

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.06.2014111201

刘源,徐仁扣.低分子量有机化合物对 MnO_2 和土壤氧化锰的还原溶解作用[J].环境化学,2015,34(6):1037-1042

LIU Yuan, XU Renkou. Reductive dissolution of MnO_2 and manganese oxides in soils by low-molecular-weight organic compounds [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(6): 1037-1042

低分子量有机化合物对 MnO_2 和 土壤氧化锰的还原溶解作用*

刘 源^{1,2} 徐仁扣^{1**}

(1. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京, 210008; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘 要 为考察土壤锰氧化物的还原溶解行为, 本文选取常见的根系分泌的 8 种有机酸(抗坏血酸、香草酸、柠檬酸、草酸、酒石酸、水杨酸、半胱氨酸和邻苯二甲酸)和 1 种酚类化合物(邻苯二酚), 人工合成的 MnO_2 和 5 种富含氧化锰的土壤(广东徐闻的砖红壤、海南澄迈的砖红壤、云南昆明的砖红壤、浙江嵊县的红壤和江苏南京的黄棕壤), 研究了有机化合物对氧化锰的还原溶解作用. 结果表明, 较低 pH 和较高温度有利于有机化合物对 MnO_2 的还原溶解. 在 pH 4.5—5.5 和温度 5—45 °C 范围内, 不同有机化合物还原溶解 MnO_2 能力的大小顺序为: 邻苯二酚 > 半胱氨酸 > 抗坏血酸 > 香草酸 > 柠檬酸 > 草酸 ≈ 酒石酸 > 水杨酸 ≈ 邻苯二甲酸. 邻苯二酚、半胱氨酸和抗坏血酸对土壤中氧化锰也有较强的还原溶解能力. 当 5 种土壤比较时, 徐闻砖红壤中还原溶解出的锰量最高, 其次为昆明砖红壤, 嵊县红壤中还原溶解出的锰量最小. 当有还原性有机化合物存在时徐闻砖红壤、昆明砖红壤和澄迈砖红壤中的氧化锰容易发生还原溶解反应, 增加土壤中可溶态和交换态 Mn^{2+} 的含量, 并可能对植物产生锰毒害.

关键词 有机化合物, 二氧化锰, 土壤易还原性锰, 氧化锰的还原溶解, 锰毒.

Reductive dissolution of MnO_2 and manganese oxides in soils by low-molecular-weight organic compounds

LIU Yuan^{1,2} XU Renkou^{1**}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: In order to get an insight into the reductive dissolution behaviors of manganese oxides in soils, eight organic acids (cysteine, ascorbic acid, vanillic acid, citric acid, oxalate acid, tartaric acid, salicylic acid and phthalic acid) and one phenolic compound (catechol), synthetic MnO_2 , and five types of high-manganese oxides-containing soils (three latosols from Xuwen of Guangdong Province, Chengmai of Hainan Province and Kunming of Yunnan province, respectively, one red soil from Shengxian of Zhejiang Province and one yellow-brown soil from Nanjing of Jiangsu Province) were used to investigate the reductive dissolution of manganese oxides by these organic compounds. The results showed that low pH and high temperature favoured the reductive dissolution of MnO_2 by the organic compounds. In the range of pH 4.5—5.5 and 5—45 °C, the reductive dissolution of MnO_2 by the organic compounds followed the order: catechol > cysteine > ascorbic acid > vanillic acid > citric acid > oxalate acid ≈ tartaric acid > salicylic acid ≈ phthalic acid.

2014 年 11 月 12 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(41230855)资助.

** 通讯联系人, E-mail: rkxu@issas.ac.cn

Catechol, cysteine and ascorbic acid showed stronger ability to reduce and dissolve MnO_2 . Among the five soils, the highest amount of Mn^{2+} was reductively dissolved from the latosol from Xuwen, followed by the latosol of Kunming, and the least amount of Mn^{2+} was reductively dissolved from the red soil from Shengxian. The results presented in this study suggest that the manganese oxides in the latosols from Xuwen, Kunming and Chengmai were easy to be reduced by reducing organic compounds, which increased the contents of soluble and exchangeable Mn^{2+} in these soils and could cause manganese toxicity to plants in the soils.

Keywords: organic compounds, manganese dioxide, easily reducible manganese in soil, reductive dissolution of manganese oxide, Mn toxicity.

