

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,李奇峰,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O ₃ 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,黄焕芳 (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生态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 <i>Burkholderia</i> 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,莫测辉 (630)
基于新一代测序技术的A ² O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,王建军 (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,陶谢,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Fe ₃ O ₄ 微/纳米材料对十溴联苯的热催化降解	黄鑫辰,宗刚,刘烨煌,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N ₂ O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质重要性评价: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)	

自组装哑铃状 Fe_3O_4 微/纳米材料对十溴联苯的热催化降解

黄鑫辰^{1,2}, 宗刚^{1*}, 刘烨焯², 芦会杰², 李倩倩², 李宾克², 赵彦辉², 苏贵金²

(1. 西安工程大学环境与工程学院, 西安 710048; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 多溴联苯(PBBs)是一类新型持久性有机污染物,具有高毒性和生物累积性,对人类健康和生态环境具有潜在危害. 为探究 PBBs 的消减技术和降解机制,利用多元醇介导自组合法制备出了哑铃状形貌的 Fe_3O_4 前驱体,将前驱体在氮气氛围下焙烧制得哑铃状 Fe_3O_4 微/纳米材料,以十溴联苯(BB209)作为模型化合物进行热催化降解研究. 结果发现,哑铃状 Fe_3O_4 前驱体生长过程分为无定型粒子的快速成核和初级粒子间相互团聚结晶两个阶段;哑铃状 Fe_3O_4 对 BB209 表现出较高的降解活性,在 300℃ 下反应 30 min 时, Fe_3O_4 对 BB209 的降解率几乎已达到 100%;在哑铃状 Fe_3O_4 降解 BB209 的产物中检测到一系列的从九溴代联苯到一溴代联苯产物与联苯产物,表明在降解过程中存在加氢脱溴反应路径;在降解产物中鉴定出 3 种九溴联苯异构体 BB206、BB207、BB208,且 3 种异构体含量的大小顺序为:BB207 > BB208 > BB206,表明不同取代位上 Br 的活性相对大小为:间位 > 对位 > 邻位.

关键词: 自组装哑铃状 Fe_3O_4 ; 微/纳米材料; 热催化降解; 十溴联苯; 加氢脱溴

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)02-0765-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.02.048

Development of Self-assembled Dumbbell-like Fe_3O_4 Micro/nanomaterial for Application in Thermocatalytic Degradation of Polybrominated Biphenyls

HUANG Xin-chen^{1,2}, ZONG Gang^{1*}, LIU Ye-xuan², LU Hui-jie², LI Qian-qian², LI Bin-ke², ZHAO Yan-hui², SU Gui-jin²

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Polybrominated biphenyls (PBBs) are a group of new persistent organic pollutants, which have high toxicity and long-term bioaccumulation, and cause potential risks to human beings and aquatic ecosystem. Self-assembled dumbbell-like Fe_3O_4 was synthesized via ethylene-glycol mediated method to degrade PBBs, using BB209 as a model compound. The results showed that the growth process of dumbbell-like Fe_3O_4 precursor had two stages involving a fast nucleation of amorphous primary particles followed by a slow aggregation and crystallization of primary particles. Dumbbell-like Fe_3O_4 showed high activity for degradation of BB209 at the reaction time of 30 min with the degradation efficiency of nearly 100% at 300℃. A whole series of nonabromobiphenyl to monobromobiphenyl and biphenyls were detected as the degradation products of BB209 by dumbbell-like Fe_3O_4 , indicating the occurrence of successive hydrodebromination reaction. Furthermore, the amounts of three NoBB isomers followed the order of BB207 > BB208 > BB206, indicating that the reactivity of C—Br of BB209 was in order of meta- > para- > ortho-positions.

Key words: self-assembled dumbbell-like iron oxides; micro/nanomaterial; thermocatalytic degradation; BB209; hydrodebromination

多溴联苯(polybrominated biphenyls, PBBs)是一类新型持久性有机污染物(POPs),结构式如图 1 所示. 2009 年颁布的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》受控名单中新增了 9 种 POPs,作为溴系阻燃剂之一的多溴联苯被列入其中. PBBs 有 209 种同系物,用作阻燃剂的主要是六溴、八溴、九溴和十溴化合物^[1]. 很多国家对 PBBs 的使用进行了严格的控制,甚至完全禁止使用,但 PBBs 本身具有非常稳定的化学结构和高度的憎水性,苯环上的溴原子导致其难以被氧化降解^[2],因此仍在环境中大

量存在. Sjödin 等^[3]在对美国人体血清 PBBs 含量的研究中,发现年龄超过 56 岁以上人群的人体血清 PBBs 含量最高, PBBs 平均含量为 $2.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 在南非开普敦某河流采集的污水处理厂排放口、上游及下游水样中, BB153 在排放口、上游及下游水中总

收稿日期: 2015-07-29; 修订日期: 2015-09-30

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2015CB453103); 国家自然科学基金项目(21377147, 21177141, 21321004)

作者简介: 黄鑫辰(1988~),女,硕士,主要研究方向为 POPs 的新型纳米催化降解技术及机制, E-mail: candy_hxc@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: zonggang2008@163.com

体平均浓度^[4]分别为 4.85、0.25 和 1.56 ng·L⁻¹. 电子垃圾等废弃物的堆放、拆解与焚烧是 PBBs 的一类重要污染源. Benbow 等^[5]的研究报道了含废弃物的焚烧会导致 PBBs 的释放, Wang 等^[6]在城市固体废弃物焚烧飞灰中检测到了 5 种 PBBs 单体: BB-15、BB-52、BB-153、BB-180 和 BB-194. 牟义军等^[7]研究了我国某地电子废物处置场周边土壤中 10 种多溴联苯单体含量, 10 种 PBBs 含量平均值为 2.50×10^{-3} mg·kg⁻¹, 其中 BB209 在 10 种 PBBs 中所占比例最高. PBBs 在环境介质中大量存在, 已成为重大的安全隐患问题, 尽管关于 PBBs 在环境中的分布、迁移、生物体内的转化和毒理方面的研究已有很多报道^[8-10], 但对其进行消减以及反应机制的研究还很少, 因此开发针对 PBBs 的消减技术及其机制研究显得尤为迫切.

