

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第3期

Vol.36 No.3

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

重庆市 PM _{2.5} 浓度空间分异模拟及影响因子	吴健生, 廖星, 彭建, 黄秀兰 (759)
2012 ~ 2013 年间北京市 PM _{2.5} 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析	杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 陈圆圆, 周健楠, 梁云平 (768)
南京地区大气 PM _{1.1} 中 OC、EC 特征及来源解析	姜文娟, 郭照冰, 刘凤玲, 芮茂凌, 石磊, 曾钢, 郭子研 (774)
太原市大气 PM _{2.5} 中碳质组成及变化特征	张桂香, 闫雨龙, 郭利利, 何秋生, 陈来国 (780)
朔州市市区 PM _{2.5} 中元素碳、有机碳的分布特征	刘凤娟, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 刘效峰, 李丽娟, 刘欣 (787)
中国 2013 年 1 月 PM _{2.5} 重污染过程卫星反演研究	薛文博, 武卫玲, 付飞, 王金南, 韩宝平, 雷宇 (794)
高空偏北风背景下北京地区高污染形成的环境气象机制研究	廖晓农, 孙兆彬, 唐宜西, 蒲维维, 李梓铭, 卢冰 (801)
重庆缙云山降水中不同形态汞的含量及其沉降量	覃蔡清, 王永敏, 彭玉龙, 王定勇 (809)
海南五指山大气气态总汞含量变化特征	雷育涛, 刘明, 陈来国, 谢东海, 林道征, 赵明江, 张毅强, 孙家仁 (817)
树叶烟尘中的有机碳和元素碳	陈惠雨, 刘刚, 徐慧, 李久海, 吴丹 (824)
介质阻挡放电对氯苯的降解特性及其产物分析	姜理英, 曹书岭, 朱润晔, 陈建孟, 苏飞 (831)
长江口及浙江近岸海域表层沉积物中多环芳烃分布、来源与风险评价	母清林, 方杰, 邵君波, 张庆红, 王晓华, 黄备 (839)
河流沉积物对典型 PPCPs 的吸附特性及其影响因素	王凯, 李侃竹, 周亦圆, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (847)
岩溶地下河表层沉积物多环芳烃的污染及生态风险研究	蓝家程, 孙玉川, 师阳, 梁作兵 (855)
岩溶地下河系统多介质中多环芳烃污染特征及来源解析	卢丽, 王喆, 裴建国 (862)
两江交汇处水体溶解性有机质的吸收和荧光光谱特征: 以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江为例	闫金龙, 江韬, 高洁, 魏世强, 卢松, 刘江 (869)
三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外-可见及荧光特征	王齐磊, 江韬, 赵铮, 木志坚, 魏世强, 闫金龙, 梁俭 (879)
夏、冬季降雨中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析	梁俭, 江韬, 魏世强, 卢松, 闫金龙, 王齐磊, 高洁 (888)
南水北调丹江口水库原水有机物分子组成规律及其强化混凝处理的效能对比	程拓, 徐斌, 朱贺振, 夏圣骥, 楚文海, 胡广新 (898)
夏季大辽河河口区水体反硝化及其影响因素	杨丽标, 雷坤, 孟伟 (905)
太湖入湖河流溶解性有机碳来源及碳水化合物生物可利用性	叶琳琳, 吴晓东, 孔繁翔, 刘波, 闫德智 (914)
汉丰湖夏季浮游植物群落与环境因子的典范对应分析	王宇飞, 赵秀兰, 何丙辉, 黄琪 (922)
三峡蓄水期间汉丰湖消落区营养状态时间变化	黄祺, 何丙辉, 赵秀兰, 王宇飞 (928)
太湖水华期营养盐空间分异特征与赋存量估算	金颖薇, 朱广伟, 许海, 朱梦圆 (936)
贝江浮游藻类群落特征及富营养化风险分析	苟婷, 马千里, 许振成, 王丽, 李杰, 赵学敏 (946)
物理和摇蚊幼虫组合扰动对内源磷再生和形态转化的协同作用	史晓丹, 李大鹏, 王忍, 黄勇 (955)
磷限制下光照和温度对水华鱼腥藻生长动力学的影响	殷志坤, 李哲, 王胜, 郭劲松, 肖艳, 刘静, 张萍 (963)
矿物基多孔颗粒材料净化石英纯化废水研究	王恩文, 雷绍民, 张世春, 黄腾 (969)
PAA 改性纳米铁强化还原降解水中亚甲基蓝	和婧, 王向宇, 王培, 刘坤乾 (980)
微球负载双核锰配合物作为新型非均相 CWPO 催化剂对活性蓝 P-3R 的脱色应用	宋敏, 张琳萍, 钟毅, 徐红, 毛志平 (989)
生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究	汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 施瑛, 郑冠宇, 周立祥 (995)
污泥厌氧产酸发酵液作碳源强化污水脱氮除磷中试研究	罗哲, 周光杰, 刘宏波, 聂新宇, 陈宇, 翟丽琴, 刘和 (1000)
高含固污泥水热预处理中碳、氮、磷、硫转化规律	卓杨, 韩芸, 程瑶, 彭党聪, 李玉友 (1006)
MBR 与 SMBR 脱氮除磷特性及膜污染控制	郭小马, 赵焱, 王开演, 赵阳国 (1013)
基质 COD 浓度对单室微生物电解池产甲烷的影响	滕文凯, 刘广立, 骆海萍, 张仁铎, 符诗雨 (1021)
天然沸石中离子交换平衡的离子特异性研究	何云华, 李航, 刘新敏, 熊海灵 (1027)
开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价	李一蒙, 马建华, 刘德新, 孙艳丽, 陈彦芳 (1037)
不同种植模式对土壤团聚体及有机碳组分的影响	邱晓蕾, 宗良纲, 刘一凡, 杜霞飞, 罗敏, 汪润池 (1045)
种植花椒对喀斯特石漠化地区土壤有机碳矿化及活性有机碳的影响	张文娟, 廖洪凯, 龙健, 李娟, 刘灵飞 (1053)
江西铜矿及冶炼厂周边土壤和农作物稀土元素含量与评价	金姝兰, 黄益宗, 王斐, 徐峰, 王小玲, 高柱, 胡莹, 乔敏, 李季, 向猛 (1060)
镉与 S-异丙甲草胺对斜生栅藻的联合毒性作用	章小强, 胡晓娜, 陈彩东, 刘惠君 (1069)
高寒灌丛退化演替过程对生态系统呼吸温度敏感性的影响	李东, 罗旭鹏, 曹广民, 吴琴, 胡启武, 卓玛措, 李惠梅 (1075)
黄土高原纸坊沟流域不同植物叶片及枯落物的生态化学计量学特征研究	李鑫, 曾全超, 安韶山, 董扬红, 李娅芸 (1084)
单斜相纳米氧化钴基低温 SCR 催化剂脱硝机制研究	叶飞, 刘荣, 管昊, 贡湘君, 季凌晨 (1092)
不同有机物料中的磷形态特征研究	邓佳, 胡梦坤, 赵秀兰, 倪九派, 谢德体 (1098)
北京电动出租车与燃油出租车生命周期环境影响比较研究	施晓清, 孙赵鑫, 李笑诺, 李金香, 杨建新 (1105)
燃煤电厂排放细颗粒物的水溶性无机离子特征综述	段雷, 马子轸, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥 (1117)
菌根真菌金属耐性机制研究进展	陈保冬, 孙玉青, 张莘, 伍松林 (1123)
亚硝酸盐型甲烷厌氧氧化微生物特性研究进展	沈李东 (1133)
《环境科学》征订启事 (830) 《环境科学》征稿简则 (846) 信息 (838, 861, 913, 935)	