锰毒是酸性土壤中除铝毒之外备受关注的问题^[1].锰是植物生长必需的微量元素,但植物可利用锰含量过高时,反而对植物产生毒害作用^[2].土壤中锰的溶解受土壤中锰的储量、pH 和氧化还原电位的影响^[3-4].在碱性且通气良好的土壤中,植物缺锰情况常常发生^[5].但在锰含量较高的酸性土壤中,因淹水或压实引起局部缺氧造成氧化还原电位较低时^[6],氧化锰先于氧化铁被根际可溶性有机物还原成 Mn(II) . Mn(II) 易溶于水且在低 pH 时很稳定^[7],当 Mn(II) 含量达到一定水平时可对植物造成毒害^[8-10].根际土壤中的可溶性有机物是非常丰富的,除作物残体分解过程中形成的有机产物外,还包括一些生物分泌的有机酸(如柠檬酸、苹果酸、草酸等)、酚类化合物、氨基酸和其他有机还原性物质以及某些特定分泌物(如大麦根分泌的麦根酸、微生物分泌的各类铁载体等).不同的有机酸对氧化锰的还原溶解能力不同.一元羧酸一般络合能力很弱,二元和多元羧酸由于可形成螯合物而具有较强的络合能力,部分脂肪酸和大部分酚羟基酸还具有一定的还原能力,能与土壤中的锰氧化物发生氧化还原反应^[11-15],如抗坏血酸是土壤脂肪族有机酸中还原能力较强的^[16].土壤发生锰毒的可能性取决于其易还原性锰含量,Adams^[17]认为酸性土壤易还原性锰含量为大于 50—100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时可发生锰毒害.

为了解酸性土壤中锰的还原溶解行为,本文选取了 9 种常见的根系分泌的有机酸和酚类化合物研究了其与 2 种氧化锰和 5 种南方土壤中氧化锰的氧化还原反应,研究结果可为酸性土壤中锰毒控制提供参考.

1 材料和方法

1.1 实验材料

2 种 MnO_2 分别购自上海兴塔化工厂和上海强顺化学试剂有限公司.经 X 射线衍射鉴定,前者为软锰矿(99%),后者为无定形氧化锰(97%).有机酸、酚类和醋酸钠均为分析纯试剂.所用 5 种土壤分别为采自广东徐闻的砖红壤、海南澄迈的砖红壤、云南昆明的砖红壤、浙江嵊县的红壤和江苏南京的黄棕壤.土壤易还原性氧化锰含量分别为:435.5、304.7、325.1、230.3、281.4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 Mn 计).除黄棕壤为中性土外,其他 4 种土均为酸性土.

1.2 实验方法

实验 1:柠檬酸还原溶解 MnO_2 的动态曲线.在 2 L 大烧杯中加入含 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸和 0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸钠的 1.5 L 混合溶液,溶液 pH 值为 4.5.将烧杯置于 25 °C 恒温水浴中并用磁力搅拌器搅拌.向溶液中加入 6.0 g MnO_2 并开始计时,在一定的间隔时间采样,用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤分离固/液相,滤液中 Mn 用原子吸收分光光度法(novAA 350)测定.实验持续 48 h.

实验 2:有机化合物在不同 pH 下对 MnO_2 的还原溶解作用.称取 100 mg MnO_2 置于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 有机化合物与醋酸钠的混合溶液,有机化合物浓度为 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,醋酸钠浓度为 0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液 pH 值分别为:4.5、5.0、5.5、6.0 和 6.5.将离心管置于 25 °C 恒温振荡器中振荡 24 h 后过滤分离固/液相,用原子吸收分光光度法测定滤液中 Mn^{2+} .

实验 3:温度对 MnO_2 还原溶解的影响.称取 100 mg MnO_2 置于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 有机化合物与醋酸钠的混合溶液,混合溶液中有机化合物浓度为 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,醋酸钠浓度为 0.05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,溶

液 pH 值为 4.5.将离心管分别在 5、15、25、35、45 °C 条件下振荡 24 h 后过滤分离固/液相,用原子吸收分光光度法测定滤液中 Mn^{2+} .

