

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第5期

Vol.34 No.5

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于过氧化物的消毒技术研究进展	习海玲, 赵三平, 周文 (1645)
环境损害评估: 国际制度及对中国的启示	张红振, 曹东, 於方, 王金南, 齐霖, 贾倩, 张天柱, 骆永明 (1653)
不同国家基于健康风险的土壤环境基准比较研究与启示	徐猛, 颜增光, 贺萌萌, 张超艳, 侯红, 李发生 (1667)
蚯蚓堆肥及蝇蛆生物转化技术在有机废弃物处理应用中的研究进展	张志剑, 刘萌, 朱军 (1679)
基于生态分区的我国湖泊营养盐控制目标研究	刁晓君, 席北斗, 何连生, 邓祥征, 吴锋, 王鹏腾 (1687)
我国东北地区地表水酸化现状	徐光仪, 康荣华, 罗遥, 段雷 (1695)
西安市对渭河水质的影响分析	于婕, 李怀恩 (1700)
极端干旱水文年(2011年)夏季珠江口溶解氧的分布特征及影响因素研究	叶丰, 黄小平, 施震, 刘庆霞 (1707)
应用相平衡分配法建立湘江衡阳段沉积物重金属质量基准	韩超南, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 曹伟 (1715)
长江口海域底栖生态环境质量评价——AMBI 和M-AMBI 法	蔡文倩, 孟伟, 刘录三, 朱延忠, 周娟 (1725)
温州城市降雨径流中 BOD ₅ 和 COD 污染特征及其初始冲刷效应	王骏, 毕春娟, 陈振楼, 周栋 (1735)
影响悬浮颗粒物吸收系数测量的相关因素研究	余小龙, 沈芳, 张晋芳 (1745)
香溪河库湾春季 pCO ₂ 与浮游植物生物量的关系	袁希功, 黄文敏, 毕永红, 胡征宇, 赵玮, 朱孔贤 (1754)
紊流脉动强度对藻类生长及水环境的影响研究	雷雨, 龙天渝, 伞磊, 安强, 朱芳 (1761)
高铁酸钾对水中藻类及其次生臭味污染物二甲基三硫醚同步去除研究	马晓雁, 张泽华, 王红宇, 胡仕斐, 李青松 (1767)
纳米 Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ 非均相 Fenton 反应催化氧化邻苯二酚	何洁, 杨晓芳, 张伟军, 王东升 (1773)
水中茶普生的紫外光降解机制及其产物毒性研究	马杜娟, 刘国光, 吕文英, 姚锐, 周丽华, 谢成屏 (1782)
酸活化赤泥催化臭氧氧化降解水中硝基苯的效能研究	康雅凝, 李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 赵伦 (1790)
镉污染应急处置含镉絮体稳定性实验研究	柳王荣, 魏清伟, 杨仁斌, 许振成, 曾东 (1797)
基于光学在线监测及形态学研究的絮凝体强度分析方法	金鹏康, 冯永宁, 王宝宝, 王晓昌 (1802)
不同电子供体下三氯苯酚的还原脱氯机制研究	万金泉, 胡梦蝶, 马邕文, 黄明智 (1808)
壳聚糖季铵盐磁性颗粒的制备及其对甲基橙的吸附效果	张聪璐, 胡筱敏, 英诗颖, 王芳 (1815)
城市污水二级出水超滤膜污染与膜特性的研究	孟晓荣, 张海珍, 王磊, 王旭东, 赵亮 (1822)
倒置 A ² /O- MBR 处理城市污水的中试研究	张健君, 邹高龙, 杨淑芳, 丁星, 王莉, 毛乾庄, 杨丹 (1828)
不同电子供体的硫自养反硝化脱氮实验研究	袁莹, 周伟丽, 王晖, 何圣兵 (1835)
短程同步硝化反硝化过程的脱氮与 N ₂ O 释放特性	梁小玲, 李平, 吴锦华, 王向德 (1845)
基于固相萃取的水中多种有毒有害有机污染物富集方法优化	张明全, 李锋民, 吴乾元, 胡洪营 (1851)
多环麝香污染胁迫对蚯蚓特异性蛋白基因表达的影响	陈春, 刘潇威, 郑顺安, 周启星, 李松 (1857)
浙江省制药行业典型挥发性有机物臭氧产生潜力分析及健康风险评价	徐志荣, 王浙明, 许明珠, 何华飞 (1864)
苯系物光催化开环降解产物低级醛类的健康效应	赵伟荣, 廖求文, 杨亚楠, 戴九松 (1871)
四川妇女血清中多溴联苯醚的浓度水平与组成特征	邵敏, 陈永亨, 李晓宇 (1877)
咪唑类离子液体毒性的 QSAR/QSPR 研究	赵继红, 赵永升, 张宏忠, 张香平 (1882)
宁夏石嘴山河滨工业园区表层土壤重金属污染的时空特征	樊新刚, 米文宝, 马振宁, 王婷玉 (1887)
内蒙古包头白云鄂博矿区及尾矿区周围土壤稀土污染现状和分布特征	郭伟, 付瑞英, 赵仁鑫, 赵文静, 郭江源, 张君 (1895)
福建省重点城市路面尘负荷及化学组成研究	郑桢, 杨冰玉, 吴水平, 王新红, 陈晓秋 (1901)
重金属污染场地电阻率法探测数值模拟及应用研究	王玉玲, 能昌信, 王彦文, 董路 (1908)
丛枝菌根真菌对稀土尾矿中大豆生长和稀土元素吸收的影响	郭伟, 赵仁鑫, 赵文静, 付瑞英, 郭江源, 张君 (1915)
海洋细菌 N3 对几种赤潮藻的溶藻效应	史荣君, 黄洪辉, 齐占会, 胡维安, 田梓杨, 戴明 (1922)
1 株分离自煤矿废水的铁硫氧化细菌 LY01 的鉴定及其氧化特性研究	刘玉娇, 杨新萍, 王世梅, 梁银 (1930)
1 株苯并[a]芘高效降解菌的筛选与降解特性	蔡瀚, 尹华, 叶锦韶, 常晶晶, 彭辉, 张娜, 何宝燕 (1937)
2,2',4,4'-四溴联苯醚的好氧微生物降解	张姝, Giulio Franco, 李晓豹, 卢晓霞, 侯珍, 杨君君 (1945)
养猪废水培养微生物絮凝剂产生菌群 B-737 及发酵特性	裴瑞林, 信欣, 张雪乔, 周迎芹, 姚力, 羊依金 (1951)
1997~2011 年北京市空气中酸性物质与降水组分变化趋势的相关性分析	陈圆圆, 田贺忠, 杨懂艳, 邹本东, 鹿海峰, 林安国 (1958)
黄山降水酸度及电导率特征分析	石春娥, 邓学良, 吴必文, 洪杰, 张苏, 杨元建 (1964)
夏季黄山不同高度大气气溶胶水溶性离子特征分析	文彬, 银燕, 秦彦硕, 陈魁 (1973)
广州秋季灰霾污染过程大气颗粒物有机酸的污染特征	谭吉华, 赵金平, 段菁春, 马永亮, 贺克斌, 杨复沫 (1982)
福建省三大城市冬季 PM _{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征	陈衍婷, 陈进生, 胡恭任, 徐玲玲, 尹丽倩, 张福旺 (1988)
上海市含碳大气颗粒物的粒径分布	袁宁, 刘卫, 赵修良, 王广华, 姚剑, 曾友石, 刘遂庆 (1995)
上海市浦东城区二次气溶胶生成的估算	崔虎雄, 吴迺名, 段玉森, 伏晴艳, 张懿华, 王东方, 王茜 (2003)
沙尘暴期间上海市大气颗粒物元素地球化学特征及其物源示踪意义	钱鹏, 郑祥民, 周立旻 (2010)
厦门秋季近郊地面 CO ₂ 浓度变化特征研究	李燕丽, 穆超, 邓君俊, 赵淑惠, 杜可 (2018)
GC-MS 和 GC-ECD 同时在线观测本底大气中的 HCFC-142b	郭立峰, 姚波, 周凌晔, 李培昌, 许林 (2025)
城市居家环境空气真菌群落结构特征研究	方治国, 欧阳志云, 刘芃, 孙力, 王小勇 (2031)
城市污水处理厂挥发性芳香烃的气味指纹及定量评价研究	郭薇, 王伯光, 唐小东, 刘舒乐, 何洁, 张春林 (2038)
内河多点分散码头大气污染叠加影响特征	刘建昌, 李兴华, 徐洪磊, 程金香, 王忠岱, 肖杨 (2044)
义马煤中铅的热稳定性及转化行为研究	刘瑞卿, 王钧伟 (2051)
基于能源消费情景模拟的北京市主要大气污染物和温室气体协同减排研究	谢元博, 李巍 (2057)
《环境科学》征订启事(1652) 《环境科学》征稿简则(1789) 信息(1807, 1821, 1881, 1987) 专辑征稿通知(1863)	