生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究

汪快兵¹, 方迪², 徐峙晖^{1*}, 施瑛¹, 郑冠宇², 周立祥²

(1. 南京农业大学理学院, 南京 210095; 2. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘要: 应用生物合成施氏矿物作为光助类芬顿反应催化剂促进甲基橙的降解. 施氏矿物通过 A. f-LX5 细胞悬浮液在初始 pH 值 2.5 和 28℃ 时氧化 FeSO₄ 3d 生成, 并进行 X 射线衍射和扫描电子显微镜表征. 本研究分析了不同初始 pH、H₂O₂ 浓度及催化剂装载量对在光助类芬顿反应中甲基橙氧化降解效率的影响. 结果表明, 生物合成施氏矿物具有较高的催化活性, 并且通过羟基自由基机制使甲基橙降解. 在近中性、较高 Cl⁻、SO₄²⁻ 及 NO₃⁻ 浓度条件下, 施氏矿物仍然能保持较高催化甲基橙降解的效率. 本研究验证了以生物合成施氏矿物作为催化剂的异相光助类芬顿反应是一种处理含甲基橙废水有应用前景的高级氧化技术.

关键词: 降解; 甲基橙; 施氏矿物; 类芬顿反应; 催化剂

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)03-0995-05 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.03.031

Biosynthetic Schwertmannite as Catalyst in Fenton-like Reactions for Degradation of Methyl Orange

WANG Kuai-bing¹, FANG Di², XU Zhi-hui^{1*}, SHI Ying¹, ZHENG Guan-yu², ZHOU Li-xiang²

(1. College of Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Biosynthesized schwertmannite was used as catalyst in photo-Fenton-like reaction to facilitate the degradation of methyl orange (MO). Schwertmannite was synthesized through the oxidation of FeSO₄ by Acidithiobacillus ferrooxidans LX5 cell suspension at an initial pH 2.5 and 28℃ for 3 days and characterized using X-ray diffraction spectroscopy and scanning electron microscope. The oxidative degradation of MO in the photo-Fenton-like reaction was studied at different initial pH values of suspension, concentrations of H₂O₂ and dosages of catalyst. The results suggested that the biosynthetic schwertmannite showed a good catalytic activity in the MO degradation via ·OH radical mechanism. Considerable degradation efficiency of MO was still obtained in approximately neutral condition or in the presence of high concentrations of chloride, sulfate and nitrate. This work demonstrated that the heterogeneous photo-Fenton-like reaction catalyzed by the biosynthetic schwertmannite is a promising advanced oxidation technology for the treatment of wastewater containing MO.

Key words: degradation; methyl orange; schwertmannite; Fenton-like reaction; catalyst

施威特曼石 (schwertmannite) 简称施氏矿物, 是由德国学者 Blgham 等^[1] 于 1990 年在研究矿山酸性废水中结晶度差的沉积物特征时发现的一种矿物. 施氏矿物结晶度较差、形貌特殊、比表面积较大, 是一种具有重要环境地球化学意义的铁系矿物, 其主要存在于含有亚铁和硫酸根丰富的矿山酸性废水或者受其影响的水体和沉积物中. 由于施氏矿物形成所需的特殊地球化学环境及其对矿山酸性废水中存在的有毒重(类)金属元素的迁移与钝化有着重要影响, 因而备受地质学家和地球化学工作者的关注^[2-5]. 目前, 施氏矿物的形成、性质及其催化还原 Cr(VI)、吸附 As(III) 和 Cu²⁺ 等 in 环境领域的应用正成为学术界的研究热点^[6-17]. 本研究应用生物合成施氏矿物作为光助类芬顿反应的催化剂降解废水

中的偶氮染料甲基橙, 并详细分析了试验条件及无机离子 (Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻) 对甲基橙降解效率的影响, 此方面研究在国内尚未见相关报道.