实验 4:有机化合物对土壤中氧化锰的还原溶解作用.称取 100 mg 过 60 目的风干土置于 50 mL 离心管中,加入 25 mL 有机化合物与醋酸钠的混合溶液,混合溶液中有有机化合物浓度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,醋酸钠浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液 pH 值为 4.5.将离心管在 25 °C 条件下振荡 24 h 后分别向每一离心管中加入 5 mL $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液,使反应体系中 CaCl_2 的浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以释放土壤表面吸附的 Mn^{2+} [18],继续振荡 16 h 后过滤,用原子吸收分光光度法测定滤液中 Mn^{2+} .

实验 1—实验 4 的所有反应体系中均含 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸钠,用作 pH 缓冲溶液以保持反应过程中体系 pH 基本恒定.

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸还原溶解 MnO_2 的动态曲线

图 1 示柠檬酸对 2 种 MnO_2 的还原溶解动态曲线,结果表明,柠檬酸与 MnO_2 之间的氧化还原反应主要发生在 0—24 h 内,24—48 h 之间的反应很慢.因此在下一步的研究中,有机化合物与 MnO_2 的反应时间确定为 24 h.邻苯二酚、半胱氨酸和抗坏血酸还原能力很强,反应迅速,可以在较短时间内达到平衡;香草酸、草酸和酒石酸与柠檬酸相当,达到平衡时间也相当;水杨酸和邻苯二甲酸还原能力很弱,还原溶解量很小.因此,本实验选择 24 h 作为反应时间的可行的.

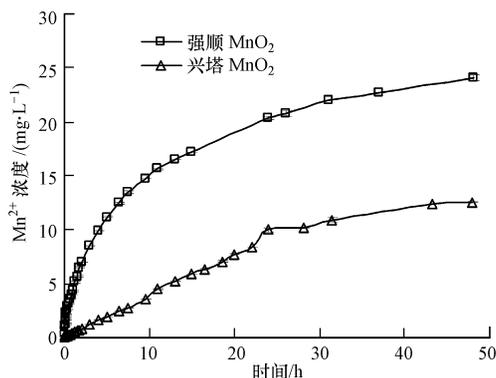


图 1 柠檬酸还原溶解 MnO_2 的动态曲线

Fig.1 The dynamic curves of reductive dissolution of MnO_2 by citric acid

图 1 结果还表明,购买自强顺化学试剂有限公司 MnO_2 还原溶出的 Mn^{2+} 量显著高于兴塔化工厂生产的 MnO_2 ,这主要与 MnO_2 的结晶形态有关.XRD 的分析结果表明,强顺 MnO_2 主要以无定形态存在,而兴塔 MnO_2 主要以结晶的软锰矿存在,由于无定形氧化锰的反应活性高于结晶形软锰矿,因此它与柠檬酸等有机化合物反应释放出更多 Mn^{2+} .另一方面,由于软锰矿在土壤中不常见,而无定形氧化锰是土壤中普遍存在的.因此,在下一步实验中,主要用强顺 MnO_2 研究不同有机化合物在不同 pH 和温度下对氧化锰还原溶解的影响.

2.2 不同 pH 和不同温度下有机化合物对 MnO_2 的还原溶解作用

所有有机化合物对 MnO_2 还原溶解均随体系 pH 的升高而减小,这主要与锰体系的氧化还原电位 (Eh) 随 pH 升高而减小有关.由方程式: $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$, 可获得 Eh 与 pH 的关系式为: $E_h = E^0 - 0.0295 \log(\text{Mn}^{2+}) - 2\text{pH}$. 质子参与 MnO_2 的还原溶解反应,随着 pH 升高 Eh 减小, MnO_2 的氧化能力减弱.

在所研究的 pH 4.5—5.5 和 5—45 °C 范围内,不同有机化合物对 MnO_2 还原溶解能力的大小顺序相似,为:邻苯二酚>半胱氨酸>抗坏血酸>香草酸>柠檬酸>草酸≈酒石酸>水杨酸≈邻苯二甲酸.当 pH > 5.8 时抗坏血酸对 MnO_2 的还原溶解能力大于半胱氨酸(图 2).图 2 结果表明,邻苯二酚、半胱氨酸和抗坏血酸等 3 种有机化合物对 MnO_2 具有较强的还原溶解能力,香草酸和柠檬酸具有中等还原溶解能力,