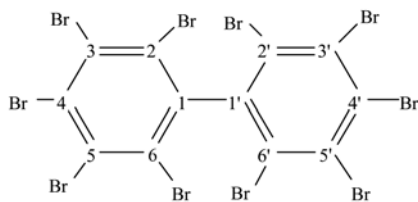


图 1 BB209 结构式

Fig. 1 Chemical structure of BB209

金属及其氧化物对氯代芳烃的降解, 凭其经济、安全、有效的特点, 近年来受到了广泛地关注^[11-15]. Fe₃O₄ 属于反向的尖晶石结构, 具有良好的导电性和强磁性^[16]. 微/纳米 Fe₃O₄ 不但具备了微/纳米材料比表面积大、反应活性高等优点还结合了较强的磁性特征可利于回收, 因此被广泛地应用于氯代有机物的催化降解中^[17]. 方国东等^[18]采用纳米 Fe₃O₄ 降解水溶液中的 2,4-二氯苯氧乙酸 (2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, 2,4-D), 结果表明纳米 Fe₃O₄ 对 2,4-D 的降解机制是还原脱氯. Jia 等^[17]利用多元醇介导自组装的方法成功制备出 3 种铁的花朵状三维纳米材料, 探究了对六氯苯的热催化降解活性, Fe₃O₄ 呈现出最快的降解速度, 其降解速率常数为 0.959 min⁻¹. Su 等^[19]研究了 300℃ 下 Fe₃O₄ 对八氯萘 (octachloronaphthalene, CN-75) 的降解活性和反应机制, 发现 Fe₃O₄ 对八氯萘的降解具有很高的催化活性, 且反应符合准一级动力学方程. 本课题组前期探究了利用 Fe₃O₄ 纳米材料对十氯联苯 (polychlorinated biphenyl, PCBs) 的降解^[20], 在降解温度为 300℃ 时, 反应 30 min, Fe₃O₄ 对十氯联苯的降解效率已达到 90% 以上. 另外, PBBs 的结构、

持久性、生物蓄积性以及毒性等与 PCBs 相似, 因此在此研究基础上本文利用多元醇介导自组装的方法制备出了哑铃状形貌的 Fe₃O₄, 对多溴联苯的模型污染物 BB209 进行降解, 探究其活性大小. 利用 GC-MS 对 BB209 的降解产物进行检测分析, 从而推测出 BB209 在 Fe₃O₄ 材料表面发生的降解机制.

1 材料与方法

1.1 材料的制备与表征

利用多元醇盐介导自组装的方法制备自组装 Fe₃O₄ 微/纳米材料. 将金属离子浓度为 25 mmol·L⁻¹ 的 Fe(NO₃)₃·9H₂O、0.498 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 加入到 60 mL 乙二醇 (EG) 中 (所有试剂均为分析纯). 搅拌, 油浴加热到 230℃. 液体颜色变色后冷凝回流 60 min. 待溶液冷却至室温, 将沉淀用无水乙醇离心洗涤四遍. 置于 80℃ 的烘箱中干燥 6 h, 即可得到 Fe₃O₄ 前驱体. 将 Fe₃O₄ 前驱体放入管式炉中, 以 60 mL·min⁻¹ 的速率通入氮气, 加热至 350℃, 恒温 3 h, 冷却至室温即可得到 Fe₃O₄.

样品的晶型、结构等利用荷兰 PANalytical X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪进行观察, 入射光源为 Cu Kα 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 20°~80°, 扫描速率 8(°)·min⁻¹. 催化剂样品表面的微观形貌使用日本日立公司的 SU-8020 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行表征, 加速电压为 5.0 kV. 利用 JEM-2100F 透射电子显微镜进行 HRTEM 观察, 工作电压为 200 kV. 热重差热分析采用 Q600 热重差热联合测定仪分析, 升温速率为 10℃·min⁻¹, 升温至 1000℃. 利用傅立叶红外光谱仪 (Varian 3100 FT-IR) 测定红外光谱图. 利用美国麦克公司 ASAP2020 型比表面测试仪进行样品比表面的测定.

1.2 降解实验

选取 BB209 作为目标污染物评价自组装 Fe₃O₄ 微/纳米材料的活性. BB209 购自德国 Dr Ehrenstorfer 公司 (Dr Ehrenstorfer GmbH), 正己烷和二氯甲烷购自美国 Tedia 公司 (Fairfield, USA).

将 0.2 mg BB209 分别与 20 mg Fe₃O₄ 混合, 置于一端封闭的玻璃管内, 用酒精喷灯将另一端封闭, 制成体积约为 1 mL 的样品管. 振荡后置于马弗炉内于不同温度 (200、250、300、350℃) 加热反应适当时间 (10、20、30 min). 以上所有实验均重复 3 次以确保实验结果的可靠性.

反应结束后, 将样品管用铝箔纸包裹严实, 用铁

锤敲碎后用正己烷和二氯甲烷混合溶液(1:1)进行萃取. 采用 6890/5973N GC-MS 对产物进行分析(DB-5MS 石英毛细管柱; 15 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.10 μm).

采用降解率作为衡量催化剂对 BB209 降解效果的主要指标.

降解率按照公式(1)计算:

$$\text{DgE} = (1 - R_{\text{BB209}}/I_{\text{BB209}}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, R_{BB209} 为反应后剩余 BB209 的量; I_{BB209} 为反应初始使用的 BB209 的量.

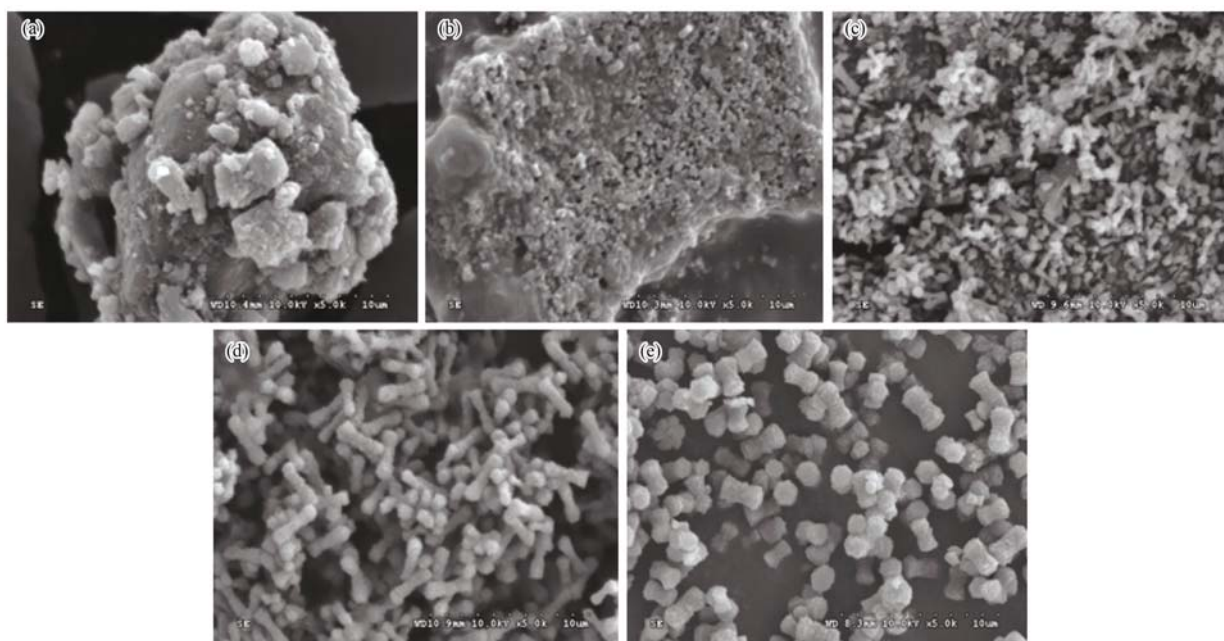
2 结果与讨论

2.1 Fe_3O_4 前驱体的形成过程

利用多元醇盐介导自组装的方法制备自组装 Fe_3O_4 前驱体. 为了了解 Fe_3O_4 前驱体的形成过程, 将形成沉淀的时间记为计时零点, 在不同的反应时间收集沉淀, 探究了前驱体形貌与时间的关系. 前