1 材料与方法

1.1 施氏矿物制备

按照柏双友等^[17] 报道的微生物氧化法合成施氏矿物.

1.2 催化剂表征

生物法制备施氏矿物进行 X 射线衍射 (Bruker

收稿日期: 2014-09-18; 修订日期: 2014-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21377057, 21477055)

作者简介: 汪快兵 (1986~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料合成及其环境应用, E-mail: wangkb@njau.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: xuzhihui@njau.edu.cn

D8)、扫描电子显微镜(Zeiss EVO18)表征。

1.3 光催化反应试验

所有光助芬顿反应试验均在 XPA-7 型光化学反应器(南京胥江机电厂)中进行,中心光源采用 300 W 的中压汞灯(波长范围 265 ~ 580 nm,其中紫外光能量占 40%)。反应温度由循环水控制在(25 ± 1)℃。开启光源灯同时开始计时,磁力搅拌反应悬浮液(600 r·min⁻¹),每隔一定时间用塑料针筒取样 2 mL,用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤,分离除去施氏矿物。然后用移液枪准确吸取 1 mL 过滤液并用去离子水稀释至 10 mL,用 UV-9100 紫外可见分光光度计(北京瑞丽仪器有限公司)于 464 nm 处测定甲基橙(MO)浓度。通过测定反应体系中甲基橙的起始浓度($c_0 = 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和反应过程中的浓度(c_t),用残留比(c_t/c_0)来表示甲基橙的降解率。

1.4 Fe²⁺ 和羟基自由基浓度测定

类芬顿反应中 Fe²⁺ 浓度的定量分析是用邻菲罗啉 Fe²⁺ 形成有色配合物后比色法测定^[18],测定波长为 510 nm。为了消除甲基橙对 Fe²⁺ 浓度分析的

影响,根据下式计算 Fe²⁺ 浓度:

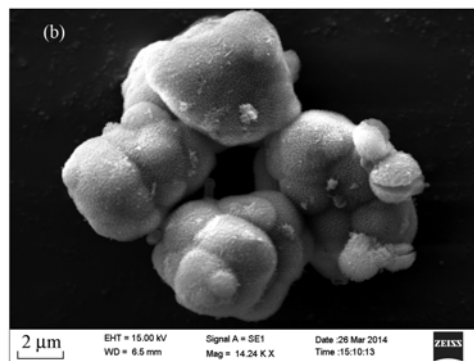
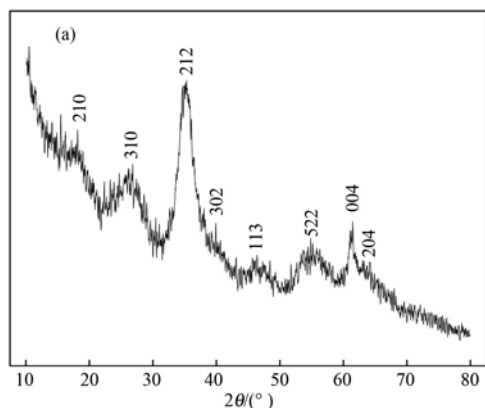
$$\text{Absorbance} [\text{Fe}^{2+} - \text{邻菲罗啉}] = \text{Absorbance} [\text{Fe}^{2+} - \text{邻菲罗啉} + \text{MO}] - \text{Absorbance}(\text{MO}) \quad (1)$$

芳烃羟化是羟基自由基(·OH)的典型反应而可以用来探测光芬顿反应体系中·OH的浓度^[19]。过量的苯引入光催化反应试验中,苯和·OH反应生成苯酚的浓度用高效液相色谱(HPLC-Waters 2489)测定。测定条件:Arcus Ep-C18 色谱柱(5 μm, 4.6 × 250 mm)、测定波长 280 nm、流动相 60% (体积比) 甲醇、流速 0.8 mL·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 生物法制备施氏矿物的表征

生物法制备施氏矿物的 X 射线衍射谱图[图 1 (a)]与 Wu 等^[10]得到的矿物相是一致的。虽然结晶度较差,但所有峰的 2θ 角都与标准施氏矿物(PDF 47-1775)相同。制得施氏矿物的形貌如图 1 (b)所示,呈典型海胆簇型^[2],颗粒直径 3 ~ 7 μm,表面有毛刺。