草酸、酒石酸、水杨酸和邻苯二甲酸的还原溶解能力很弱.邻苯二酚对 MnO_2 的还原溶解能力最强,因为它含有两个给电子的酚羟基基团(图3),且邻位的取代基对苯环的活化作用强.Stone 认为有机化合物还原溶解氧化锰反应的第一步是有机化合物在表面的吸附.锰氧化物是一种很好的吸附剂,对有机化合物有很强的吸附能力^[19-20].当邻苯二酚在 MnO_2 表面吸附时,它的2个邻位酚羟基在 MnO_2 表面形成双齿型内圈表面配合物,并将电子转移给 MnO_2 ,有利于 MnO_2 的还原溶解.半胱氨酸在低 pH 条件下以阳离子存在,容易被带负电荷的 MnO_2 吸附,是其对 MnO_2 具有较强还原溶解能力的主要原因;另一方面,半胱氨酸所带巯基与 Mn 的亲合力大于羟基,也是其对 MnO_2 具有较强还原溶解能力的原因.当体系 pH > 5.8 时,半胱氨酸对 MnO_2 的还原溶解能力低于抗坏血酸,主要由于其由阳离子转变为阴离子,在 MnO_2 表面的吸附减少所致.抗坏血酸分子结构中具有二烯醇结构和内酯环,且有二个手性碳原子(图3),因此不仅使抗坏血酸性质极为活泼,且具旋光性.分子中二烯醇基具极强的还原能力,易被氧化为二酮基而成为去氢抗坏血酸.抗坏血酸是唯一可以和邻苯二酚及其衍生物的还原能力相媲美的脂肪酸^[16].

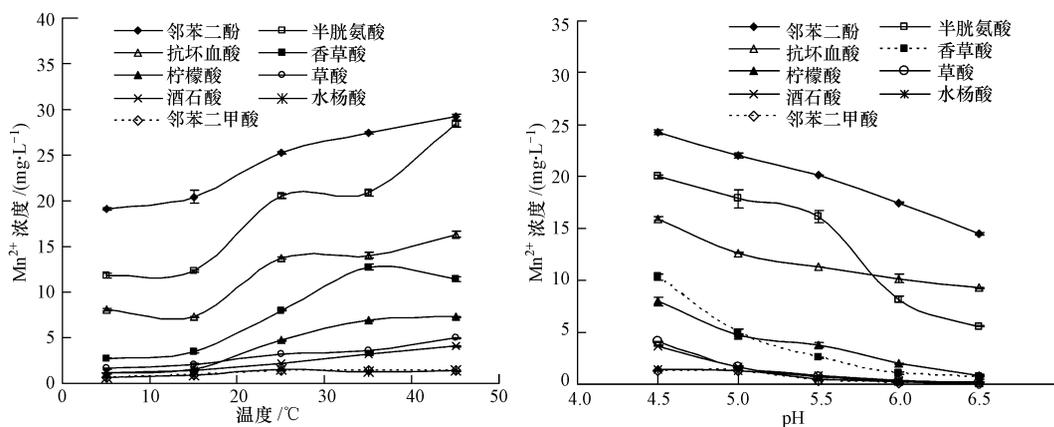


图2 pH和温度对有机化合物还原溶解 MnO_2 的影响

Fig.2 Effect of pH and temperature on reductive dissolution of MnO_2 by organic compounds

香草酸分子结构中只有一个酚羟基,邻位是甲氧基(图3),因此其对 MnO_2 的还原溶解能力比邻苯二酚弱得多.柠檬酸比酒石酸少一个羟基,但是含叔醇的柠檬酸的羟基比酒石酸仲醇的活性高(图3),因此柠檬酸的还原能力比酒石酸强.含两个羧基的草酸在羧基全部解离后,草酸根主要以络合作用促进氧化锰的溶解,且草酸与 Mn 螯合物的络合稳定常数(3.9)与酒石酸(4.08)相近^[21].水杨酸虽然含一个活化基团酚羟基,但由于邻位吸电子的钝化基团羧基的存在使其不易被氧化(图3),络合 Mn^{2+} ($K=2.7$) 的能力也较弱^[21],因此其对 MnO_2 的还原溶解能力很弱.邻苯二甲酸基本无还原能力,其溶解锰的量与对照无差异.

