

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第3期

Vol.39 No.3

**2018**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

长三角典型站点冬季大气 PM<sub>2.5</sub> 中 OC、EC 污染特征 ..... 康晖, 朱彬, 王红磊, 施双双 (961)

南京北郊能见度变化中二次无机盐消光的重要作用 ..... 于超, 于兴娜, 赵天良, 张蕾, 马国煦, 王咏薇 (972)

常州夏冬季 PM<sub>2.5</sub> 中无机组分昼夜变化特征与来源解析 ..... 刘佳澍, 顾远, 马帅帅, 苏亚兰, 叶招莲 (980)

天津市春季道路降尘 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中的元素特征 ..... 王士宝, 姬亚芹, 李树立, 张伟, 张蕾 (990)

北京、新乡夏季大气颗粒物中重金属的粒径分布及人体健康风险评价 ..... 张鑫, 赵小曼, 孟雪洁, 王小颖, 杨帅, 许骁鹏, 王书亭, 谷超, 王梦蕾, 任浩, 张子洋, 闫广轩, 曹治国, 王跃思 (997)

山西省武乡县城大气 PM<sub>2.5</sub> 痕量重金属的生态和健康风险分析 ..... 郭墨霞, 耿红, 张晋宏, 周欢, 彭妍, 翟帅莹, 李金磊, 陈雨杉 (1004)

隧道中机动车排放颗粒物及无机元素特征 ..... 李凤华, 张衍杰, 张静, 袁远, 吴琳, 毛洪钧 (1014)

河南省 2013 年大气氨排放清单建立及分布特征 ..... 王琛, 尹沙沙, 于世杰, 卫军华, 谷幸珂, 官密秘, 张瑞芹 (1023)

城市道路行道树池裸地扬尘排放特征 ..... 李贝贝, 秦建平, 祁丽荣, 杨涛, 曲松, 石爱军, 黄玉虎 (1031)

DOC 和 CDPF 对柴油公交车颗粒物组分影响 ..... 楼狄明, 耿小雨, 宋博, 谭丕强, 胡志远, 刘继跃 (1040)

南水北调中线工程总干渠河南段原水中消毒副产物前体物变化规律 ..... 黄飘逸, 徐斌, 郭东良 (1046)

广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险 ..... 樊静静, 王赛, 唐金鹏, 戴玉女, 王林, 龙胜兴, 何文祥, 刘帅磊, 王佳希, 杨扬 (1053)

西藏拉萨河流域河水主要离子化学特征及来源 ..... 张清华, 孙平安, 何师意, 文化, 刘明隆, 于爽 (1065)

太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程 ..... 李艳利, 杨梓睿, 尹希杰, 孙伟 (1076)

海南岛北部海湾沉积物重金属来源、分布主控因素及生态风险评价 ..... 曾维特, 杨永鹏, 张东强, 刘兵, 张航飞, 吴多誉, 王晓林 (1085)

天津农田重金属污染特征分析及降雨沥浸影响 ..... 许萌萌, 刘爱凤, 师荣光, 蓝靖, 田永, 赵宗山 (1095)

太湖出入湖河道与湖体水质季节差异分析 ..... 查慧铭, 朱梦圆, 朱广伟, 杨周生, 许海, 沈睿杰, 钟春妮 (1102)

春季敏感时期三峡水库典型支流沉积物-水界面氮释放特性 ..... 李欣, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 苏青青, 吕林鹏, 王雄, 黄亚男, 吴庆 (1113)

不同湖泊入湖河流沉积物可转化态氮的空间分布及其影响因素 ..... 周睿, 袁旭音, Marip Ja Bawk, 于辉辉, 章琪, 唐豆豆 (1122)

水文气象因素对东南山区水库硅藻异常增殖的影响 ..... 孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽 (1129)

深水型水库热分层诱导水质及真菌种群结构垂向演替 ..... 商潘路, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 康鹏亮, 王跃, 钊珍芳, 刘彤彤 (1141)

太湖竺山湾春季浮游细菌群落结构及影响因素 ..... 薛银刚, 刘菲, 孙萌, 江晓栋, 耿金菊, 滕加泉, 谢文理, 张皓, 陈心一 (1151)

分层型水源水库沉积物需氧量特性 ..... 苏露, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 文刚, 李扬, 陈家炜, 王晓江 (1159)

污水氮浓度和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 比对粉绿狐尾藻去氮能力和植物体氮组分的影响 ..... 马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭启玲, 孙学成, 吴金水 (1167)

水体氮营养负荷对苦草净化能力和光合荧光特性的影响 ..... 周裔文, 许晓光, 韩睿明, 周晓红, 冯德友, 李致春, 王国祥 (1180)

化学预氧化耦合生物锰氧化对水中有机物的去除 ..... 菅之舆, 常洋洋, 王立新, 梁金松, 柏耀辉 (1188)

铜铁氧体法处理模拟染料废水 ..... 韩志勇, 韩昆, 郝昊天, 于建伟, 石宝友, 庄媛, 孔岩 (1195)

草酸根对 α-FeOOH 多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验 ..... 苗笑增, 戴慧旺, 陈建新, 蒋柏泉, 龚烟 (1202)