驱体随时间变化的 SEM 图片如图 2 所示. 前驱体在反应的初始阶段为无形貌的沉淀物; 反应进行到 15 min 时形成了纳米级小颗粒; 当反应进行到 30 min 时有少量哑铃状形貌前驱体形成, 但还存在其他未长成形的先驱体; 反应继续进行到 45 min 时即形成大量哑铃状前驱体; 哑铃状前驱体继续长大, 当反应进行到 60 min 时完全生成饱满的哑铃状前驱体. Zhong 等^[21] 制备的自组装花朵状三维铁氧化物纳米材料, 在生长过程中形成稳定形态的时间小于 45 min.

根据以上先驱体随时间变化的形成过程 SEM 表征结果, 选取反应时间为 60 min 的 Fe_3O_4 前驱体产物进行了 XRD 表征, 如图 3 所示, 在低角度处 10° 、 12° 、 18° 分别有明显的衍射峰, 表明在前驱体形成过程中生成了金属醇盐类物质^[22~24], 特别是在 10° 、 12° 表现出很强的衍射峰进一步说明在 EG 中发生了低聚反应^[25].



(a) 0 min; (b) 15 min; (c) 30 min; and (d) 45 min; (e) 60 min

图 2 先驱体随时间变化的形成过程

Fig. 2 SEM images of the as-prepared iron oxide precursors collected at different intervals since the precipitate occurred

图 4(a) 为哑铃状 Fe_3O_4 前驱体(反应时间为 60 min)的傅里叶变换红外光谱图, 表明前驱体在形成过程中可能发生的反应. 在 3302 cm^{-1} 处的伸缩振动的吸收峰是 $-\text{OH}$, 是水分子的羟基振动所产生^[26], 说明金属氧化物表面存在羟基和/或吸附水; 2929.4 cm^{-1} 和 2856.6 cm^{-1} 的伸缩振动峰是 CH_2 , 在 1071 cm^{-1} 处是 $-\text{CO}-$; 在 1372 cm^{-1} 和 890 cm^{-1} 的强吸收峰为 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{NH}$, 表明硝酸铁中的

NO_3^- 可能与 EG 发生反应, 这进一步验证了上述 XRD 的实验结果. 另外, 在 1665 cm^{-1} 检测到的伸缩振动峰为 $\text{C}=\text{O}$, 在 1297 cm^{-1} 的伸缩振动峰为 PVP 的 $\text{C}-\text{N}$ ^[27], 由于 PVP 具有五元环侧基, 存在较大的空间位阻, 因此在 Fe_3O_4 前驱体形成过程中有可能起到了有效的稳定分散的作用^[28].

根据以上先驱体随时间变化的 SEM、XRD 表征结果以及 FT-IR 的实验结果, 推测出前驱体的形

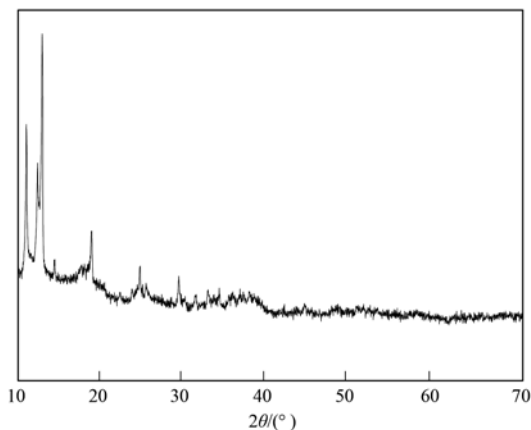
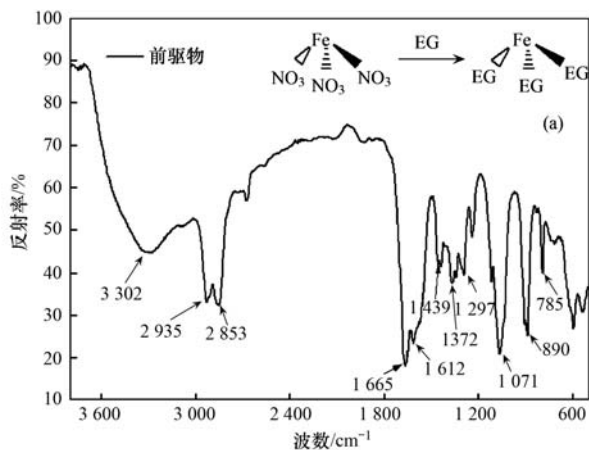
图3 Fe_3O_4 前驱体的XRD图

Fig. 3 XRD patterns of iron oxide precursors



(a) 傅里叶变换红外光谱; (b) 前驱体生长过程示意

图4 在反应过程中前驱体的傅里叶变换红外光谱和前驱体生长过程示意

Fig. 4 FT-IR spectra of precursor and reaction formula in the synthesis process and Schematic Illustration for the Growth Process of the precursor

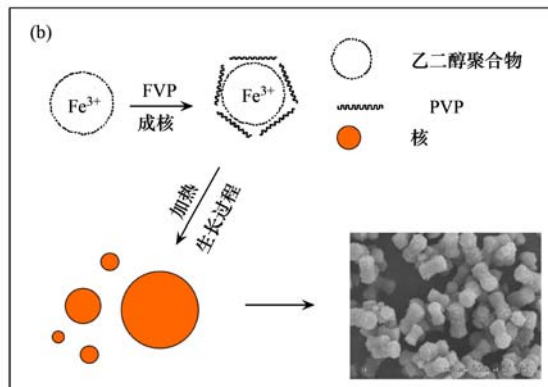
装微/纳米结构. Zhong 等^[33]制备出的三维花朵状二氧化铈微/纳米材料的生长过程也分为两个生长阶段.

2.2 Fe_3O_4 的表征

图5(a)为 Fe_3O_4 前驱体的HRSEM图片,表明哑铃状前驱体是由直径约为1 μm 、长约为2 μm 的片状结构堆积而成. 多层花状片层堆积形成单个片层结构,这些单个片层彼此连接最终形成哑铃状结构. 前驱体的TEM数据如图5(b)所示,表明前驱体的结构较为紧密. 图5(c)所示的EDX分析显示,哑铃状前驱体由碳、氧、铁这3种元素组成(硅元素来自于实验过程中负载样品的硅片).