纳米 Fe_3O_4 - H_2O_2 非均相 Fenton 反应催化氧化邻苯二酚

何洁^{1,2}, 杨晓芳¹, 张伟军^{1,2}, 王东升^{1*}

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 由四氧化三铁(Fe_3O_4)-过氧化氢(H_2O_2)构成的非均相 Fenton 体系主要利用 H_2O_2 分解产生的羟基自由基氧化去除难降解有机污染物. 研究了邻苯二酚在纳米 Fe_3O_4 - H_2O_2 构成的非均相 Fenton 体系中的催化氧化特征, 同时对实验室制备的纳米级 Fe_3O_4 和商品微米级 Fe_3O_4 两种催化剂的催化活性进行比较, 并考察了 H_2O_2 初始浓度对邻苯二酚的催化氧化的影响. 结果表明, 自制纳米 Fe_3O_4 - H_2O_2 体系较商品 Fe_3O_4 - H_2O_2 体系, 能更快速地去溶液中的邻苯二酚和总有机碳(TOC), 邻苯二酚的去除率接近100%, 同时能迅速催化 H_2O_2 分解. 邻苯二酚的催化氧化反应遵循准一级反应动力学方程, H_2O_2 的分解反应能用三级反应动力学方程较好拟合. 此外, 反应过程中铁释放低于 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 不足以启动均相 Fenton 反应, 反应机制为由界面反应控制的非均相反应机制.

关键词: 纳米 Fe_3O_4 ; 非均相 Fenton 反应; 邻苯二酚; 反应动力学; 反应机制; 界面反应

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)05-1773-09

Catalyzed Oxidation of Catechol by the Heterogeneous Fenton-like Reaction of Nano- Fe_3O_4 - H_2O_2 System

HE Jie^{1,2}, YANG Xiao-fang¹, ZHANG Wei-jun^{1,2}, WANG Dong-sheng¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A Fenton-like system, consisting of magnetite (Fe_3O_4) and hydrogen peroxide (H_2O_2), was utilized to remove refractory organic pollutants using the hydroxyl radicals generated from the decomposition of H_2O_2 . The characteristic of the catalyzed oxidation of catechol in a nano- Fe_3O_4 - H_2O_2 Fenton-like system was studied. The catalytic activity of the synthesized nano- Fe_3O_4 was compared to that of the purchased micro- Fe_3O_4 . The effect of initial H_2O_2 concentration on the oxidation of catechol was also studied. Results showed that the removal of catechol and total organic carbon and the decomposition of H_2O_2 were faster in the nano- Fe_3O_4 - H_2O_2 system than in the purchased- Fe_3O_4 - H_2O_2 system. The removal of catechol achieved nearly 100% in the former system. The catalyzed oxidation of catechol in nano- Fe_3O_4 - H_2O_2 system followed pseudo-first-order kinetics. The decomposition of H_2O_2 could be fitted by third-order kinetics. The release of total iron was below $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, implying that the homogeneous Fenton reaction was not dominant. Therefore, surface reaction controlled heterogeneous Fenton-like reaction mechanism was deduced.

Key words: nano- Fe_3O_4 ; heterogeneous Fenton-like reaction; catechol; reaction kinetics; reaction mechanism; surface reaction

高级氧化技术是去除难降解有毒有害有机物的有效方法. 其中应用较为广泛的 Fenton 反应利用亚铁离子(Fe^{2+})催化 H_2O_2 产生具有强氧化性(氧化还原电位为 3.08 eV, 仅次于氟^[1])的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 几乎无选择性地氧化降解有机物. 而后研究发现, 使用含铁基固体作为催化剂的非均相 Fenton 反应^[2-4]不仅可以实现高效降解有机物, 而且克服了均相 Fenton 反应中存在的反应条件必须为酸性、产生铁污泥、铁盐无法重复利用^[5,6]等缺点. 在非均相 Fenton 反应体系中, 铁基固体能在中性 pH 条件下催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 有效降解有机污染物. 目前, 已有研究对于铁基固体作为催化剂的非均相 Fenton 反应进行了初步探讨, 但对反应机制尚未形成完整统一的认识. Lin 等^[7]研究了针铁矿催化 H_2O_2 分解的动力学, 指出针铁矿催化 H_2O_2 产生

$\cdot\text{OH}$ 是表面反应机制, 并据此建立了 H_2O_2 分解的动力学模型. Huang 等^[8]指出颗粒水铁矿、针铁矿、赤铁矿催化 H_2O_2 分解的活性随它们比表面积降低依次降低; 然而, 2-氯苯酚在这 3 种铁氧化物构成的非均相 Fenton 反应体系中的降解率随它们比表面积和等电点的增加而降低. Valentine 等^[4]则发现针铁矿、半晶质铁氧化物、水铁矿对喹啉的催化降解效率依次降低. Kwan 等^[9]认为 $\cdot\text{OH}$ 的产生速率与铁氧化物表面积和 H_2O_2 浓度的乘积有关, 并建立了甲酸降解速率的模型, 但该模型不能适用于所有

收稿日期: 2012-08-20; 修订日期: 2012-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21107125); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2011CB933704); 国家自然科学基金创新群体课题项目(50921064)

作者简介: 何洁(1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理工程, E-mail: jiehe_st@rcees.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: wgd@rcees.ac.cn

非均相 Fenton 反应. 因此, 深入研究非均相 Fenton 反应机制, 建立反应动力学模型, 从而预测反应进程, 指导实际应用, 具有重要意义.

作为铁基固体的一种, 磁铁矿 (Fe_3O_4) 由于具有二价铁结构, 较仅含三价铁的铁基矿物的催化活性高^[3,10~12]. 其八面体间隙结构能容纳 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 使 Fe^{2+} 能可逆地在同一结构中被氧化还原. Moura 等^[13] 指出 Fe_3O_4 含有的二价铁能作为电子供体, 激发 Fenton 反应. 同时, 磁铁矿结构稳定, 易于实现回收再利用^[14]. 因此, Fe_3O_4 作为催化剂的非均相 Fenton 反应已成为高级氧化技术的研究热点. Wei 等^[15] 证实了纳米 Fe_3O_4 具有过氧化物酶活性. Zhang 等^[16] 研究了超顺磁 Fe_3O_4 纳米颗粒催化氧化苯酚和苯胺, 探讨了反应条件和反应中间产物. 但对于 Fe_3O_4 催化分解 H_2O_2 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系降解有机物的机制, 以及 Fe_3O_4 的表面性质对其催化活性的影响等尚不明确.

邻苯二酚 (1,2-二羟基苯) 在自然界中普遍存在, 是芳香类化合物降解和木质素的微生物降解中间体^[17]. 它被用作显影剂、染发剂、杀菌剂、以及橡胶制造的硬化剂等, 是重要的化工、制药中间体. 研究表明^[18~24], 邻苯二酚是酚类物质降解的重要中间产物, 其毒性大于苯酚, 对水蚤、斑马鱼、鲑鱼、兔、鼠和人的细胞系有毒. 因此, 邻苯二酚在环境中的有效去除已引起人们广泛关注.

本研究选择邻苯二酚作为目标污染物, 考察其在纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 非均相 Fenton 体系中的催化氧化效果, 并对比分析了自制纳米级 Fe_3O_4 和商品微米级 Fe_3O_4 的催化活性. 通过监测反应过程中邻苯二酚、TOC 和 H_2O_2 的含量变化, 和反应过程中铁释放的情况, 重点探讨催化剂表面性质的差异对 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 非均相 Fenton 反应的影响, 并对反应机制进行初步讨论.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

六水合三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、四水合氯化亚铁 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、邻苯二酚的纯度均为 99%, 购自 ACROS ORGANICS. 二水合草酸钛钾、硝酸钠 (NaNO_3)、氢氧化钠 (NaOH)、氨水、硝酸 (HNO_3)、盐酸 (HCl)、过氧化氢均为分析纯, Fe_3O_4 为化学纯, 磷酸为优级纯, 均购自国药集团化学试剂有限公司. 乙腈为色谱纯, 购自 Fisher 公司. 实验用水为 MilliQ 超纯水, 氮气 (N_2) 为高纯氮气.