(a) XRD 图和(b) SEM 图

图 1 生物法合成施氏矿物的 XRD 图和 SEM 图

Fig. 1 XRD pattern and SEM image of biosynthetic schwertmannite

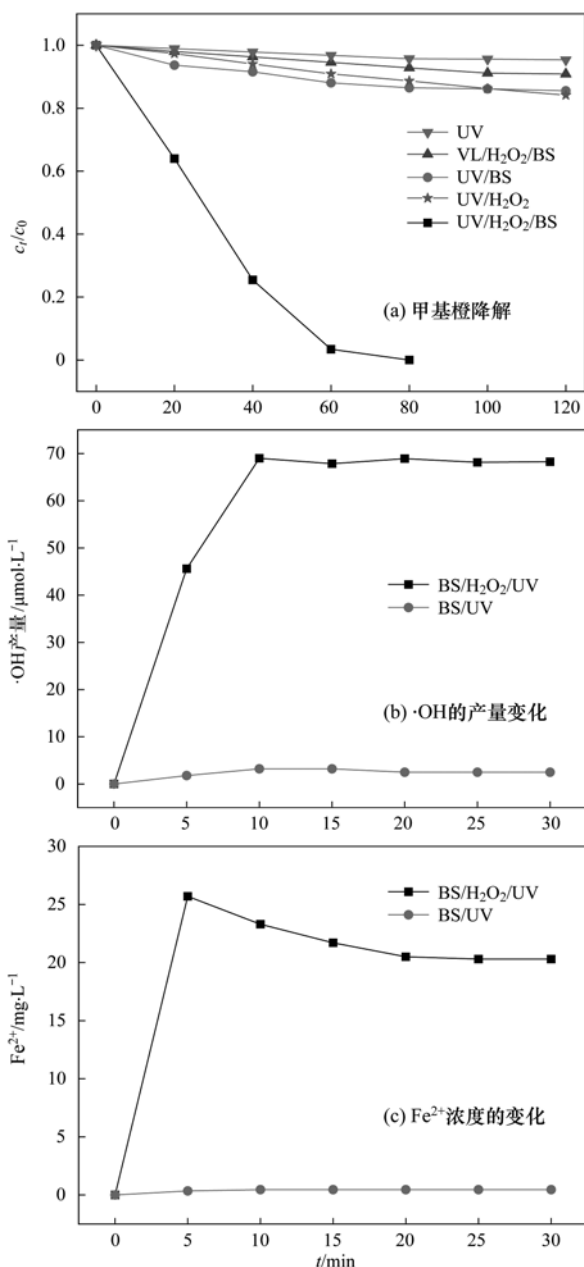
2.2 甲基橙光催化降解及其可能的机制

在不同条件下,甲基橙光助类芬顿反应降解的动力学过程如图 2(a)所示。在没有加入施氏矿物和 H₂O₂ 时,紫外光(UV)照射 120 min 后,甲基橙几乎没有降解。这说明甲基橙分子非常稳定,不易光分解;将施氏矿物加入甲基橙溶液中,紫外光照射 120 min 甲基橙仅减少了 14%;在 UV/H₂O₂ 高级氧化过程中^[20],120 min 后甲基橙降解了约 16%;然而,当施氏矿物和 H₂O₂ 同时加入到反应体系中,80 min 后甲基橙降解 100%;但施氏矿物在可见光(VL)照射下催化效率不佳。

与铁氧化物和 H₂O₂ 体系^[21]相似,施氏矿物

(BS)和 H₂O₂ 亦能形成类芬顿体系。在紫外光照射下,施氏矿物催化 H₂O₂ 分解产生高反应活性的·OH 进而降解有机污染物。为了验证·OH是否是甲基橙氧化降解的主要物质,在反应体系中加入异丙醇(·OH猝灭剂^[22]),甲基橙几乎没有降解。图 2(b)显示了分别在 BS/H₂O₂/UV 和 BS/UV 体系中及初始 pH = 4.5 和 25℃ 条件下·OH浓度随时间的变化。可以看到:施氏矿物在紫外照射下,·OH产率非常低。然而,在 BS/H₂O₂/UV 体系中·OH浓度在 10 min 内达到最大值,之后基本维持不变。BS/UV 和 BS/H₂O₂/UV 反应体系中的 Fe²⁺ 浓度的变化见图 2(c)。前者产生的 Fe²⁺ 浓度很小,但后者产生的

Fe^{2+} 浓度在 5 min 内达到最大值,之后虽略有下降但也基本保持恒定. 反应体系中监测到 Fe^{2+} 表明甲基橙的降解不仅经历了异相反应机制也经历了均相反应机制. 需要指出的是 Fe^{2+} 和 $\cdot\text{OH}$ 的浓度变化很相似,而且 Fe^{2+} 浓度最大值要早于 $\cdot\text{OH}$ 浓度最大值的出现. 这意味着 Fe^{2+} 是 $\cdot\text{OH}$ 产生的前驱物. 根据前人的研究^[10, 23, 24],甲基橙降解的可能机制如下

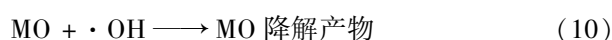
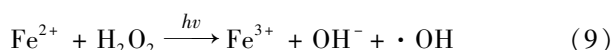
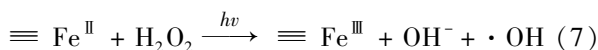
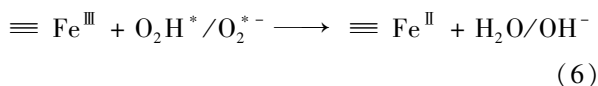
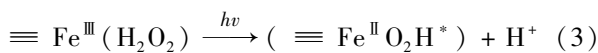
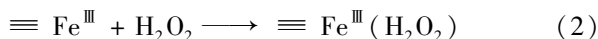


测试条件: 初始 pH = 4.5; $[\text{MO}] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
 $[\text{BS}] = 400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图2 不同反应体系中甲基橙降解, $\cdot\text{OH}$ 的产量变化和 Fe^{2+} 浓度的变化