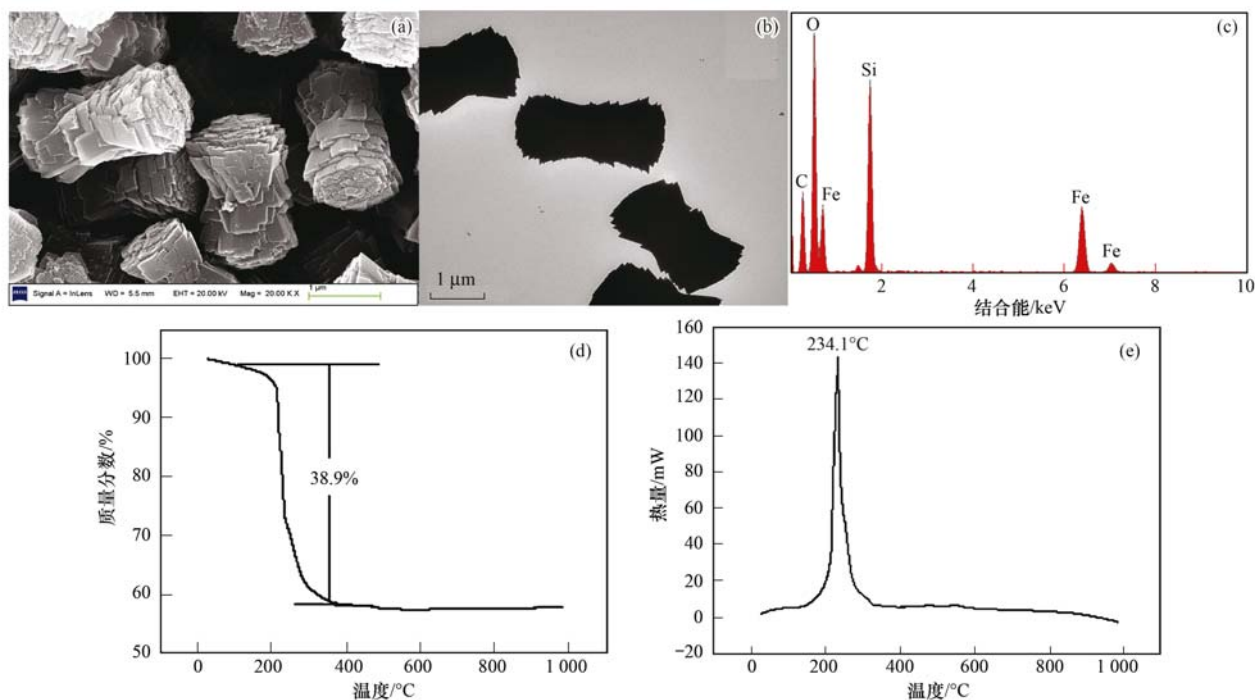
为考察 Fe_3O_4 前体物的热稳定性,从而确定 Fe_3O_4 最佳的焙烧温度,对哑铃状前驱体进行了热失重(TG)分析和差示扫描量热分析(DSC). 由图5(d)、5(e)可知,哑铃状前驱体在整个加热过程中出现的失重峰主要集中在234℃左右,第一个失重

成过程如图4(b)所示. 哑铃状前驱体的生长过程分为两个阶段,第一阶段为无定型粒子的快速成核过程;第二阶段为初级粒子相互团聚结晶过程^[29]. 在成核阶段,金属离子过度饱和以及成核过于快速,形成的是无定形的金属醇盐^[30]. 在PVP的作用下,随着配位过程的进行以及乙二醇与铁离子发生的醇解反应,核体逐渐长大形成规则球体,最终形成更为稳定的晶相^[31]. Spalla 等^[32]在二氧化铈粒子分散体系中添加PVP后,对形成盐类的稳定性进行了研究,发现添加PVP后形成了稳定的金属盐. 在核体生长阶段,由于温度较高,晶相生长迅速,形成了许多成核中心,阻止了单一的成核中心导致材料生长过大,使核体最终形成了具有特定结构的自组



峰主要是由材料间吸收水的挥发引起,第二个失重峰处于240℃与350℃之间,失重为38.9%,原因可能是由于样品的有机组分发生燃烧分解所致. 当温度达到350℃时,材料几乎已没有质量损失,说明前驱体在350℃时已完全分解. 差示扫描量热分析显示在234℃处出现的强放热峰是由于样品中有机组分发生燃烧放热所致,与样品的失重温度相符合.

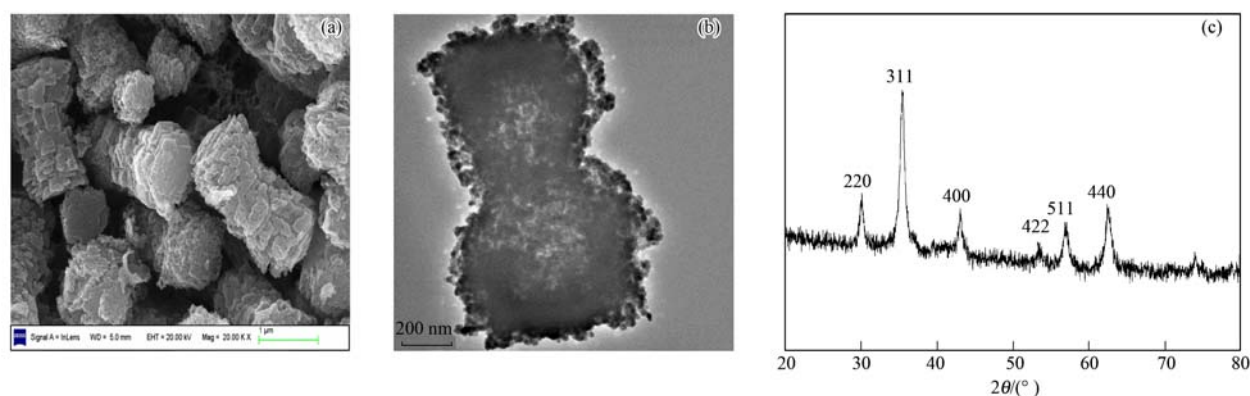
在适当的温度下热解醇盐可以得到相应的氧化物,由热分析结果可知对前驱体在350℃条件下焙烧是可行的. 将 Fe_3O_4 前驱体置于管式炉中,以60 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率通入氮气,加热至350℃,恒温3 h,冷却至室温得到 Fe_3O_4 . 焙烧后材料的形貌如图6(a)所示,焙烧后的材料仍是片层结构,表明焙烧并未改变其晶型的生长. 图6(b)显示了 Fe_3O_4 的TEM照片,焙烧后 Fe_3O_4 结构不再紧密,出现了较多孔隙,验证了 Fe_3O_4 中有机组分焙烧去除后,粒子间相互连



