的最终结果就是当酚类含有的氯取代基达到一定数量时,高锰酸钾氧化分子态酚类的速率会反超电离态酚类,最后导致 KMnO_4 氧化分子态五氯酚要远远大于电离态的五氯酚. 通过建立反应速率常数和目标有机物的结构参数之间的线性自由能关系,分析得出氯取代基对 KMnO_4 氧化离子态酚类的影响是由亲电机理决定的,即随着氯取代基增多,由于其吸电子效应,电离态酚类难以被 KMnO_4



(a) 苯胺, (b) 对氯苯胺, (c) 和 (d) 为 pH 对高锰酸钾氧化质子态、分子态的苯胺和对氯苯胺的影响

图 5 不同 pH 下 KMnO_4 氧化降解苯胺和对氯苯胺的二级反应速率常数及其拟合结果

Fig. 5 Second-order rate constants and the modeled pH-rate profiles of aniline and *p*-Chloroaniline oxidation by permanganate at different pH

氧化;而对于分子态氯酚,随着氯取代基增多,邻位氯原子与酚羟基氢原子形成的分子内氢键变短,降低氧化势,使其更易被 KMnO_4 氧化. 由于苯胺类化合物与酚类化合物结构相似,因此推测,氯取代基对 KMnO_4 氧化两种组分的氯取代苯胺的影响具有相似机制.

3 结论

(1) KMnO_4 在氧化降解苯胺类物质过程中存在自催化现象,尤其在 pH 较低的情况下较为显著,而这可能与反应过程中生成的 MnO_x 有关,推测 MnO_x 能够将目标有机物吸附络合到其表面,从而促进高锰酸钾与目标有机物的反应,而 pH 则会影响 MnO_x 的表面吸附量,从而影响反应速率.

(2) KMnO_4 与苯胺和对氯苯胺反应的二级速率常数随 pH 的变化也呈现类抛物线的趋势,并且在各自的 $\text{p}K_a$ 附近达到最大值. 利用笔者课题组前期提出的质子传递模型对所得到的二级反应速率常数进行了拟合,拟合的结果证明该模型能够很好地解释 KMnO_4 与苯胺类化合物的反应速率常数随 pH 的变化规律.

参考文献:

[1] Jiang J, Pang S Y, Ma J, *et al.* Oxidation of phenolic endocrine

disrupting chemicals by potassium permanganate in synthetic and real waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** (3): 1774-1781.

[2] He D, Guan X H, Ma J, *et al.* Influence of different nominal molecular weight fractions of humic acids on phenol oxidation by permanganate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(21): 8332-8337.

[3] Guan X H, He D, Ma J, *et al.* Application of permanganate in the oxidation of micropollutants; a mini review[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2010, **4**(4): 405-413.

[4] Waldemer R H, Tratnyek P G. Kinetics of contaminant degradation by permanganate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(3): 1055-1061.

[5] Jiang J, Pang S Y, Ma J, *et al.* Oxidation of triclosan by permanganate (Mn(VII)): Importance of ligands and in situ formed manganese oxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(21): 8326-8331.

[6] 杜鹃山. pH 和腐殖酸对高锰酸钾氧化酚类化合物动力学的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012. 4-6.

[7] Hu L H, Martin H M, Arce-bulted O, *et al.* Oxidation of carbamazepine by Mn(VII) and Fe(VI) : reaction kinetics and mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (2): 509-515.

[8] Zhang J, Sun B, Guan X H, *et al.* Oxidative removal of bisphenol A by permanganate; Kinetics, pathways and influences of co-existing chemicals [J]. *Separation and Purification*

- Technology, 2013, **107**: 48-53.
- [9] Du J S, Sun B, Zhang J, *et al.* Parabola-Like shaped pH-Rate profile for phenols oxidation by aqueous permanganate [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(16): 8860-8867.
- [10] Jiang J, Gao Y, Pang S Y, *et al.* Oxidation of bromophenols and formation of brominated polymeric products of concern during water treatment with potassium permanganate[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(18): 10850-10858.
- [11] Stewart R, MacPhee J A. Bell-shaped pH-rate profile for an oxidation. Reaction of permanganate with hydroxycyclohexanecarboxylic acids[J]. Journal of the American Chemical Society, 1971, **93**(17): 4271-4275.
- [12] Zhang J, Zhang Y, Wang H, *et al.* Ru (III) catalyzed permanganate oxidation of aniline at environmentally relevant pH [J]. Journal of Environmental Science, 2014, **26**(7): 1395-1402.
- [13] 丁浩. 高锰酸钾氧化水中典型二级芳香胺类污染物动力学与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013. 24-28.

《环境科学》征稿简则

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

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

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

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

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

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

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

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

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

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

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

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

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

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

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

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

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 Qingbang 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