1.2 纳米 Fe_3O_4 的制备

采用共沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 ^[25]. 将摩尔比为 2:1:1 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 HCl (总铁含量为 0.06 mol) 用除氧水溶解并定容于 50 mL 容量瓶. 为尽量避免 Fe_3O_4 在制备过程中的氧化, 制备用水为除氧水, 即将超纯水煮沸 20 min 后, 通 N_2 冷却至室温. 超纯水除氧前后溶解氧分别为 $7.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.98 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 室温条件下, 将铁盐混合溶液滴加到 $0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水溶液中, 边加边剧烈机械搅拌, 并通 N_2 保护, 得到的悬浮液继续搅拌老化 20 min 后离心分离, 并用除氧水清洗, 直至上清液电导率小于 $3 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. 由于 Cl^- 是 $\cdot\text{OH}$ 清扫剂^[26], 需多次清洗去除制备过程中的残留 Cl^- . 因此, 纳米 Fe_3O_4 的产率为 87% 左右.

1.3 Fe_3O_4 的表征

使用 X 射线粉末衍射 (XRD) 仪 (X'Pert PRO MPD, 荷兰) 对 Fe_3O_4 进行物相分析表征, 采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射, 2θ 范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$, 步数为 0.026° .

使用振动样品磁强计 (VSM, 730T, 美国) 对 Fe_3O_4 进行磁性测量.

使用热场发射扫描电镜 (FESEM)-X 射线能量色散光谱 (EDX) 仪联用仪 (LEO-1530, 德国) 观测 Fe_3O_4 颗粒的表面形貌和粒径分布, 并对商品 Fe_3O_4 进行表面元素分析.

使用比表面积测定仪 (ASAP 2000, 美国) 测定 Fe_3O_4 比表面积 ($\text{N}_2\text{-BET}$ 法), 由解吸曲线计算介孔孔容 (BJH 法) 和介孔孔径 (BJH 法)^[27].

1.4 邻苯二酚催化氧化动力学

批实验在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 背景溶液中进行, 反应溶液中 Fe_3O_4 的初始浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 的初始浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 邻苯二酚的初始浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 反应容器置于 25°C 的恒温摇床中, 以 $270 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速振荡. 反应过程中用 HNO_3 和 NaOH 溶液调节 pH 为 6.5 ± 0.2 . 取样后, 用磁铁进行磁分离, 上清液离心分离 15 min 后 (转速 $9000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$), 过 $0.22 \mu\text{m}$ 尼龙滤膜, 测定溶液中的邻苯二酚含量、TOC 值、 H_2O_2 浓度和铁含量. 每个实验点做两个平行样.

1.5 H_2O_2 浓度对邻苯二酚催化氧化的影响

为考察不同 H_2O_2 初始浓度对邻苯二酚的催化氧化的影响, 选择 H_2O_2 的初始浓度为 0.01 、 0.05 、 0.1 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在反应初期 (1 h) 和末期 (10 h) 取样. 其他反应条件和取样操作同 1.4 节.

1.6 测定方法

邻苯二酚浓度使用高效液相色谱 (HPLC) 仪 (Waters 1525, 美国) 测定. 色谱条件为: C18 分离柱 ($5\text{ }\mu\text{m}$, $4.6\text{ mm} \times 250\text{ mm}$), 进样体积 $50\text{ }\mu\text{L}$, 流动相为 20% 乙腈和 80% $\text{pH} = 3$ 的磷酸溶液, 等度淋洗, 流速 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温 30°C , 紫外检测器波长设为 275 nm ^[28]. 用过硫酸钠湿法氧化法直接测定酸化曝气后样品的 TOC. 用钛盐分光光度法^[8]测溶液中 H_2O_2 浓度. 上清液的铁含量在用 HNO_3 酸化后用电感耦合等离子体光谱仪 (OPTIMA 2000DV, 美国) 测定.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的特性比较

图 1 为自制 Fe_3O_4 和商品 Fe_3O_4 的 XRD 谱图. 从中可知, 两样品的 XRD 谱图出峰一致, 响应较高的峰的晶面间距为: 0.253 、 0.148 、 0.161 、 0.297 、 0.210 nm , 相应的晶面指数 ($h\ k\ l$) 为 $(3\ 1\ 1)$ 、 $(4\ 4\ 0)$ 、 $(5\ 1\ 1)$ 、 $(2\ 2\ 0)$ 、 $(4\ 0\ 0)$, 符合立方磁铁矿的晶体结构^[29], 说明二者均具有良好的结晶形态, 且纯度较高. 其中, 自制 Fe_3O_4 的 XRD 谱图出现了明显的特征衍射峰宽化现象, 表明其颗粒粒径小. 用 Scherrer 公式^[30] [如式 (1)] 计算平均晶粒粒径, 取 $k = 1.075$ 、 $\lambda = 0.154\text{ nm}$ 、 $\beta = 0.009\ 2$ 、 $\cos\theta = 0.959$, 得自制 Fe_3O_4 的平均粒径 D 为 18.76 nm .

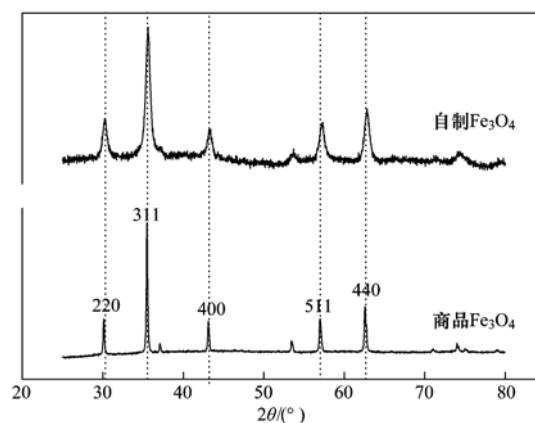


图 1 Fe_3O_4 样品 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Fe_3O_4 solid samples

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

通过 FESEM 图片 (图 2) 对两样品的颗粒形貌进行直观比较. 可以看出, 二者颗粒均存在一定团聚现象. 实验室制备的 Fe_3O_4 颗粒呈不完全规则的球形, 粒径较均匀地分布于 $10 \sim 40\text{ nm}$, 与 Scherrer 公式计算结果一致. 商品 Fe_3O_4 颗粒有明显的棱角, 为三棱锥型晶体, 粒径分布不均匀, 大致分布于 $0.2 \sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$. EDX 结果表明商品 Fe_3O_4 纯度高、未受污染, 表面仅含微量 Cr、Co 杂质, 因此在后续催化氧化实验中未对商品 Fe_3O_4 做进一步纯化而直接使用.

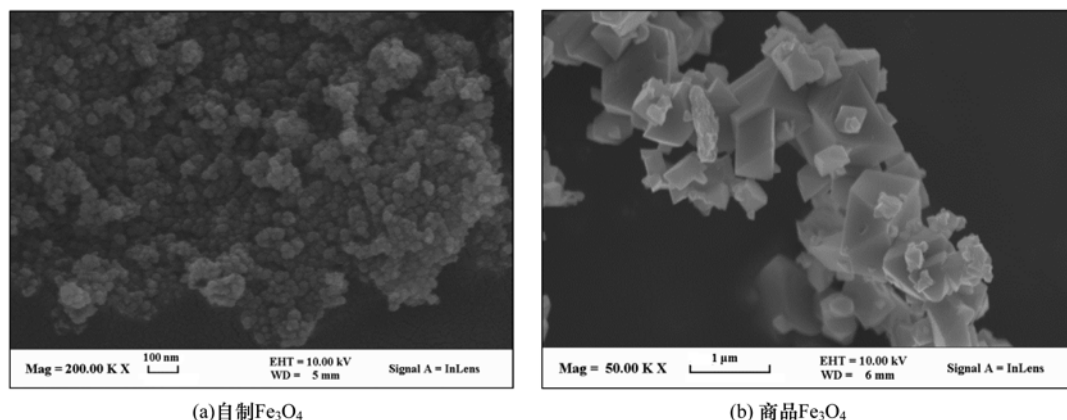


图 2 自制 Fe_3O_4 和商品 Fe_3O_4 的 FESEM 图

Fig. 2 FESEM images of synthesized Fe_3O_4 and purchased Fe_3O_4

比表面积和孔隙结构测定结果如图 3 和表 1 所示. 由图 3, 根据国际理论和应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 的分类, N_2 在 Fe_3O_4 上的吸附平衡等温线属于第 IV 类^[31], 自制 Fe_3O_4 的迟滞环几乎直立, 直立部分相互平行. 结合 FESEM 图片分析, 这是由大小均

一的球形粒子堆积而成的孔穴造成的^[32]. 商品 Fe_3O_4 的迟滞环窄且响应低, 这是由大小不一的三棱锥型晶体堆积而成的非均匀狭缝状孔道造成的^[32]. 由 BJH 法计算二者孔径分布于 $2 \sim 50\text{ nm}$, 属介孔范围. 自制 Fe_3O_4 的孔容、孔径均大于商品 Fe_3O_4 , 比表面积前者约为后者的 9 倍. 由此推断, 自制 Fe_3O_4 可

能具有更多的表面活性位点,而在固-液界面反应中呈现更高的反应活性.