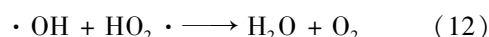
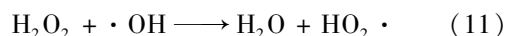
Fig. 2 Degradation of MO, production of $\cdot\text{OH}$ and concentration of Fe^{2+} in different reaction systems

式所示(“ $\equiv$ ”代表施氏矿物的表面结构):



2.3 试验条件对甲基橙降解效率的影响

光助类芬顿反应体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 量与 H_2O_2 浓度有直接的关系. 为此, 设置 H_2O_2 的 4 个浓度水平(150、300、600 和 1 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 考察其对甲基橙降解效率的影响, 结果如图 3(a) 所示. 可以看到, MO 的降解效率随着 H_2O_2 浓度的增加而增加, 但当 H_2O_2 浓度从 600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 1 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 甲基橙降解效率增加不显著. 这可能是过量的 H_2O_2 与 MO 在施氏矿物表面竞争吸附导致了降解效率的下降. 此外, 过量的 H_2O_2 还可能扮演了 $\cdot\text{OH}$ 猝灭剂的角色, 其机制如下^[25]:



催化剂(施氏矿物)装载量(200、400、800 和 1 600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)对甲基橙降解效率的影响如图 3(b) 所示. 当催化剂装载量从 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 甲基橙降解效率亦随之增加. 这主要是增加了反应体系中活性位点的缘故^[23]. 然而, 继续增加催化剂装载量, 甲基橙降解效率反而下降了. 显然, 催化剂装载量有一最佳值; 当催化剂装载量超过这个限值, 反应溶液会变得混浊, 阻碍了光线的穿透, 产生“屏蔽效应”^[26], 从而导致 MO 降解效率降低.

初始 pH 值对 MO 降解效率的影响如图 3(c) 所示. 可以看到: MO 降解效率随着 pH 值从 3.0 增加到 9.0 而降低. 其主要原因有三. ① 低 pH 值条件下有利于产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 去进攻目标分子, 而当 pH > 4 时, H_2O_2 变得不稳定易分解为 H_2O 和 O_2 ^[21]. ② 初始 pH 会影响施氏矿物表面的电荷状态, 从而影响施氏矿物表面与 MO 分子的结合强度. 低 pH 条件下, 矿物表面带有更多的正电荷, 这样有利于带负电基团的 MO 分子在催化剂表面的吸附. ③ 高