图2结果表明,本文所用有机化合物对 MnO_2 的还原溶解均随体系 pH 的升高而减小,主要因为 MnO_2 的还原溶解反应为消耗质子的反应($\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$),较低 pH 有利还原反应的进行.另一方面,有机化合物在 MnO_2 表面的吸附随着 pH 的升高而减小,因此,较低 pH 有利有机化合物在 MnO_2 表面的吸附,有利于有机化合物对 MnO_2 还原溶解反应.

图2结果表明,除水杨酸和邻苯二甲酸外,其它有机化合物对 MnO_2 的还原溶解作用均随反应温度的升高而增强,说明较高温度有利 MnO_2 还原溶解反应的进行.

2.3 有机化合物对土壤中锰氧化物的还原溶解作用

选择5种有机化合物研究了它们对5种土壤中锰氧化物的还原溶解作用(图4),图4对照组溶出的 Mn^{2+} 主要来自土壤可溶性 Mn^{2+} 和交换态 Mn^{2+} ,有机化合物处理与对照之间 Mn^{2+} 含量的差值为还原溶出的 Mn^{2+} .结果表明邻苯二酚和抗坏血酸对5种土壤中锰氧化物均有明显的还原溶解作用.在澄迈砖壤中,邻苯二酚对锰氧化物的还原溶解能力大于抗坏血酸,与合成 MnO_2 体系中的趋势一致;但在其它4种土壤中趋势相反.土壤中的铁铝氧化物对有机化合物有较强的吸附能力^[22],它们对有机化合物的吸附导致有机化合物对土壤锰氧化物的表观还原能力减小,是邻苯二酚和抗坏血酸对其它4种土壤中锰氧化物还原溶解趋势与合成 MnO_2 体系相反的主要原因.除岷县红壤外,半胱氨酸对其它4种土壤中锰

氧化物也表现出明显的还原溶解作用.其还原溶解土壤氧化锰的能力小于邻苯二酚和抗坏血酸(图 4),与较高 pH 下合成 MnO_2 体系中的结果一致(图 2).柠檬酸对徐闻砖红壤、澄迈砖红壤和南京黄棕壤中锰氧化物有还原溶解作用,但对嵯县红壤和昆明砖红壤没有还原溶解作用.邻苯二甲酸对 5 种土壤中的氧化锰均没有还原溶解作用,与合成 MnO_2 体系中的结果一致.