(a) HRSEM 图片; (b) TEM 图片; (c) EDX 元素分析; (d) 和 (e) TG-DSC 分析

图 5 哑铃状前驱体

Fig. 5 Dumbbell-like iron oxide precursors



(a) HRSEM 图片; (b) TEM 图片; (c) XRD 谱图

图 6 焙烧后 Fe_3O_4 的 HRSEM、TEM 和 XRD 谱图Fig. 6 HRSEM image, TEM image, and XRD patterns of Fe_3O_4 after calcination

接, 纳米微粒之间出现孔隙, 形成了哑铃状孔隙片层结构, 由此证明哑铃状 Fe_3O_4 是一种典型的微/纳米结构材料, 可兼具纳米结构和微米结构的特性和优势. 所制 Fe_3O_4 的 XRD 谱图如图 6(c) 所示, 结果表明 350℃ 焙烧后得到的材料为纯相的 Fe_3O_4 (JCPDS85-1436). Fe_3O_4 的比表面积为 $68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Jia 等^[17] 报道的市售 Fe_3O_4 粉末的比表面积为 $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Zhong 等^[21] 报道的自组装三维花朵状 Fe_3O_4 的比表面积为 $34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 与其相比哑铃状 Fe_3O_4 具有较高的比表面积.

2.3 自组装哑铃状 Fe_3O_4 降解 BB209

催化剂的活性通过对 BB209 的降解率来评价, 采用公式 (1) 计算, 首先考察了 300℃ 时 Fe_3O_4 对 BB209 在不同反应时间下的降解率, 实验结果如图 7(a) 所示, 随着反应时间的增长, 其降解率也随之提高. 反应时间为 30 min 时, BB209 的降解率已几乎达到 100%; 此外还考察了温度对 Fe_3O_4 降解 BB209 的影响, 当反应时间为 30 min 时, 不同反应温度下获得的降解率如图 7(b) 所示. 降解率随着反应温度的升高而逐步提高. 在 200 ~ 300℃ 之间降

解率的变化非常明显;当反应温度为 300℃ 时,降解率已几乎达到 100%。空白实验在不同温度和反应时间下,对 BB209 的降解率在 4%~12% 之间,与上述实验对比发现,添加催化剂能有效提高 BB209 的降解。与本文中哑铃状 Fe_3O_4 相比,刘琪等^[34]研究了 Raney Ni 催化 TeBB 加氢脱溴反应,发现反应时间为 2 h 时,在催化剂用量相同的条件下,Raney Ni 对 TeBB 脱溴降解率接近 100%。Chen 等^[35]合成了一系列 Mn-Ce-Co 复合金属氧化物用以降解 4,4'-二溴联苯,其中 $\text{Mn}_{0.1}\text{Ce}_1\text{Co}_{0.9}$ 复合氧化物在反应温度为 340℃ 时反应 30 min,降解率在 90% 左右。Hayashi 等^[36]的报道指出比表面积大的催化剂拥有较高的

反应活性。Wang 等^[37]发现异丙醇在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面会分解,这是由于这种材料的结构缺陷性,选择性脱氢作用的发生是由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的基本位点,且具有一定浓度的晶体中的空位,结果表明,高比表面积的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末拥有空位和其他不饱和的位点,这些位点可以吸附污染物并对其进行较快的降解。因此结合 2.2 节中哑铃状 Fe_3O_4 的孔隙片层结构以及比表面积的测定结果推测,哑铃状 Fe_3O_4 对 BB209 之所以具有较高的降解活性,是因为特殊的哑铃状孔隙片层结构使 Fe_3O_4 具有较大的比表面积,从而表面具有较多的活性位点和空位,可吸附更多的 BB209,进而对其降解。

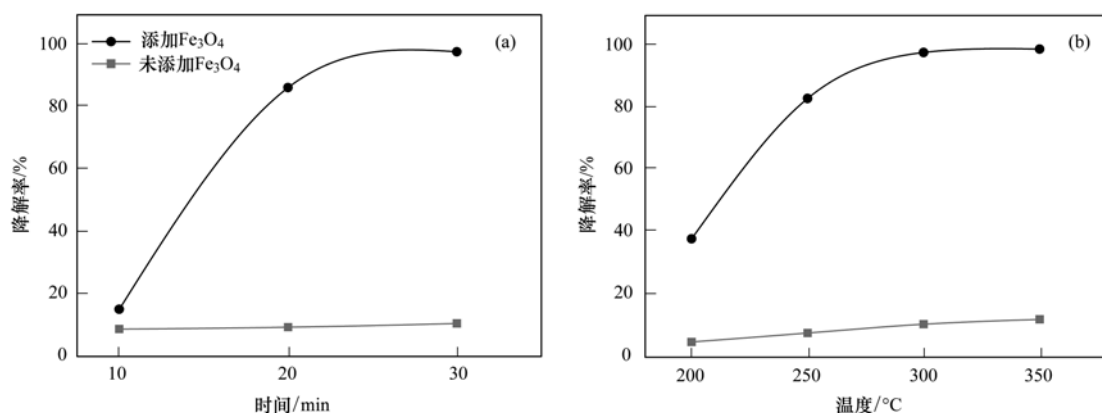


图 7 不同反应时间和不同反应温度下 Fe_3O_4 对 BB209 的降解率

Fig. 7 Degradation efficiency of BB209 by Fe_3O_4 with different reaction time and temperature

为了考察材料反应后的热稳定性能,本研究对反应后的材料进行了表征。图 8 为反应后材料的 TEM 图片,发现降解反应并没有改变材料的哑铃状形貌,说明自组装哑铃状 Fe_3O_4 微/纳米材料具有较好的热稳定性。

降解产物的 GC-MS 色谱图如图 9 所示。利用 GC-MS 检测到的产物主要包括九溴联苯 (NoBB)、八溴联苯 (OcBB)、七溴联苯 (HpBB)、六溴联苯 (HxBB)、五溴联苯 (PeBB)、四溴联苯 (TeBB)、三溴联苯 (TrBB)、二溴联苯 (DBB) 和一溴联苯 (MBB) 以及联苯 (BB),一系列多溴联苯类以及联苯产物的生成,证明 BB209 在 Fe_3O_4 材料表面发生了加氢脱溴降解反应。表 1 列出了不同反应时间条件下 Fe_3O_4 降解 BB209 的降解产物的量,随着反应时间的延长,九溴联苯 (NoBB) 和八溴联苯 (CoBB) 产物的量逐渐减少;但是从三溴联苯 (TrBB) 到七溴联苯 (HpBB) 产物的量随反应时间的延长呈现先增加后减小的趋势。以上结果进一步验证了 BB209 在 Fe_3O_4 材料表面发生了逐级加氢脱溴降解反应。