由图 4(a1) 和 4(b1), 自制 Fe_3O_4 具有良好的分散性; 而商品 Fe_3O_4 存在自然沉降现象, 分散性较

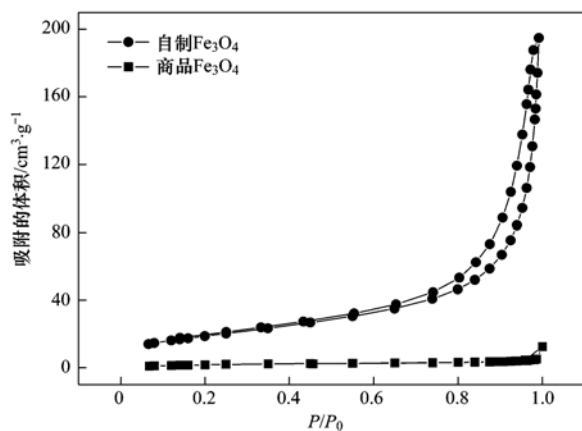
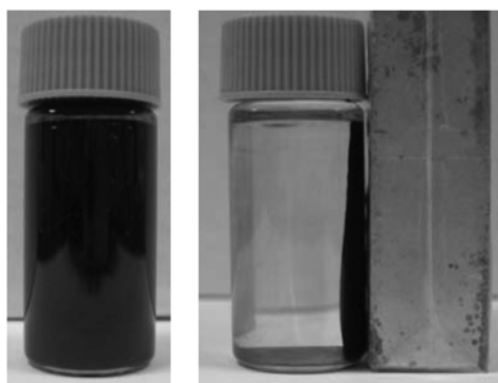


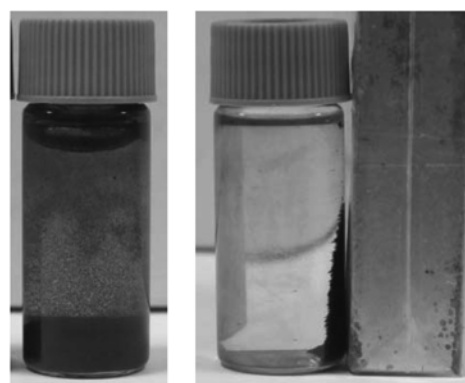
图 3 N_2 在自制 Fe_3O_4 和商品 Fe_3O_4 上的吸附-解吸等温线

Fig. 3 Adsorption-desorption isotherms of nitrogen on synthesized Fe_3O_4 and purchased Fe_3O_4



(a1) 自制 Fe_3O_4 悬浊液

(a2) 磁分离自制 Fe_3O_4 悬浊液



(b1) 商品 Fe_3O_4 悬浊液

(b2) 磁分离商品 Fe_3O_4 悬浊液

图 4 自制 Fe_3O_4 和商品 Fe_3O_4 的悬浊液及其磁分离后的照片

Fig. 4 Image of the suspension containing synthesized Fe_3O_4 and purchased Fe_3O_4 before and after separation in a magnetic field

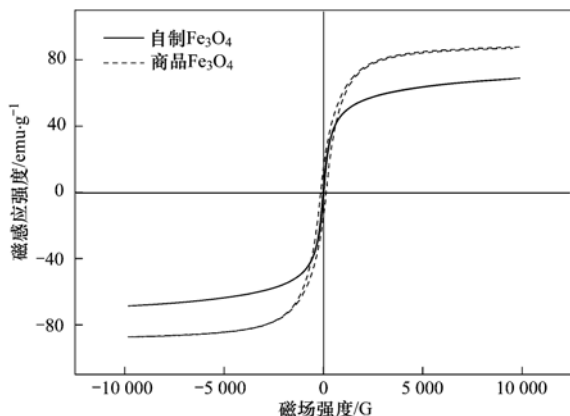


图 5 自制 Fe_3O_4 和商品 Fe_3O_4 的磁滞回线

Fig. 5 VSM curves of synthesized Fe_3O_4 and purchased Fe_3O_4

差,可能与其颗粒粒径大有关. 将磁铁置于 Fe_3O_4 悬浊液旁边[图 4(a2) 和图 4(b2)], 两者均能迅速固液分离,说明具有良好磁性. 图 5 中两样品的磁滞回线狭长, 饱和磁感应强度均大于 $16.3 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 易于进行磁分离. 同时, 自制 Fe_3O_4 的剩余磁感应强度和矫顽力较小、且接近 0, 说明具有一定的超顺磁性. 磁铁矿一般呈铁磁性, 当粒径小于 30 nm 会在室温下呈现出超顺磁性, 即粒子的磁化会随外部磁场的消失而消失. 这意味着自制的纳米级 Fe_3O_4 磁分离后能再次很好地分散在溶液中, 利于重复利用.

表 1 自制 Fe_3O_4 和商品 Fe_3O_4 的比表面积和孔隙结构

Table 1 Surface area and pore structure of synthesized

项目	Fe_3O_4 and purchased Fe_3O_4		
	介孔孔径 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	介孔孔径 $/\text{nm}$	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
自制 Fe_3O_4	0.29	13.84	69.02 ± 0.44
商品 Fe_3O_4	0.005 9	4.89	7.81 ± 0.22

2.2 邻苯二酚催化氧化的动力学研究

2.2.1 有机物的去除

图 6 为在两 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系中邻苯二酚和 TOC 随时间变化曲线. 可以看出, 自制纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系中邻苯二酚和 TOC 的去除率均更高. 在反应开始后的 50 min , 邻苯二酚几乎完全去除; 相应的 TOC 去除 87% 并达到平衡, 小于该条件下邻苯二酚的去除率. 商品 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系中, 反应 6 h 平衡, 邻苯二酚去除 88% ; TOC 去除 87% , 与该条件下邻苯二酚的去除率相当, 与自制纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系的 TOC 去除率一致.

用二级动力学方程描述^[14] 邻苯二酚的氧化反应, 如式 (2). 溶液中 $\cdot\text{OH}$ 大量存在而呈稳态, 将

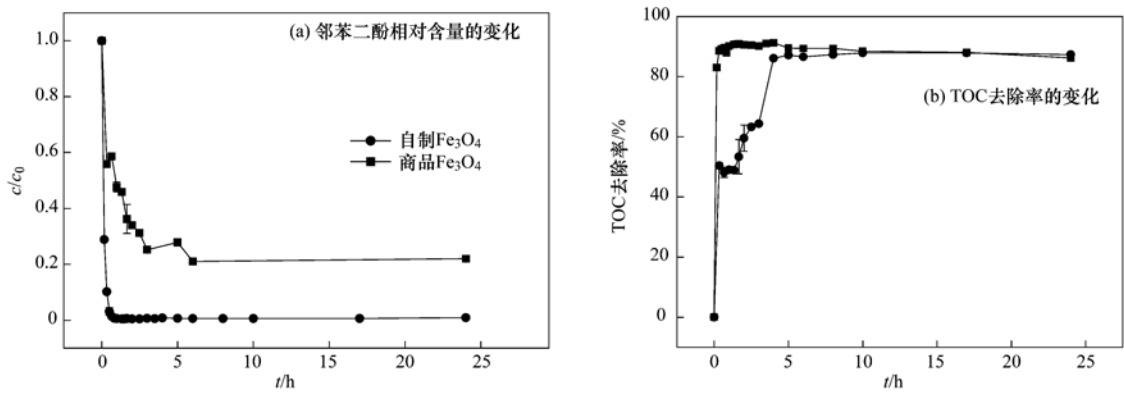


图6 邻苯二酚和 TOC 的去除情况
Fig. 6 Curves of catechol decay and TOC abatement

[·OH]与 k 合并,得准一级反应动力学方程[式(3)].当 $t=0$ 时, $c=c_0$;当 $t=t$ 时, $c=c$,对式(3)积分得式(4).用式(4)对反应平衡前的数据进行动力学模型拟合,结果见表2.同时,用式(5)^[8]对拟合得到的 k_{app} 进行比表面积的归一化处理,得 k_{suf} .拟合结果表明,邻苯二酚在Fe₃O₄-H₂O₂体系的催化氧化规律遵循准一级反应动力学方程;自制纳米Fe₃O₄-H₂O₂体系的 k_{app} 约为商品Fe₃O₄-H₂O₂体系的12倍;而前者的 k_{suf} 仅为后者的1.4倍.说明比表面积的归一化处理能消除表观反应速率的差异,自制纳米Fe₃O₄-H₂O₂体系快速去除邻苯二酚与其具有的大比表面积有关,纳米Fe₃O₄的大比表面积能为反应提供更多活性位点.因此,邻苯二酚的催化氧化与Fe₃O₄的表面性质密切相关,推断反应可能为界面反应控制.