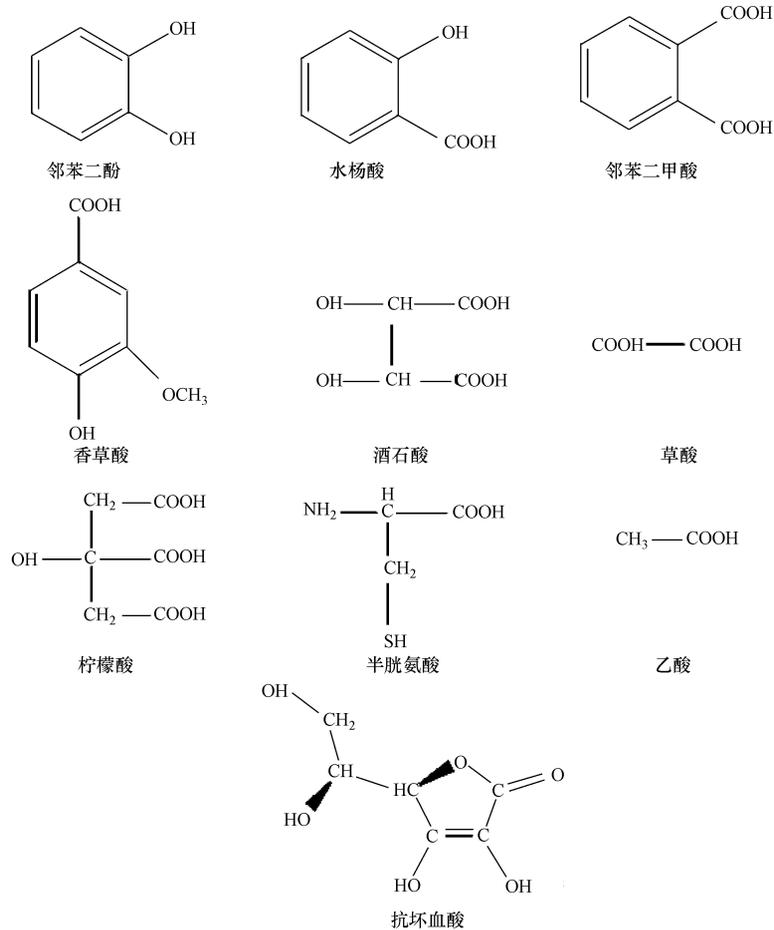


图 3 本文所用有机化合物的分子结构式

Fig.3 Structures of organic compounds used in this study

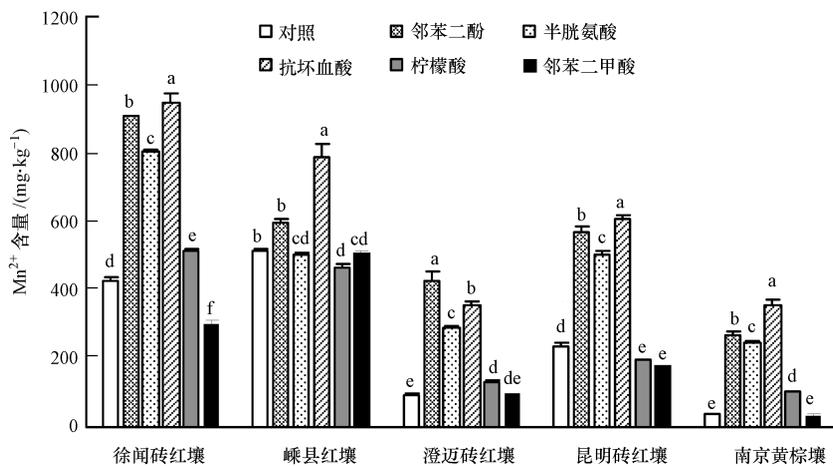


图 4 有机化合物对土壤中锰氧化物的还原溶解作用

(图中不同小写字母代表具有显著性差异)

Fig.4 Reductive dissolution of MnO_2 in soil by organic compounds

不同土壤比较时,可以发现邻苯二酚、半胱氨酸和抗坏血酸从徐闻砖红壤中还原溶解出的锰量最高(图4中总溶出 Mn^{2+} 与对照的差值),其次为昆明砖红壤,岷县红壤中还原溶解出的锰量最小,与这些土壤中易还原性氧化锰含量大小一致.图4对照体系中 Mn^{2+} 含量的大小顺序为:岷县红壤>徐闻砖红壤>昆明砖红壤>澄迈砖红壤>南京黄棕壤.徐闻砖红壤中含有较多可溶态和交换态 Mn^{2+} ,当土壤中还原性有机化合物增多时,可促进氧化锰的进一步还原和溶解,因此存在较高的 Mn^{2+} 对植物毒害的风险.虽然岷县红壤中氧化锰的还原溶解量较低,但土壤本身含较高的可溶态和交换态 Mn^{2+} ,也存在较高的锰毒害风险.当有较多有机还原剂存在时,昆明砖红壤和澄迈砖红壤中氧化锰的还原溶解也会导致锰对植物的毒害.南京黄棕壤为中性土,氧化锰的还原溶解作用较弱,产生锰毒的风险较小.

由于酸性条件下游离 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子在溶液中不能稳定存在,只能以 Mn_2O_3 和 MnO_2 等固相形态稳定存在,因此本文中锰氧化物的溶解机制主要为还原溶解,酸溶解和络合溶解的贡献可以忽略.

3 结论

邻苯二酚、半胱氨酸和抗坏血酸对 MnO_2 有较强的还原溶解能力,柠檬酸和香草酸有中等还原溶解能力,草酸、酒石酸、水杨酸和邻苯二甲酸对 MnO_2 的还原溶解能力很弱.较低 pH 和较高温有利于有机化合物对 MnO_2 的还原溶解.当有还原性有机化合物存在时徐闻砖红壤、昆明砖红壤和澄迈砖红壤中的氧化锰溶液发生还原溶解反应,增加土壤中可溶态和交换态 Mn^{2+} 的含量,并可能对植物产生锰毒害.