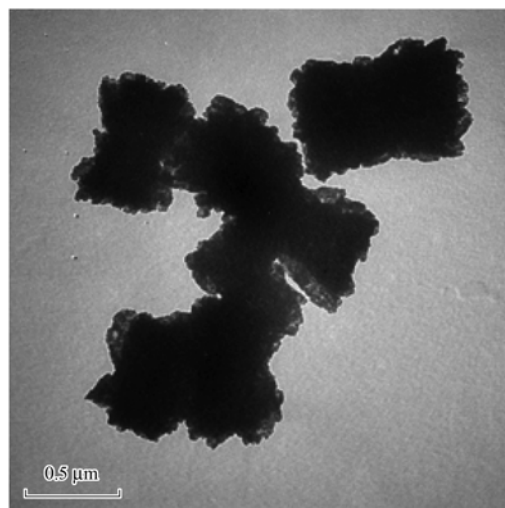


图 8 300℃ 条件下与 BB209 反应 30 min 后 Fe_3O_4 的 TEM 图

Fig. 8 TEM image of Fe_3O_4 after reaction with BB209 at 300℃ for 30 min

刘莎等^[38]在利用市售的 MgO 降解 PCBs 的研究中,发现在降解过程中发生了加氢脱氯路径,检测到了两种九氯联苯 (NoCB) 单体:CB207、CB208;五氯苯

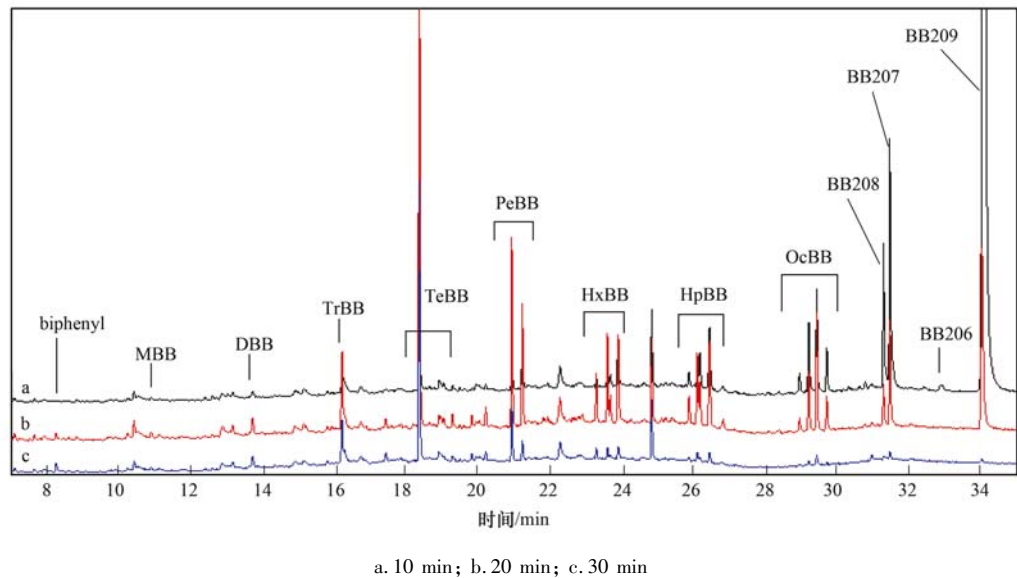


图 9 300℃不同反应时间条件下Fe₃O₄降解 BB209 的降解产物 GC-MS 色谱图

Fig. 9 GC-MS chromatogram showing the degradation products following decomposition of BB209 with Fe₃O₄ nanomaterials at 300℃ for various reaction time

(PeCB); 3 种四氯苯(TeCB)单体:1,2,3,5-TeCB、1,2,4,5-TeCB、1,2,3,4-TeCB. Murena 等^[39]研究了 Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ 在降解 PCBs 过程中可能发生的反应路径,发现在此反应体系中存在逐级加氢脱氯反应. Yamada 等^[40]在光解 HCB 的研究中也发现了相似的加氢脱氯反应路径.

表 1 不同反应时间Fe₃O₄降解 BB209 生成的降解产物的量¹⁾/nmol

Table1 Hydrodechlorination products of BB209 by Fe₃O₄ with various reaction time/nmol

项目	10 min	20 min	30 min
MBB	0.14	0.23	ND
DBB	0.30	0.66	0.05
TrBB	1.34	2.11	0.20
TeBB	3.58	10.57	1.10
PeBB	2.41	6.55	0.40
HxBB	3.14	5.74	0.10
HpBB	5.17	7.04	4.90
OcBB	13.24	11.87	0.80
NoBB	23.80	6.60	0.40
BB209	171.30	27.00	0.10

1) ND 表示未检出

由前面的分析结果可知, BB209 在 Fe₃O₄ 材料表面发生了逐级加氢脱溴降解反应,生成了一系列加氢脱溴降解产物. PBBs 理论上有 209 种同系物,其结构和性质非常相似^[41],由于缺少外标,难以对所产生的所有低溴代产物的具体的取代位置进行确定. 目前本研究中只确定了 3 种 NoBB 产物,包括 BB206、BB207、BB208 这 3 种单体,不同反应时间

条件下,3 种单体的生成量如图 10 所示,3 种单体的量的大小顺序为: BB207 > BB208 > BB206,表明 BB209 在 Fe₃O₄ 材料表面降解时,不同取代位上 Br 的活性相对大小为: 间位 > 对位 > 邻位. Huang 等^[20]研究发现 CB209 在 Fe₃O₄ 材料表面降解时,生成的 3 种九氯联苯单体量呈现相同的大小关系: CB207 > CB208 > CB206,这是由 C—Cl 解离能的大小以及分子轨道能量差的大小共同决定的. Wu 等^[42]研究发现一氯苯在降解过程中具有同样的脱氯顺序,可能是由于空间位阻效应所致^[19]. Lin 等^[43]发现利用 Co₃O₄ 降解 1,2,4-

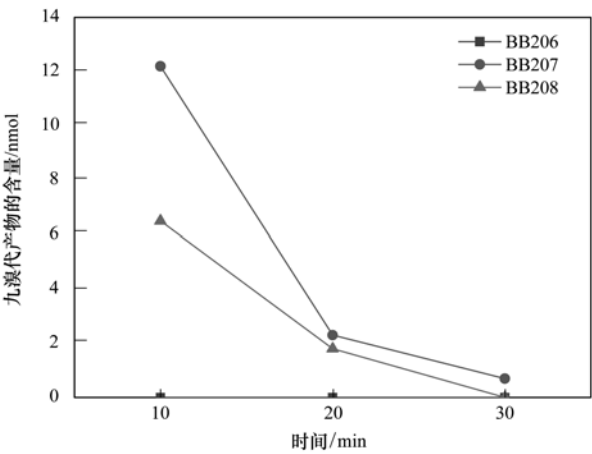


图 10 在不同反应时间时降解产物 BB206、BB207 和 BB208 的生成量

Fig. 10 Amount of the detected BB206, BB207 and BB208 at different reaction time

TrCB 产生了相似的加氢脱氯路径. 因此推测 BB209 脱去溴原子的难易程度可能与 C—Br 解离能的大小、分子轨道能量差的大小及空间位阻效应都有一定关系. 除了低取代的溴联苯产物, 还检测到部分的完全脱溴的 BB 产物. 刘琪等^[34]利用 Raney Ni 催化降解 TeBB 过程中, TeBB 完全脱溴, 生成产物为联苯.