$$dc/dt = -kc[\cdot OH] \tag{2}$$

$$dc/dt = -k_{app}c \tag{3}$$

$$\ln(c/c_0) = -k_{app}t \tag{4}$$

$$k_{suf} = \frac{k_{app}}{SA_v} \tag{5}$$

$$SA_v = SA_m \cdot [Fe_3O_4] \tag{6}$$

式中, c 为反应任意时刻邻苯二酚的浓度($mmol \cdot L^{-1}$), c_0 为邻苯二酚的初始浓度($mmol \cdot L^{-1}$),[·OH]为反应任意时刻·OH的浓度($mmol \cdot L^{-1}$),[Fe₃O₄]为溶液中Fe₃O₄浓度($g \cdot L^{-1}$), t 为反应时间(h), k 为二级反应动力学的速率常数[$L \cdot (mmol \cdot h)^{-1}$], k_{app} 为准一级反应动力学的表观速率常数(h^{-1}), k_{suf} 为基于比表面积的表观速率常数[$h^{-1} \cdot (m^2 \cdot L^{-1})^{-1}$], SA_v 为单位体积Fe₃O₄的表面积($m^2 \cdot L^{-1}$), SA_m 为单位质量Fe₃O₄的表面积($m^2 \cdot g^{-1}$).

自制纳米Fe₃O₄-H₂O₂体系中,反应24h后邻苯

表2 准一级反应动力学方程拟合邻苯二酚催化氧化曲线结果

Table 2 Regression result of the catechol decay curve using pseudo-first-order kinetic equation

非均相 Fenton 反应体系	k_{app}/h^{-1}	$k_{suf}/h^{-1} \cdot (m^2 \cdot L^{-1})^{-1}$	拟合的相关系数(R^2)
自制纳米Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂	6.36 ± 0.18	0.092 ± 0.003	0.995
商品Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂	0.52 ± 0.03	0.067 ± 0.004	0.971

二酚几乎被完全去除而 TOC 剩余,说明反应产生了其他有机物,未实现有机物的完全矿化.由此推断,Fe₃O₄-H₂O₂体系催化氧化邻苯二酚发生了式(7)~(10)等反应.邻苯二酚主要以水相游离态[(C₆H₆O₂)_e]和固相吸附态[Fe(C₆H₆O₂)_s]两种形式存在^[14],铁氧化物表面催化H₂O₂产生·OH^[7],与邻苯二酚发生氧化反应,反应可能伴随中间产物(如大分子聚合物和小分子有机物等)的生成,和终产物CO₂和H₂O的生成.

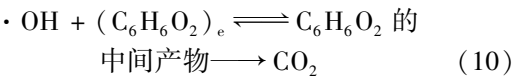
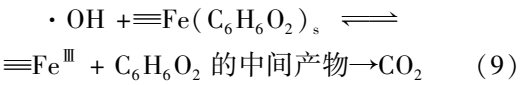
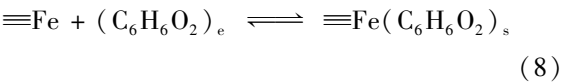
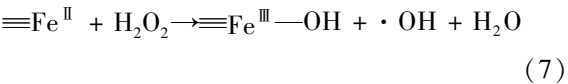


图7为邻苯二酚在催化氧化反应前后的色谱图.

对比图 7(a) 和 7(b), 可观察到, 反应后在 8.7 min [图 7(b)] 仍有邻苯二酚的峰, 说明邻苯二酚被部分去除; 同时在 5、6、7 min 出现了图 7(a) 中没有的峰, 进一步直接证实反应过程中有其他物质生成。

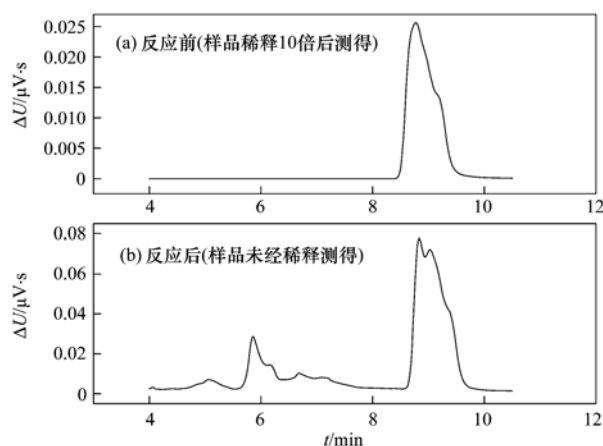


图 7 邻苯二酚的催化氧化反应前后的色谱图

Fig. 7 Chromatograms of catechol solution before and after catalyzed oxidation

2.2.2 H_2O_2 的分解

图 8 为两 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系中 H_2O_2 随时间变化曲线。比较其中曲线可以发现, 自制纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系中 H_2O_2 的分解率和速率均较大, H_2O_2 浓度在反应开始后的 1 h 内迅速降为初始浓度的 70%, 24 h 后为初始浓度的 25%。商品 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系中, H_2O_2 浓度在反应开始后的 5 h 内降为初始浓度的 80%, 之后下降趋于平缓, 24 h 后仍为初始浓度的 76%。这一实验结果说明自制纳米 Fe_3O_4 催化分解 H_2O_2 的活性更高。

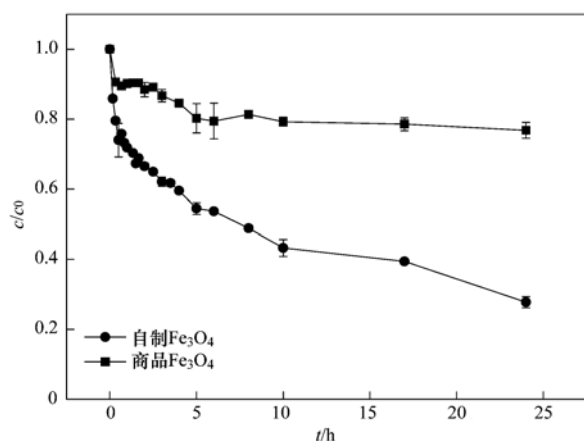
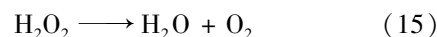
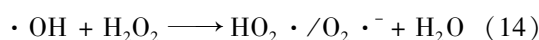
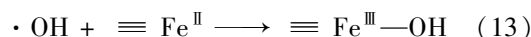
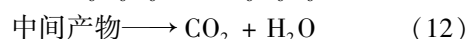
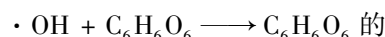
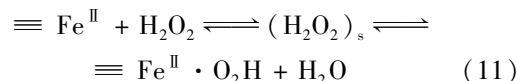


图 8 H_2O_2 分解曲线

Fig. 8 Curves of H_2O_2 decomposition

目前普遍认为 Fe_3O_4 表面催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的机制为, H_2O_2 首先吸附到催化剂表面形成表

面络合物^[14], 发生由过渡态金属离子到配体的电子迁移, 而后处于激发态的表面络合物解离并释放 $\cdot\text{OH}$ 至反应体系中^[7], 如式 (7)。 $\cdot\text{OH}$ 可同时参与多种反应, 如氧化邻苯二酚^[14]、与 Fe_3O_4 表面反应^[7]、与 H_2O_2 反应^[7] 等, 如式 (11) ~ (14)。同时, H_2O_2 还存在自身的分解反应, 如式 (15)。因此, Fe_3O_4 表面存在多种反应, 竞争表面活性位, 构成了复杂的界面反应体系。