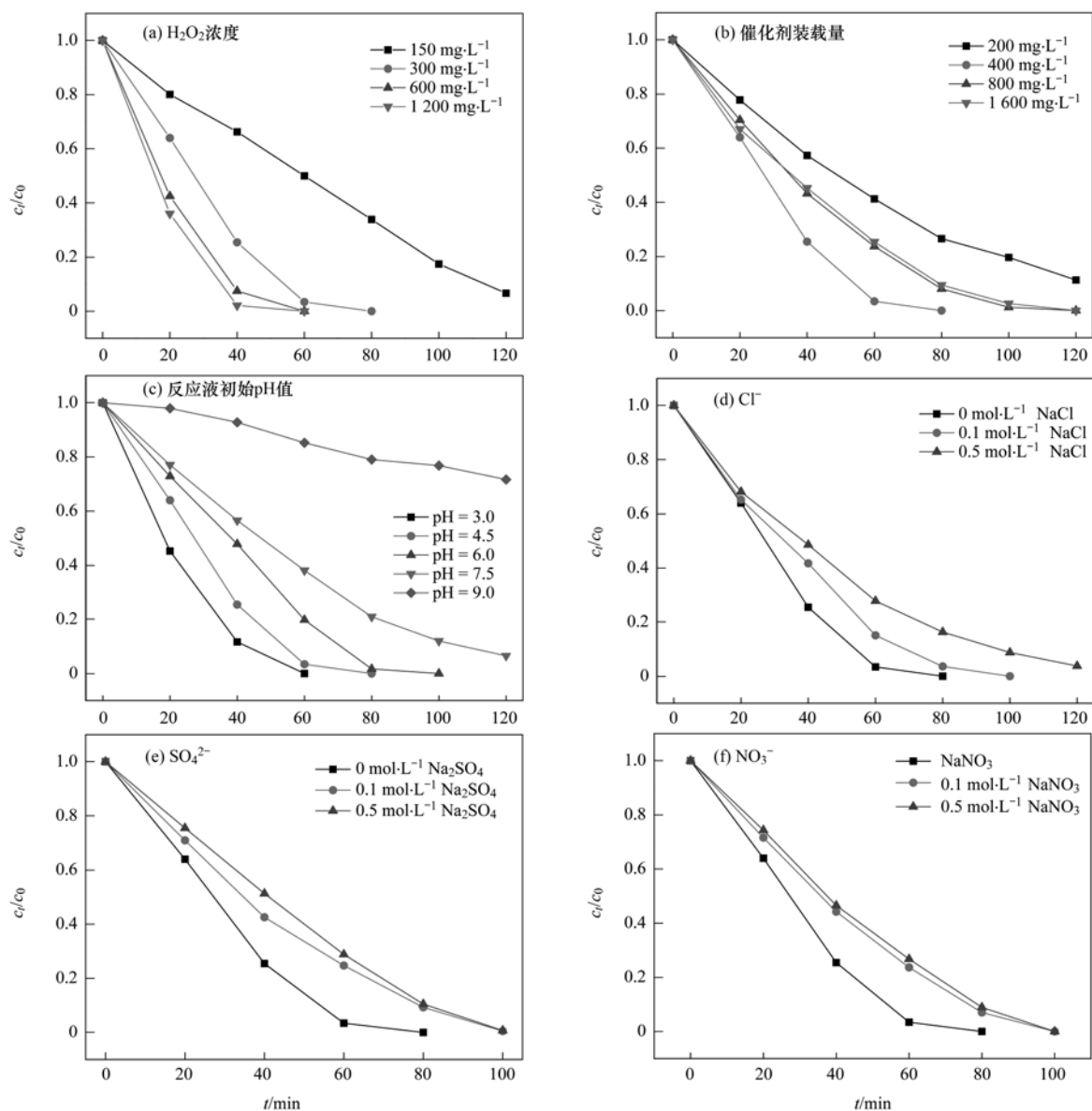


图3 测试条件对甲基橙降解的影响

Fig. 3 Effects of test conditions on the degradation of MO

pH 条件下,矿物表面及溶解在液相中的铁离子会生成 $Fe(OH)_3$ 或含水铁氧化物 ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$),而这些铁的化合物催化 H_2O_2 产生 $\cdot OH$ 的能力较弱^[27]. 生物法合成的施氏矿物能在更宽的 pH 范围(3 ~ 7.5)仍然保持较高的催化效率,而化学法合成矿物在 pH = 6.0 时催化性能急剧下降^[11],这可能是生物合成施氏矿物的 pH_{pzc} (5.4)^[9] 高于化学合成样品的 pH_{pzc} (3.05)^[11] 所致. 这将在生物合成施氏矿物的实际应用中大大降低使用成本.

无机离子常常存在于工业废水中,也会严重影响类芬顿反应的氧化效率^[11]. De Laat 等^[28] 发现在 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 氯离子和 33.33 $mmol \cdot L^{-1}$ 硫酸根离子存在下, $Fe(III)-H_2O_2$ 反应体系中莠去津氧化效率分别降

低了 45% 和 80% ~ 85%. 这主要由于氯离子和硫酸根离子和 H_2O_2 竞争与 $Fe(III)$ 形成复合物,从而导致 Fe^{2+} 和 $\cdot OH$ 生成速率下降及目标分子氧化降解效率的下降^[28]. 然而,本试验结果[图 3(d) ~ 3(f)]显示:与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 相比, Cl^- 对 MO 降解的抑制效应要明显一些;当 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度从 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 增加到 0.5 $mol \cdot L^{-1}$,虽然 MO 降解效率略有下降,但 100 min 后 MO 仍然 100% 降解完全. 这表明生物合成的施氏矿物能应用于高盐度(含 Cl^- 、 NO_3^- 或 SO_4^{2-})废水中有机污染物的氧化降解.

3 结论

A. f-LX5 菌在初始 pH 值 2.5 和 28℃ 条件下氧

化 FeSO_4 可成功制得施氏矿物,这种结晶度差的羟基硫酸铁矿物在光助类芬顿反应中显示了较好的催化性能,通过均相或异相·OH生成机制促进了甲基橙的氧化降解。在 $\text{pH}=7.5$ 近中性环境中及在较高盐(含 Cl^- 、 SO_4^{2-} 或 NO_3^-)浓度条件下,生物合成施氏矿物仍然能保持较高催化效率,能很好地克服均相芬顿反应应用 pH 范围窄的缺点。

参考文献:

- [1] Blgham J M, Schwertmann U, Carlson L, *et al.* A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of $\text{Fe}(\text{II})$ in acid mine waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, **54**(10): 2743-2758.
- [2] Bigham J M, Carlson L, Murad E. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from pyhäsalmi, Finland, and other localities [J]. *Mineralogical Magazine*, 1994, **58**: 641-648.
- [3] Schwertmann U, Bigham J M, Murad E. The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment [J]. *European Journal of Mineralogy*, 1995, **7**(3): 547-552.
- [4] Yu J Y, Heo B, Choi I K, *et al.* Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, **63**(19-20): 3407-3416.
- [5] Regenspurg S, Brand A, Peiffer S. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes I [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, **68**(6): 1185-1197.
- [6] Zhou P, Li Y, Shen Y X, *et al.* Facilitating role of biogenetic schwertmannite in the reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ by sulfide and its mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **237-238**: 194-198.
- [7] Jiang D J, Li Y, Wu Y, *et al.* Photocatalytic reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ by small molecular weight organic acids over schwertmannite [J]. *Chemosphere*, 2012, **89**(7): 832-837.
- [8] Yu C Y, Zhang J, Wu X L, *et al.* $\text{Cr}(\text{VI})$ removal by biogenic schwertmannite in continuous flow column [J]. *Geochemical Journal*, 2014, **48**(1): 1-7.
- [9] Liao Y H, Liang J R, Zhou L X. Adsorptive removal of $\text{As}(\text{III})$ by biogenic schwertmannite from simulated As-contaminated groundwater [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(3): 295-301.
- [10] Wu Y, Guo J, Jiang D J, *et al.* Heterogeneous photocatalytic degradation of methyl orange in schwertmannite/oxalate suspension under UV irradiation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19**(6): 2313-2320.
- [11] Wang W M, Song J, Han X. Schwertmannite as a new Fenton-like catalyst in the oxidation of phenol by H_2O_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **262**: 412-419.
- [12] 王鹤茹, 宋永伟, 徐峙辉, 等. 化学合成施氏矿物与 H_2O_2 共存体系下光化学处理垃圾渗滤液的研究 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(4): 1407-1413.
- [13] 李浙英, 梁剑茹, 柏双友, 等. 生物成因与化学成因施氏矿物的合成、表征及其对 $\text{As}(\text{III})$ 的吸附 [J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(3): 460-467.
- [14] 李浙英, 梁剑茹, 柏双友, 等. 生物与化学成因施氏矿物吸附去除水中 $\text{As}(\text{III})$ 效果的比较研究 [J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(5): 912-918.
- [15] 梁剑茹, 李浙英, 刘奋武, 等. 预处理后生物成因施氏矿物的矿物学特征及对 $\text{As}(\text{III})$ 吸附的影响 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(10): 3605-3612.
- [16] 刘奋武, 卜玉山, 田国举, 等. 温度与 pH 对生物合成施氏矿物在酸性环境中溶解行为及对 Cu^{2+} 吸附效果的影响 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(9): 2445-2451.
- [17] 柏双友, 梁剑茹, 周立祥. $\text{FeSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 Fe/K 摩尔比对生物成因羟基硫酸铁矿物质量的影响及环境意义 [J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(8): 1601-1607.
- [18] Guo J, Du Y Y, Lan Y Q, *et al.* Photodegradation mechanism and kinetics of methyl orange catalyzed by $\text{Fe}(\text{III})$ and citric acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(2-3): 2083-2088.
- [19] Liu X L, Wu F, Deng N S. Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(1): 296-299.
- [20] Yuan F, Hu C, Hu X X, *et al.* Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. *Water Research*, 2009, **43**(6): 1766-1774.
- [21] Du W P, Xu Y M, Wang Y S. Photoinduced degradation of Orange II on different iron (hydr)oxides in aqueous suspension: rate enhancement on addition of hydrogen peroxide, silver nitrate, and sodium fluoride [J]. *Langmuir*, 2008, **24**(1): 175-181.
- [22] Xu Z H, Liang J R, Zhou L X. Photo-Fenton-like degradation of azo dye methyl orange using synthetic ammonium and hydronium jarosite [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **546**: 112-118.
- [23] 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.
- [24] Kwan W P, Voelker B M. Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(7): 1467-1476.
- [25] Zhao Y P, Hu J Y. Photo-Fenton degradation of 17β -estradiol in presence of $\alpha\text{-FeOOH}$ and H_2O_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **78**(3-4): 250-258.
- [26] Rauf M A, Meetani M A, Hisaindee S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO_2 doped with selective transition metals [J]. *Desalination*, 2011, **276**(1-3): 13-27.
- [27] Kang Y W, Hwang K Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process [J]. *Water Research*, 2000, **34**(10): 2786-2790.
- [28] De Laat J, Truong Le G, Legube B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. *Chemosphere*, 2004, **55**(5): 715-723.