参 考 文 献

- [1] Hue N V, Vega S, Silva J A. Manganese toxicity in a Hawaiian oxisol affected by soil pH and organic amendments [J]. Soil Sci Soc Am J, 2001, 65(1): 153-160
- [2] Marschner H. Mineral nutrition of higher plants [M], 2nd eds. San Diego, CA: Academic Press, 1995
- [3] El-Jaoual T, Cox D A. Manganese toxicity in plants [J]. J Plant Nutr, 1998, 21(2): 353-386
- [4] Hernandez-Soriano M C, Degryse F, Lombi E, et al. Manganese toxicity in barley is controlled by solution manganese and soil manganese speciation[J]. Soil Sci Soc Am J, 2012, 76(2): 399-407
- [5] Curtin D, Martin R J, Scott C L. Wheat (*Triticum aestivum*) response to micronutrients (Mn, Cu, Zn, B) in Canterbury, New Zealand [J]. New Zealand J Crop Hort Sci, 2008, 36(3): 169-181
- [6] Weil R R, Foy C D, Coradetti C A. Influence of soil moisture regimes on subsequent soil manganese availability and toxicity in two cotton genotypes [J]. Agron J, 1997, 89(1): 1-8
- [7] Porter G S, Bajita-Locke J B, Hue N V, et al. Manganese solubility and phytotoxicity affected by soil moisture, oxygen levels, and green manure additions [J]. Commun Soil Sci Plant Anal, 2004, 35(1/2): 99-116
- [8] Godo G H, Reisenauer H M. Plant effects on soil manganese availability [J]. Soil Sci Soc Am J, 1980, 44(5): 993-995
- [9] Posta K, Marschner H, Römheld V. Manganese reduction in the rhizosphere of mycorrhizal and nonmycorrhizal maize [J]. Mycorrhiza, 1994, 5(2): 119-124
- [10] Uren N C. Chemical reduction of an insoluble higher oxide of manganese by plant roots [J]. J Plant Nutr, 1981, 4(1): 65-71
- [11] Jauregui M A, Reisenauer H M. Dissolution of oxides of manganese and iron by root exudate components [J]. Soil Sci Soc Am J, 1982, 46(2): 314-317
- [12] Jun Y S, Martin S T. Microscopic observations of reductive manganite dissolution under oxic conditions [J]. Environ Sci Technol, 2003, 37(11): 2363-2370
- [13] Saal L B, Duckworth O W. Synergistic dissolution of manganese oxides as promoted by siderophores and small organic acids [J]. Soil Sci Soc Am J, 2010, 74(6): 2021-2031
- [14] Stone A T, Ulrich H J. Kinetics and reaction stoichiometry in the reductive dissolution of manganese(IV) dioxide and Co(III) oxide by hydroquinone [J]. J Colloid Interface Sci, 1989, 132(2): 509-522
- [15] Xyla A G, Sulzberger B, Luther G W, et al. Reductive dissolution of manganese(III, IV) (hydr) oxides by oxalate—the effect of pH and light [J]. Langmuir, 1992, 8(1): 95-103
- [16] Stone A T, Morgan J J. Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics.2. Survey of the reactivity of organics [J]. Environ Sci Technol, 1984, 18(8): 617-624
- [17] Adams F. Soil acidity and liming: Crop response to lime in the Southern United States [M]. 2nd ed. Madison, WI: Agron. Monogr. 12. ASA, CSSA, and SSSA, 1984: 211-265
- [18] Hoyt P B, Nyborg M. Toxic metals in acid soil: II. Estimation of plant-available manganese [J]. Soil Sci Soc Am J, 1971, 35(2): 241-244
- [19] 刘锐平, 杨艳玲, 夏圣骥, 等. 水合二氧化锰界面特性及其除污染效能 [J]. 环境化学, 2005, 24(3): 338-341
- [20] 蔡冬鸣, 任南琪. 酸化性 $\delta\text{-MnO}_2$ 去除水中染料的特性和机理 [J]. 环境化学, 2007, 26(2): 171-174
- [21] Furia T E. CRC Handbook of Food Additives [M]. 2nd Ed. Cleveland, Ohio: CRC Press, 1972
- [22] 梁妮, 李康, 陈炳发, 等. 氧化铁上有机无机复合体的形成及其对菲的吸附特征 [J]. 环境化学, 2013, 32(12): 2276-2281