对两体系中 H_2O_2 分解曲线进行不同级数反应动力学方程 [如式 (16)] 的拟合, 结果见表 3。拟合结果表明, 三级反应动力学方程可较好拟合两 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系催化氧化反应中 H_2O_2 的分解曲线。由此求得的自制纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系和商品 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系的 k_{obs} 分别为 $1.47 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $0.14 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 即前者为后者的 10 倍。对其进行比表面积归一化处理 [如式 (8)] 得, 两体系的 k_{surf} 分别为 $0.022 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $0.018 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 前者仅为后者的 1.22 倍。说明比表面积的归一化处理减小了两体系中 H_2O_2 分解速率的差异, 由此推断, 自制纳米 Fe_3O_4 具有的大比表面积同时也为 H_2O_2 的分解提供了更多的活性位点。

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{H}_2\text{O}_2]^n \quad (16)$$

式中, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 为任意反应时刻 H_2O_2 的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), k_{obs} 为表观速率常数, t 为反应时间 (h), n 为反应级数。

表 3 不同反应动力学方程拟合 H_2O_2 分解曲线的相关系数 (R^2)

Table 3 Correlation coefficients (R^2) of the regression of H_2O_2 decomposition curves using different kinetic equations				
非均相 Fenton 反应体系	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$
自制纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$	0.67	0.80	0.92	0.96
商品 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$	0.66	0.68	0.70	0.72

两 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系中, H_2O_2 快速分解的时间与邻苯二酚、TOC 去除平衡的时间相当, 说明催化氧化反应中, H_2O_2 分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 迅速与邻苯二酚反应, 并促进更多 H_2O_2 分解。用式 (17) 求得的两体系

$E^{[8]}$ 值相当(自制纳米 Fe_3O_4 - H_2O_2 体系和商品 Fe_3O_4 - H_2O_2 体系的 E 分别为 0.071 和 0.077), 说明 Fe_3O_4 - H_2O_2 非均相 Fenton 反应的效率一定.

$$E = \frac{\Delta[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]}{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (17)$$

式中, E 为化学计量效率, $\Delta[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]$ 为邻苯二酚减少的量 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), $\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$ 为 H_2O_2 减少的量 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

所以, 自制纳米 Fe_3O_4 由于具有大比表面积, 促进催化氧化反应发生, 消耗更多 H_2O_2 . 自制纳米 Fe_3O_4 - H_2O_2 体系的反应后期, 由于 Fe_3O_4 表面同时存在 H_2O_2 、有机物和 $\cdot\text{OH}$ 的竞争吸附, 以及 H_2O_2 分解等反应, H_2O_2 继续分解而 TOC 基本不变, 即有机物的氧化反应慢于 H_2O_2 的分解反应. 商品 Fe_3O_4 - H_2O_2 体系的反应后期, 由于 Fe_3O_4 表面活性位已饱和, 溶液中 H_2O_2 、邻苯二酚、TOC 含量基本不变, 反应终止.

2.2.3 溶液中总铁的含量

较早研究认为非均相 Fenton 反应中有机物的去除机制仍以均相 Fenton 反应为主^[33,34], 即实质为 Fe^{2+} - H_2O_2 体系催化氧化有机物或均相反应参与的机制. 因此对于不同反应时间的溶液中总铁含量进行了监测, 结果如图 9. 两体系中铁含量均在较低水平(低于 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 说明反应过程中铁的释放小, 溶出的铁对该条件下邻苯二酚去除的贡献可以忽略不计, 链式反应的激发和进行所需的 $\cdot\text{OH}$, 主要由铁氧化物表面催化 H_2O_2 产生, 与 Centi 等^[35]的研究结果一致. 同时, 铁释放量小说明 Fe_3O_4 催化剂稳定性好, 且铁含量低于世界卫生组织(WHO)规定的饮用水中铁含量上限, 说明反应不会产生重金属污染, 是绿色、环境友好的反应. 因此, Fe_3O_4 - H_2O_2 体

系降解有机物具有实际应用潜力.

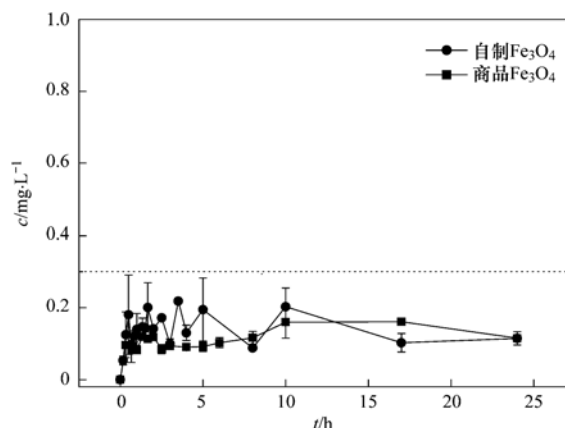


图 9 铁含量变化

Fig. 9 Changes of total iron concentration in the solution

2.3 H_2O_2 初始浓度的影响

由图 10(a), 当 H_2O_2 初始浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 自制纳米 Fe_3O_4 - H_2O_2 体系的 TOC 去除率更高, 其值随反应时间的延长而增加; 而商品 Fe_3O_4 - H_2O_2 体系的 TOC 去除率几乎不随时间变化. 继续增加 H_2O_2 初始浓度至 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上后, 两体系的 TOC 去除率均增至 80% 以上(最终均达到 90%), 且随时间变化不大.

由图 10(b), 在同一 H_2O_2 初始浓度下, 自制纳米 Fe_3O_4 - H_2O_2 体系的 H_2O_2 分解率显著高于商品 Fe_3O_4 - H_2O_2 体系. 当 H_2O_2 初始浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 前者的 H_2O_2 分解率在反应 10 h 后达 80% 以上, 而后者的低于 20%. 继续增加 H_2O_2 初始浓度, 两体系的 H_2O_2 分解率均下降至 50% 以下. 自制 Fe_3O_4 - H_2O_2 体系的 H_2O_2 分解率随时间的延长而增加; 而商品 Fe_3O_4 - H_2O_2 体系的则基本不随时间变化.

由此可以看出, 在 H_2O_2 初始浓度较低 (0.01

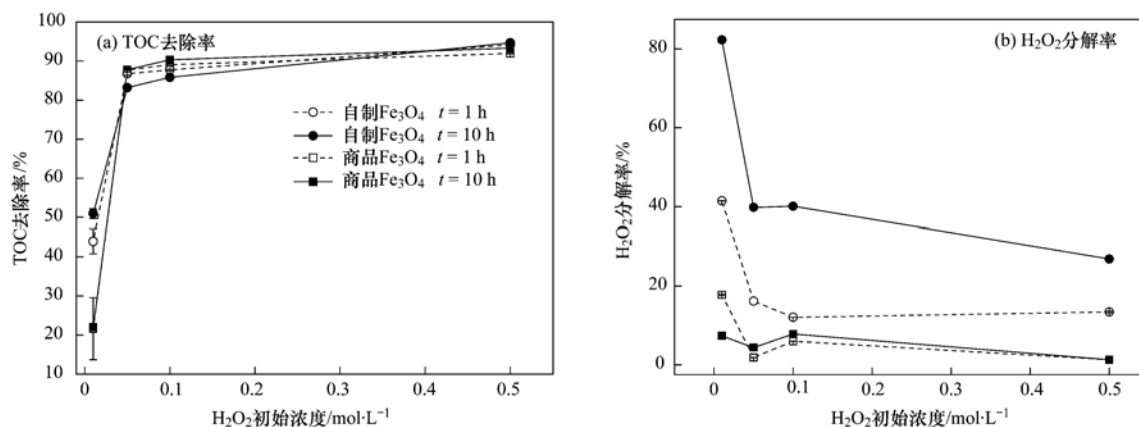


图 10 H_2O_2 初始浓度对 TOC 去除率和 H_2O_2 分解率的影响

Fig. 10 Effect of initial H_2O_2 concentration on TOC abatement and H_2O_2 decomposition

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)时,自制 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系的 TOC 去除率和 H_2O_2 分解率随时间的延长而增加,说明纳米 Fe_3O_4 具有较大催化 H_2O_2 分解的活性,其表面的活性位足以催化 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 分解,产生的 $\cdot\text{OH}$ 主要进攻溶液中的有机物,去除 TOC. 而商品 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系的 TOC 去除率和 H_2O_2 分解率随时间变化不大,说明商品 Fe_3O_4 催化 H_2O_2 分解的活性有限,反应很快达到平衡. H_2O_2 初始浓度进一步增加,两体系 TOC 去除率基本不变(约 90%), H_2O_2 分解率低于 50%,说明此时 H_2O_2 过量,两体系的 TOC 不能由非均相 Fenton 反应进一步去除. 这可能是因为 Fe_3O_4 表面活性位点已饱和,且过量的 H_2O_2 消耗 $\cdot\text{OH}$,不利于有机物的矿化反应. 所以,可以推断 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系氧化有机物和催化分解 H_2O_2 为界面反应控制的非均相反应机制.