根据前面的分析结果可知, BB209 在 Fe_3O_4 材料表面发生了逐级加氢脱溴反应, 并确定出其中 NoBB 的 3 种单体 BB206、BB207、BB208 的相对含量, 主要的加氢脱氯路径可以通过每一级最主要的脱氯产物的确定来推测^[40]. 因此 BB209 在 Fe_3O_4 中的主要加氢脱溴路径为 $\text{BB209} \rightarrow \text{BB207} \rightarrow \text{OcBB} \rightarrow \dots \rightarrow \text{MBB} \rightarrow \text{BB}$, 如图 11 所示.

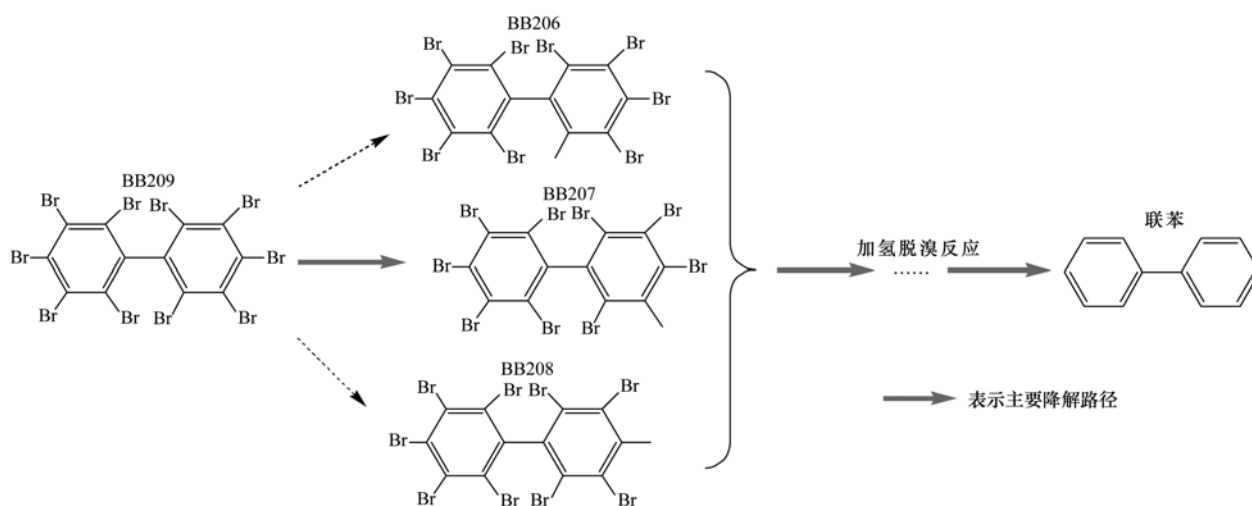


图 11 Fe_3O_4 降解 BB209 的加氢脱溴反应途径

Fig. 11 Hydrodehalogenation pathways proposed for BB209 degradation by Fe_3O_4

3 结论

(1) 利用多元醇介导法制备出哑铃状形貌的 Fe_3O_4 微/纳米材料的前驱体. 通过 SEM、XRD、FT-IR 等手段对前驱体形成过程的研究表明: 随着反应时间的增加, 前驱体的生长过程经历不规则形貌, 最终逐渐形成规则形貌. 在前驱体形成过程中生成了金属醇盐类物质. 哑铃状的 Fe_3O_4 微/纳米材料的前驱体生长分为两个阶段, 第一阶段为无定型粒子的快速成核过程; 第二阶段为初级粒子相互团聚结晶过程.

(2) 利用 TG-DSC 手段确定出前驱体的最佳焙烧温度为 350°C , 在氮气气氛下焙烧 3 h 时制得 Fe_3O_4 微/纳米材料.

(3) 将 Fe_3O_4 微/纳米材料用于对 BB209 进行降解. 反应时间为 30 min 时, 300°C 条件下 Fe_3O_4 微/纳米材料对 BB209 的降解率几乎达到 100%, 且具有较好的热稳定性. 对 BB209 展现出较高的降解活性, 其原因可能是由于特殊的哑铃状孔隙片层结构使其具有较大的比表面积, 从而表面具有较多活性位点和空位使其降解.

(4) 利用 GC-MS 检测到的哑铃状 Fe_3O_4 微/纳米

材料对 BB209 的降解产物为 NoBB 到 MBB 和联苯, 说明对 BB209 在 Fe_3O_4 微/纳米材料表面存在逐级的加氢脱溴路径. 此外, 在降解产物中确定出 3 种 NoBB 单体 BB206、BB207、BB208, 且 3 种单体含量的大小顺序为: $\text{BB207} > \text{BB208} > \text{BB206}$, 表明 BB209 间位上的溴活性最高, 最容易脱去, 而邻位上的溴最难脱除. BB209 在 Fe_3O_4 中的主要加氢脱溴路径为 $\text{BB209} \rightarrow \text{BB207} \rightarrow \text{OcBB} \rightarrow \dots \rightarrow \text{MBB} \rightarrow \text{BB}$.

参考文献:

- [1] 马玉. 近海沉积物和食品中多溴联苯醚与多溴联苯的 GC-NCL/MS 分析方法研究与应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2007. 6-7.
- [2] 刘春林, 姜朝武, 邵颖, 等. TiO_2 光催化降解十溴联苯的动力学及机理研究[J]. 武汉大学学报(理学版), 2012, 58(4): 297-301.
- [3] Sjödin A, Wong L Y, Jones R S, et al. Serum concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated biphenyl (PBB) in the United States population: 2003-2004 [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(4): 1377-1384.
- [4] Daso A P, Fatoki O S, Odendaal J P, et al. Occurrence of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and 2, 2', 4, 4', 5, 5'-hexabromobiphenyl (BB-153) in water samples from the Diep River, Cape Town, South Africa [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(8): 5168-5176.