CONTENTS

Simulation and Influencing Factors of Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentrations in Chongqing	WU Jian-sheng, LIAO Xing, PENG Jian, <i>et al.</i> (759)
Correlation, Seasonal and Temporal Variation of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Beijing During 2012-2013	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (768)
Characteristics and Sources Apportionment of OC and EC in PM _{1.1} from Nanjing	JIANG Wen-juan, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (774)
Composition and Variation Characteristics of Atmospheric Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Taiyuan, China	ZHANG Gui-xiang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (780)
Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shouzhou City	LIU Feng-xian, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> (787)
Satellite Retrieval of a Heavy Pollution Process in January 2013 in China	XUE Wen-bo, WU Wei-ling, FU Fei, <i>et al.</i> (794)
Meteorological Mechanism for the Formation of a Serious Pollution Case in Beijing in the Background of Northerly Flow at Upper Levels	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, TANG Yi-xi, <i>et al.</i> (801)
Concentrations and Deposition Fluxes of Different Mercury Species in Precipitation in Jinyun Mountain, Chongqing	QIN Cai-qing, WANG Yong-min, PENG Yu-long, <i>et al.</i> (809)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Wuzhi Mountain (Wuzhishan) Background Station in Hainan	LEI Yu-tao, LIU Ming, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> (817)
Organic and Element Carbon in Foliar Smoke	CHEN Hui-yu, LIU Gang, XU Hui, <i>et al.</i> (824)
Analysis of Characteristics and Products of Chlorobenzene Degradation with Dielectric Barrier Discharge	JIANG Li-ying, CAO Shu-ling, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> (831)
Distribution, Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of Yangtze Estuary and Zhejiang Coastal Areas	MU Qing-lin, FANG Jie, SHAO Jun-bo, <i>et al.</i> (839)
Adsorption Characteristics of Typical PPCPs onto River Sediments and Its Influencing Factors	WANG Kai, LI Kan-zhu, ZHOU Yi-yuan, <i>et al.</i> (847)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediment in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (855)
Contamination Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Multimedum in Karst Underground River	LU Li, WANG Zhe, PEI Jian-guo (862)
Characteristics of Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter from Confluence of Rivers; Case Study of Qujiang River-Jialing River and Fujiang River-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, GAO Jie, <i>et al.</i> (869)
Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter (DOM) in Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Region	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (879)
Absorption and Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Rainwater and Sources Analysis in Summer and Winter Season	LIANG Jian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (888)
Composition of NOM in Raw Water of Danjiangkou Reservoir of South-to-North Water Diversion Project and Comparison of Efficacy of Enhanced Coagulation	CHENG Tuo, XU Bin, ZHU He-zhen, <i>et al.</i> (898)
Denitrification in Water of Daliao River Estuary in Summer and the Effect of Environmental Factors	YANG Li-biao, LEI Kun, MENG Wei (905)
Sources of Dissolved Organic Carbon and the Bioavailability of Dissolved Carbohydrates in the Tributaries of Lake Taihu	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, KONG Fan-xiang, <i>et al.</i> (914)
Canonical Correspondence Analysis of Summer Phytoplankton Community and Its Environmental Factors in Hanfeng Lake	WANG Yu-fei, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (922)
Temporal Variation of Trophic Status in Drawdown Area of Hanfeng Lake in the Storage Period of Three Gorges Reservoir in China	HUANG Qi, HE Bing-hui, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (928)
Spatial Distribution Pattern and Stock Estimation of Nutrients During Bloom Season in Lake Taihu	JIN Ying-wei, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (936)
Phytoplankton Community Structure and Eutrophication Risk Assessment of Beiji River	GOU Ting, MA Qian-li, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (946)
Synergistic Effect of Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combined Disturbance on Regeneration and Transformation of Internal Phosphorus	SHI Xiao-dan, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> (955)
Effect of Light and Temperature on Growth Kinetics of <i>Anabaena flosaquae</i> Under Phosphorus Limitation	YIN Zhi-kun, LI Zhe, WANG Sheng, <i>et al.</i> (963)
Purification of the Wastewater of Quartz Processing by Mineral-based Porous Granulation Material	WANG En-wen, LEI Shao-min, ZHANG Shi-chun, <i>et al.</i> (969)
Enhanced Reductive Decoloration of Methylene Blue by Polyacrylic Acid Modified Zero-valent Iron Nanoparticles	HE Jing, WANG Xiang-yu, WANG Pei, <i>et al.</i> (980)
Decolorization of Reactive Blue P-3R with Microsphere-supported Binuclear Manganese Complex as a Novel Heterogeneous CWPO Catalyst	SONG Min, ZHANG Lin-ping, ZHONG Yi, <i>et al.</i> (989)
Biosynthetic Schwertmannite as Catalyst in Fenton-like Reactions for Degradation of Methyl Orange	WANG Kuai-bing, FANG Di, XU Zhi-hui, <i>et al.</i> (995)
Enhanced Nitrogen and Phosphorus Removal of Wastewater by Using Sludge Anaerobic Fermentation Liquid as Carbon Source in a Pilot-scale System	LUO Zhe, ZHOU Guang-jie, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (1000)
Transformation Characteristics of Carbon, Nitrogen, Phosphorus and Sulfur During Thermal Hydrolysis Pretreatment of Sludge with High Solid Content	ZHUO Yang, HAN Yun, CHENG Yao, <i>et al.</i> (1006)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Control of Membrane Fouling in MBR and SMBR	GUO Xiao-ma, ZHAO Yan, WANG Kai-yan, <i>et al.</i> (1013)
Influence of Substrate COD on Methane Production in Single-chambered Microbial Electrolysis Cell	TENG Wen-kai, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (1021)
Ion Specificity During Ion Exchange Equilibrium in Natural Clinoptilolite	HE Yun-hua, LI Hang, LIU Xin-min, <i>et al.</i> (1027)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risks of Urban Soils in Kaifeng City, China	LI Yi-meng, MA Jian-hua, LIU De-xin, <i>et al.</i> (1037)
Effects of Different Cultivation Patterns on Soil Aggregates and Organic Carbon Fractions	QIU Xiao-lei, ZONG Liang-gang, LIU Yi-fan, <i>et al.</i> (1045)
Effects of Chinese Prickly Ash Orchard on Soil Organic Carbon Mineralization and Labile Organic Carbon in Karst Rocky Desertification Region of Guizhou Province	ZHANG Wen-juan, LIAO Hong-kai, LONG Jian, <i>et al.</i> (1053)
Rare Earth Elements Content in Farmland Soils and Crops of the Surrounding Copper Mining and Smelting Plant in Jiangxi Province and Evaluation of Its Ecological Risk	JIN Shu-lan, HUANG Yi-zong, WANG Fei, <i>et al.</i> (1060)
Combined Toxicity of Cadmium and S-metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i>	ZHANG Xiao-qiang, HU Xiao-na, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> (1069)
Effect of Degradation Succession Process on the Temperature Sensitivity of Ecosystem Respiration in Alpine <i>Potentilla fruticosa</i> Scrub Meadow	LI Dong, LUO Xu-peng, CAO Guang-min, <i>et al.</i> (1075)
Ecological Stoichiometric Characteristics in Leaf and Litter Under Different Vegetation Types of Zhifanggou Watershed on the Loess Plateau, China	LI Xin, ZENG Quan-chao, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1084)
Denitration Mechanism of Monoclinic-phase Nano Zirconium Oxide-based Catalysts	YE Fei, LIU Rong, GUAN Hao, <i>et al.</i> (1092)
Characterization of Phosphorus Forms in Different Organic Materials	DENG Jia, HU Meng-kun, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (1098)
Comparative Life Cycle Environmental Assessment Between Electric Taxi and Gasoline Taxi in Beijing	SHI Xiao-qing, SUN Zhao-xin, LI Xiao-nuo, <i>et al.</i> (1105)
Characteristics of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particles Emitted from Coal-Fired Power Plants	DUAN Lei, MA Zi-zhen, LI Zhen, <i>et al.</i> (1117)
Underlying Mechanisms of the Heavy Metal Tolerance of Mycorrhizal Fungi	CHEN Bao-dong, SUN Yu-qing, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (1123)
Research Progress on Microbial Properties of Nitrite-Dependent Anaerobic Methane-Oxidising Bacteria	SHEN Li-dong (1133)

《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)

2015年3月15日 第36卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 3 Mar. 15, 2015

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