3 结论

(1) 自制纳米级 Fe_3O_4 颗粒呈不完全规则的球形;商品微米级 Fe_3O_4 纯度高,颗粒为三棱锥型晶体. 前者的比表面积是后者的 9 倍. 两者均具有良好的磁性,易于回收利用. 自制纳米 Fe_3O_4 具有一定的超顺磁性.

(2) 自制纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系较商品 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系,能更快速去除溶液中的邻苯二酚和 TOC,邻苯二酚几乎完全去除,并能迅速催化 H_2O_2 分解. 在选定的实验条件下,未实现有机物的完全矿化,反应过程中伴随有其他有机物生成. 自制纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系降解有机物具有实际应用潜力.

(3) 邻苯二酚在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系的催化氧化反应符合准一级反应动力学方程, H_2O_2 的分解反应能用三级反应动力学方程较好拟合,使用比表面积的归一化处理能消除两体系反应速率常数的差异. Fe_3O_4 的表面性质影响其催化活性. 因此,邻苯二酚的催化氧化反应机制为界面反应控制的非均相反应机制.

参考文献:

[1] 张光明,张盼月,张信芳. 水处理高级氧化技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2007. 2-3.

[2] Ravikumar J X, Gurol M D. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand[J]. Environmental Science and Technology, 1994, **28**(3): 394-400.

[3] Kong S H, Watts R J, Choi J H. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide[J]. Chemosphere, 1998, **37**(8): 1473-1482.

[4] Valentine R L, Wang H C A. Iron oxide surface catalyzed

oxidation of quinoline by hydrogen peroxide[J]. Journal of Environmental Engineering-ASCE, 1998, **124**(1): 31-38.

[5] Lücking F, Koser H, Jank M, et al. Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution[J]. Water Research, 1998, **32**(9): 2607-2614.

[6] 郑怀礼,黄小红,蒋绍阶,等. $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NS}_2)_3\cdot\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_3$ 单晶的制备及催化性能的研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(12): 3450-3456.

[7] Lin S S, Gurol M D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications[J]. Environmental Science and Technology, 1998, **32**(10): 1417-1423.

[8] Huang H H, Lu M C, Chen J N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides[J]. Water Research, 2001, **35**(9): 2291-2299.

[9] Kwan W P, Voelker B M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like Systems[J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**(6): 1150-1158.

[10] Usmana M, Faure P, Ruby C, et al. Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, **117-118**: 10-17.

[11] Tyre B W, Watts R J, Miller G C. Treatment of Four biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen peroxide[J]. Journal of Environmental Quality, 1991, **20**(4): 832-838.

[12] Watts R J, Udell M D, Kong S H, et al. Fenton-like soil remediation catalyzed by naturally occurring iron minerals[J]. Environmental Engineering and Science, 1999, **16**(1): 93-103.

[13] Moura F C C, Araujo M H, Costa R C C, et al. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composites[J]. Chemosphere, 2005, **60**(8): 1118-1123.

[14] Xue X F, Hanna K, Abdelmoula M, et al. Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, **89**(3-4): 432-440.

[15] Wei H, Wang E. Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as peroxidase mimetics and their applications in H_2O_2 and glucose detection[J]. Analytical Chemistry, 2008, **80**(6): 2250-2254.

[16] Zhang S X, Zhao X L, Niu H Y, et al. Superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **167**(1-3): 560-566.

[17] Schweigert N, Zehnder A J B, Eggen R I L. Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals[J]. Environmental Microbiology, 2001, **3**(2): 81-91.

[18] Garton G A, Williams R T. Studies in detoxication. 17. The fate of catechol in the rabbit and the characterization of catechol

- monoglucuronide[J]. *Biochemical Journal*, 1948, **43**(2): 206-211.
- [19] Hattula M L, Wasenius V M, Reunanen H, *et al.* Acute toxicity of some chlorinated phenols, catechols and cresols to trout[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1981, **26**(3): 295-298.
- [20] Pellack W P, Walker J K, Evans H H, *et al.* Relationship between the oxidation potential of benzene metabolites and their inhibitory effect on DNA synthesis in L5178YS cells [J]. *Molecular Pharmacology*, 1985, **28**(6): 560-566.
- [21] Neilson A H, Allard A S, Hynning P A, *et al.* Distribution, fate and persistence of organochlorine compounds formed during production of bleached pulp[J]. *Toxicology and Environmental Chemistry*, 1991, **30**(1-2): 3-41.
- [22] Svenson A, Hynning P A. Increased aquatic toxicity following photolytic conversion of an organochlorine pollutant [J]. *Chemosphere*, 1997, **34**(8): 1685-1692.
- [23] Rahouti M, Steiman R, Seigle-Murandi F, *et al.* Growth of 1044 strains and species of fungi on 7 phenolic lignin model compounds [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(11): 2549-2559.
- [24] Van Den Heuvel R L, Leppens H, Schoeters G E R. Lead and catechol hematotoxicity in vitro using human and murine hematopoietic progenitor cells[J]. *Cell Biology and Toxicology*, 1999, **15**(2): 101-110.
- [25] Kim D K, Zhang Y, Voit W, *et al.* Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, **225**(1-2): 30-36.
- [26] Kiwi J, Lopez A, Nadochenko V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl^-) [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**(11): 2162-2168.
- [27] Yang K, Xing B S. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **145**(2): 529-537.
- [28] Peiró A M, Ayllón J A, Peral J, *et al.* TiO_2 -photocatalyzed degradation of phenol and *ortho*-substituted phenolic compounds [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **30**(3-4): 359-373.
- [29] Schwertmann U, Cornell R M. Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization [M]. New York: Wiley-VCH, 2000. 135-140.
- [30] 辛勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2009. 161-162.
- [31] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, **57**(4): 603-619.
- [32] 徐如人. 分子筛与多孔材料化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004. 24-36.
- [33] Lu M C. Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite[J]. *Chemosphere*, 2000, **40**(2): 125-130.
- [34] Mazellier P, Sulzberger B. Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems: the rate-determining step [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(16): 3314-3320.
- [35] Centi G, Perathoner S, Torre T, *et al.* Catalytic wet oxidation with H_2O_2 of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2000, **55**(1-2): 61-69.