- [5] Benbow A W, Cullis C F. The formation of toxic products during the combustion of halogen-containing polymers [J]. European Polymer Journal, 1975, **11**(10): 723-727.
- [6] Wang M S, Chen S J, Lai Y C, *et al.* Characterization of persistent organic pollutants in ash collected from different facilities of a municipal solid waste incinerator [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2010, **10**(4): 391-402.
- [7] 牟义军, 周纯, 陈涛, 等. 典型电子废物集中处置场地及其周边土壤中多溴联苯的污染特征 [J]. 生态与农村环境学报, 2012, **28**(5): 550-553.
- [8] Wei B, Li S H, Lee H K, *et al.* Complete debromination of polybrominated benzenes at room temperature catalyzed by palladium metallocenyl diphosphine complexes [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997, **126**(2-3): L83-L88.
- [9] Wang Y M, Li A, Liu H X, *et al.* Development of quantitative structure gas chromatographic relative retention time models on seven stationary phases for 209 polybrominated diphenyl ether congeners [J]. Journal of Chromatography A, 2006, **1103**(2): 314-328.
- [10] Stapleton H M, Alaei M, Letcher R J, *et al.* Debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(1): 112-119.
- [11] Jia M K, Su G J, Zheng M H, *et al.* Synthesis of a magnetic micro/nano Fe_xO_y - CeO_2 composite and its application for degradation of hexachlorobenzene [J]. Science China Chemistry, 2010, **53**(6): 1266-1272.
- [12] Zacheis G A, Gray K A, Kamat P V. Radiation induced catalytic dechlorination of hexachlorobenzene on oxide surfaces [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, **105**(20): 4715-4720.
- [13] Zhang L F, Zheng M H, Zhang B, *et al.* Decomposition of hexachlorobenzene over Al_2O_3 supported metal oxide catalysts [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, **20**(12): 1523-1526.
- [14] Zhang L F, Zheng M H, Liu W B, *et al.* A method for decomposition of hexachlorobenzene by γ -alumina [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **150**(3): 831-834.
- [15] Lichtenberger J, Amiridis M D. Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2004, **223**(2): 296-308.
- [16] Zhang L, He R, Gu H C. Synthesis and kinetic shape and size evolution of magnetite nanoparticles [J]. Material Research Bulletin, 2006, **41**(2): 260-267.
- [17] Jia M K, Su G J, Zheng M H, *et al.* Development of self-assembled 3D Fe_xO_y micro/nano materials for application in hexachlorobenzene degradation [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, **11**(3): 2100-2106.
- [18] 方国东, 司友斌. 纳米四氧化三铁对 2, 4-D 的脱氯降解 [J]. 环境科学, 2010, **31**(6): 1499-1505.
- [19] Su G J, Lu H J, Zhang L X, *et al.* Thermal degradation of octachloronaphthalene over as-prepared Fe_3O_4 micro/nanomaterial and its hypothesized mechanism [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(12): 6899-6908.
- [20] Huang L Y, Su G J, Zhang A Q, *et al.* Degradation of polychlorinated biphenyls using mesoporous iron-based spinels [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **261**: 451-462.
- [21] Zhong L S, Hu J S, Liang H P, *et al.* Self-assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment [J]. Advanced Materials, 2006, **18**(18): 2426-2431.
- [22] Chakroune N, Viau G, Ammar S, *et al.* Synthesis, characterization and magnetic properties of disk-shaped particles of a cobalt alkoxide: $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$ [J]. New Journal of Chemistry, 2005, **29**(2): 355-361.
- [23] Jiang X C, Wang Y L, Herricks T, *et al.* Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires [J]. Journal of Materials Chemistry, 2004, **14**(4): 695-703.
- [24] Su G J, Liu Y X, Huang L Y, *et al.* Synthesis of hierarchical Mg-doped Fe_3O_4 micro/nano materials for the decomposition of hexachlorobenzene [J]. Chemosphere, 2014, **99**: 216-223.
- [25] Wang Y L, Jiang X C, Xia Y N. A solution-phase, precursor route to polycrystalline SnO_2 nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, **125**(52): 16176-16177.
- [26] Goodman A L, Bernard E T, Grassian V H. Spectroscopic study of nitric acid and water adsorption on oxide particles: Enhanced nitric acid uptake kinetics in the presence of adsorbed water [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, **105**(26): 6443-6457.
- [27] Li B J, Li Y Y, Zhao Y B, *et al.* Shape-controlled synthesis of Cu_2O nano/microcrystals and their antibacterial activity [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013, **74**(12): 1842-1847.
- [28] 段明, 刘长坤, 付秀峰. 分散聚合法制备聚丙烯酰胺水分散体 [J]. 石油化工, 2007, **36**(10): 1006-1011.
- [29] Politi Y, Arad T, Klein E, *et al.* Sea urchin spine calcite forms via a transient amorphous calcium carbonate phase [J]. Science, 2004, **306**(5699): 1161-1164.
- [30] Cölfen H, Mann S. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures [J]. Angewandte Chemie/International Edition, 2003, **42**(21): 2350-2365.
- [31] Cao A M, Hu J S, Liang H P, *et al.* Hierarchically structured cobalt oxide (Co_3O_4): the morphology control and its potential in sensors [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, **110**(32): 15858-15863.
- [32] Spalla O, Nabavi M, Minter J, *et al.* Osmotic compression of mixtures of polymers and particles [J]. Colloid and Polymer Science, 1996, **274**(6): 555-567.
- [33] Zhong L S, Hu J S, Cao A M, *et al.* 3D flowerlike ceria micro/nanocomposite structure and its application for water treatment and CO removal [J]. Chemistry of Materials, 2007, **19**(7): 1648-1655.

- [34] 刘琪, 周世伟, 马宣宣, 等. Raney Ni 催化 4-溴联苯加氢降解研究[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(6): 1193-1198.
- [35] Chen J Y, Xu T J, Ding J Y, *et al.* Mn-Ce-Co complex oxide nanoparticles: Hydrothermal synthesis and their catalytic subcritical oxidation of 4, 4'-Dibromobiphenyl [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **235-236**: 85-91.
- [36] Hayashi E, Iwamatsu E, Biswas M E, *et al.* Characterization of high surface area smectite supported cobalt oxides catalysts for hydrodesulfurization by means of TPR, TPS and ESR [J]. Applied Catalysis A: General, 1999, **179**(1-2): 203-216.
- [37] Wang J A, Bokhimi X, Novaro O, *et al.* Effects of structural defects and acid-basic properties on the activity and selectivity of isopropanol decomposition on nanocrystallite sol-gel alumina catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, **137**(1-3): 239-252.
- [38] 刘莎, 石瑞芳, 黄学敏, 等. 金属氧化物对十氯联苯的降解研究[J]. 中国科学: 化学, 2014, **44**(10): 1665-1674.
- [39] Murena F, Schioppa E. Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCBs) [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, **27**(4): 257-267.
- [40] Yamada S, Naito Y, Takada M, *et al.* Photodegradation of hexachlorobenzene and theoretical prediction of its degradation pathways using quantum chemical calculation[J]. Chemosphere, 2008, **70**(4): 731-736.
- [41] 刘国瑞, 李丽, 孙素芳, 等. 多溴联苯的污染来源、分析方法和环境污染特征[J]. 化学进展, 2014, **26**(8): 1434-1444.
- [42] Wu W H, Xu J, Ohnishi R. Complete hydrodechlorination of chlorobenzene and its derivatives over supported nickel catalysts under liquid phase conditions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, **60**(1-2): 129-137.
- [43] Lin S J, Su G J, Zheng M H, *et al.* The degradation of 1, 2, 4-trichlorobenzene using synthesized Co_3O_4 and the hypothesized mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **192**(3): 1697-1704.

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 Qinghai 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