CONTENTS

Advances in Peroxide-Based Decontaminating Technologies	XI Hai-ling, ZHAO San-ping, ZHOU Wen (1645)
Environmental Damage Assessment; International Regulations and Revelation to China	ZHANG Hong-zhen, CAO Dong, YU Fang, <i>et al.</i> (1653)
Human Health Risk-Based Environmental Criteria for Soil: A Comparative Study Between Countries and Implication for China	XU Meng, YAN Zeng-guang, HE Meng-meng, <i>et al.</i> (1667)
Organic Waste Treatment by Earthworm Vermicomposting and Larvae Bioconversion: Review and Perspective	ZHANG Zhi-jian, LIU Meng, ZHU Jun (1679)
Strategies of Nutrients Control in Lakes Based on Ecoregions of Lakes in China	DIAO Xiao-jun, XI Bei-dou, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (1687)
Current Status of Surface Water Acidification in Northeast China	XU Guang-yi, KANG Rong-hua, LUO Yao, <i>et al.</i> (1695)
Impact Analysis of Xi'an to the Water Quality of Weihe River	YU Jie, LI Huai-en (1700)
Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Its Affecting Factors in the Pearl River Estuary During the Summer of the Extremely Drought Hydrological Year 2011	YE Feng, HUANG Xiao-ping, SHI Zhen, <i>et al.</i> (1707)
Application of Equilibrium Partitioning Approach to Establish Sediment Quality Criteria for Heavy Metals in Hengyang Section of Xiangjiang River	HAN Chao-nan, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (1715)
Assessing the Benthic Ecological Status in Yangtze River Estuary Using AMBI and M-AMBI	CAI Wen-qian, MENG Wei, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (1725)
Pollution Load and the First Flush Effect of BOD ₅ and COD in Urban Runoff of Wenzhou City	WANG Jun, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (1735)
Influencing Factors in Measuring Absorption Coefficient of Suspended Particulate Matters	YU Xiao-long, SHEN Fang, ZHANG Jin-fang (1745)
Relationship Between pCO ₂ and Algal Biomass in Xiangxi Bay in Spring	YUAN Xi-gong, HUANG Wen-min, BI Yong-hong, <i>et al.</i> (1754)
Effects of Turbulent Fluctuation Intensity on the Growth of Algae and Water Environment	LEI Yu, LONG Tian-yu, SAN Lei, <i>et al.</i> (1761)
Simultaneous Removal of Algae and Its Odorous Metabolite Dimethyl Trisulfide in Water by Potassium Ferrate	MA Xiao-yan, ZHANG Ze-hua, WANG Hong-yu, <i>et al.</i> (1767)
Catalyzed Oxidation of Catechol by the Heterogeneous Fenton-like Reaction of Nano-Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ System	HE Jie, YANG Xiao-fang, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1773)
Photodegradation of Naproxen in Aqueous Systems by UV Irradiation: Mechanism and Toxicity of Photolysis Products	MA Du-juan, LIU Guo-guang, LÜ Wen-ying, <i>et al.</i> (1782)
Catalytic Ozonation of Nitrobenzene in Water by Acidification-activated Red Mud	KANG Ya-ning, LI Hua-nan, XU Bing-bing, <i>et al.</i> (1790)
Experimental Studies on Stability of Floes from Cadmium Pollution Emergency Treatment	LIU Wang-rong, GUO Qing-wei, YANG Ren-bin, <i>et al.</i> (1797)
Evaluation of Floc Strength Based on Morphological Analysis and Optical Online Monitoring	JIN Peng-kang, FENG Yong-ning, WANG Bao-bao, <i>et al.</i> (1802)
Mechanism of Reductive Dechlorination of Trichlorophenol with Different Electron Donors	WAN Jin-quan, HU Meng-die, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (1808)
Preparation of Magnetic Quaternary Chitosan Salt and Its Adsorption of Methyl Orange from Water	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, YING Shi-ying, <i>et al.</i> (1815)
Membrane Fouling by Secondary Effluent of Urban Sewage and the Membrane Properties	MENG Xiao-rong, ZHANG Hai-zhen, WANG Lei, <i>et al.</i> (1822)
Treatment of Municipal Wastewater Using the Combined Reversed A ² /O-MBR Process	ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, YANG Shu-fang, <i>et al.</i> (1828)
Study on Sulfur-based Autotrophic Denitrification with Different Electron Donors	YUAN Ying, ZHOU Wei-li, WANG Hui, <i>et al.</i> (1835)
Nitrogen Removal and N ₂ O Emission Characteristics During the Shortcut Simultaneous Nitrification and Denitrification Process	LIANG Xiao-ling, LI Ping, WU Jin-hua, <i>et al.</i> (1845)
Optimization of Solid-Phase Extraction for Enrichment of Toxic Organic Compounds in Water Samples	ZHANG Ming-quan, LI Feng-min, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (1851)
Polycyclic Musks Exposure Affects Gene Expression of Specific Proteins in Earthworm <i>Eisenia fetida</i>	CHEN Chun, LIU Xiao-wei, ZHENG Shun-an, <i>et al.</i> (1857)
Health Risk Assessment and Ozone Formation Potentials of Volatile Organic Compounds from Pharmaceutical Industry in Zhejiang Province	XU Zhi-rong, WANG Zhe-ming, XU Ming-zhu, <i>et al.</i> (1864)
Health Effect of Volatile Aldehyde Compounds in Photocatalytic Oxidation of Aromatics Compounds	ZHAO Wei-rong, LIAO Qiu-wen, YANG Ya-nan, <i>et al.</i> (1871)
Compositions and Distribution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in Serum of Women from Sichuan Province	SHAO Min, CHEN Yong-heng, LI Xiao-yu (1877)
QSAR/QSPR for Predicting the Toxicity of Imidazolium Ionic Liquids	ZHAO Ji-hong, ZHAO Yong-sheng, ZHANG Hong-zhong, <i>et al.</i> (1882)
Spatial and Temporal Characteristics of Heavy Metal Concentration of Surface Soil in Hebin Industrial Park in Shizuishan Northwest China	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning, <i>et al.</i> (1887)
Distribution Characteristic and Current Situation of Soil Rare Earth Contamination in the Bayan Obo Mining Area and Baotou Tailing Reservoir in Inner Mongolia	GUO Wei, FU Rui-ying, ZHAO Ren-xin, <i>et al.</i> (1895)
Road Dust Loading and Chemical Composition at Major Cities in Fujian Province	ZHENG An, YANG Bing-yu, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (1901)
Numerical Simulation and Application of Electrical Resistivity Survey in Heavy Metal Contaminated Sites	WANG Yu-ling, NAI Chang-xin, WANG Yan-wen, <i>et al.</i> (1908)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Rare Earth Elements Uptake of Soybean Grown in Rare Earth Mine Tailings	GUO Wei, ZHAO Ren-xin, ZHAO Wen-jing, <i>et al.</i> (1915)
Algicidal Activity Against Red-tide Algae by Marine Bacterial Strain N3 Isolated from a HABs Area, Southern China	SHI Rong-jun, HUANG Hong-hui, QI Zhan-hui, <i>et al.</i> (1922)
Isolation, Identification and Oxidizing Characterization of an Iron-Sulfur Oxidizing Bacterium LY01 from Acid Mine Drainage	LIU Yu-jiao, YANG Xin-ping, WANG Shi-mei, <i>et al.</i> (1930)
Isolation of an Effective Benzo[a]pyrene Degrading Strain and Its Degradation Characteristics	CAI Han, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1937)
Aerobic Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether	ZHANG Shu, Franco Giulio, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (1945)
Piggery Wastewater Cultivating Biofloculant-Producing Flora B-737 and the Fermentation Characteristics	PEI Rui-lin, XIN Xin, ZHANG Xue-qiao, <i>et al.</i> (1951)
Correlation Between Acidic Materials and Acid Deposition in Beijing During 1997-2011	CHEN Yuan-yuan, TIAN He-zhong, YANG Dong-yan, <i>et al.</i> (1958)
Characteristics of Precipitation pH and Conductivity at Mt. Huang	SHI Chun-e, DENG Xue-liang, WU Bi-wen, <i>et al.</i> (1964)
Chemical Characteristics of Water-Soluble Components of Aerosol Particles at Different Altitudes of the Mount Huang in the Summer	WEN Bin, YIN Yan, QING Yan-shuo, <i>et al.</i> (1973)
Pollution Characteristics of Organic Acids in Atmospheric Particles During Haze Periods in Autumn in Guangzhou	TAN Ji-hua, ZHAO Jing-ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (1982)
Characterization of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in Three Major Cities in Fujian Province, China	CHEN Yan-ting, CHEN Jin-sheng, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1988)
Size Distribution of Carbonaceous Particulate Matter in Atmosphere of Shanghai, China	YUAN Ning, LIU Wei, ZHAO Xiu-liang, <i>et al.</i> (1995)
Secondary Aerosol Formation Through Photochemical Reactions Estimated by Using Air Quality Monitoring Data in the Downtown of Pudong, Shanghai	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (2003)
Geochemical Characteristics and Sources of Atmospheric Particulates in Shanghai During Dust Storm Event	QIAN Peng, ZHENG Xiang-min, ZHOU Li-min (2010)
Near Surface Atmospheric CO ₂ Variations in Autumn at Suburban Xiamen, China	LI Yan-li, MU Chao, DENG Jun-jun, <i>et al.</i> (2018)
<i>In-situ</i> Measurement of Background Atmospheric HCFC-142b Using GC-MS and GC-ECD Method	GUO Li-feng, YAO Bo, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (2025)
Airborne Fungal Community Composition in Indoor Environments in Beijing	FANG Zhi-guo, OUYANG Zhi-yun, LIU Peng, <i>et al.</i> (2031)
Study on Quantification Assessment and Odor Fingerprint of Volatile Aromatic Hydrocarbons from Sewage Treatment Plant	GUO Wei, WANG Bo-guang, TANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (2038)
Superposition Impact Character of Air Pollution from Decentralization Docks in a Freshwater Port	LIU Jian-chang, LI Xing-hua, XU Hong-lei, <i>et al.</i> (2044)
Thermal Stability and Transformation Behaviors of Pb in Yima Coal	LIU Rui-qing, WANG Jun-wei (2051)
Synergistic Emission Reduction of Chief Air Pollutants and Greenhouse Gases Based on Scenario Simulations of Energy Consumptions in Beijing	XIE Yuan-bo, LI Wei (2057)

《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)

2013年5月15日 34卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 5 May 15, 2013

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