生物基纳米 HZO 杂化材料的研制及其除磷特性 ..... 邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 梁晨, 宋明霞, 许正文, 管益东 (1212)

铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性 ..... 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 史良干, 张潇 (1220)

PAAm/HACC 半互穿网络水凝胶的制备及其对水中腐殖酸的吸附性能 ..... 刘泽瑛, 周少奇, 马福臻 (1233)

二氧化钛对地下水中砷硅的吸附及再生回用 ..... 马文静, 阎莉, 张建锋 (1241)

一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制 ..... 李文江, 于莉芳, 苗瑞, 马百文 (1248)

中国城镇污水处理厂温室气体排放时空分布特征 ..... 闫旭, 邱德志, 郭东丽, 齐星昊, 郑仕侃, 程轲, 孙剑辉, 刘建伟 (1256)

硝化耦合 CANON 的铁锰生物净化工艺启动与运行 ..... 李冬, 曹瑞华, 杨航, 王艳菊, 吕赛赛, 张杰 (1264)

纤维载体的生物膜 CANON 反应器的启动特性 ..... 顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 黄勇, 尤星怡, 金润, 张文静, 董石语 (1272)

DO/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 实现短程硝化过程中生物膜特性 ..... 赵青, 卞伟, 李军, 王文啸, 孙艺齐, 梁东博, 张舒燕 (1278)

AUSB 中置曝气对 CANON 颗粒污泥工艺的影响 ..... 成朔, 李冬, 张杰, 李帅, 曹瑞华, 吕赛赛 (1286)

有机碳源对启动及运行 CANON 颗粒污泥工艺的影响 ..... 李冬, 王艳菊, 吕育锋, 曹瑞华, 李帅, 张杰 (1294)

中试一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化反应器的启动与区域特性 ..... 周正, 王凡, 林兴, 董石语, 朱强, 李祥, 黄勇 (1301)

硝化液回流比对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷效能的影响 ..... 吕亮, 尤雯, 张敏, 吴鹏, 沈耀良 (1309)

磁性纳米铁对厌氧颗粒污泥特性及其微生物群落的影响 ..... 宿程远, 郑鹏, 卢宇翔, 袁秋红, 赵力剑, 廖黎明, 黄智 (1316)

好氧颗粒污泥系统中溶解性微生物代谢产物的特征及主要组分 ..... 杨丹, 刘东方, 杜丽琼, 黄文力 (1325)

环丙沙星对膜生物反应器中微生物群落及抗性基因的影响 ..... 戴琦, 刘锐, 梁玉婷, 舒小铭, 徐灿灿, 陈吕军 (1333)

CEM-UF 组合膜-硝化/反硝化系统处理低 C/N 废水及种群结构分析 ..... 邢金良, 张岩, 陈昌明, 张博康, 郭威, 马翔山 (1342)

磷对混养反硝化污泥活性和微生物群落结构的影响 ..... 王佩琦, 周伟丽, 何圣兵, 黄荣振 (1350)

甲烷厌氧氧化协同硝酸盐还原菌群驯化及其群落特征 ..... 薛松, 张梦竹, 李琳, 刘俊新 (1357)

城市尾水排海过程中微生物及主要致病菌扩散规律 ..... 徐爱玲, 牛成洁, 宋志文, 郎秀璐, 郭明月 (1365)

氧四环素的微生物燃料电池处理及微生物群落 ..... 严伟富, 肖勇, 王淑华, 丁蕊, 赵峰 (1379)

近 30 年余干县耕地土壤碳氮比时空变异特征及其影响因素 ..... 江叶枫, 钟珊, 李婕, 王澜珂, 郭熙 (1386)

中宁枸杞土壤碳组分分布特征及其空间异质性 ..... 王幼奇, 赵云鹏, 白一茹, 张兴 (1396)

滨海滩涂围垦区不同围垦年限土壤酶活性变化及其与理化性质关系 ..... 解雪峰, 濮励珊, 王琪琪, 朱明, 王小涵 (1404)

青藏高原中东部表层土壤中多环芳烃的分布特征、来源及生态风险评价 ..... 周雯雯, 李军, 胡健, 朱兆洲 (1413)

基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤重金属源解析 ..... 卢鑫, 胡文友, 黄标, 李元, 祖艳群, 湛方栋, 卞荣禧 (1421)

铁锰双金属材料在不同 pH 条件下对土壤 As 和重金属的稳定化作用 ..... 费琦, 阎秀兰, 李永华 (1430)

我国 3 个城市人体血清中新型溴代阻燃剂水平趋势及分布特征 ..... 王庆华, 袁浩东, 金军, 李鹏, 马玉龙, 王英 (1438)

《环境科学》征订启事(979) 《环境科学》征稿简则(996) 信息(1022, 1064, 1293)

# 草酸根对 $\alpha$ -FeOOH 多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验

苗笑增<sup>1,2</sup>, 戴慧旺<sup>1,2</sup>, 陈建新<sup>1,2\*</sup>, 蒋柏泉<sup>2</sup>, 龚娴<sup>3</sup>

(1. 南昌大学鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌 330031; 2. 南昌大学资源环境与化工学院, 南昌 330031; 3. 南昌市环境监测站, 南昌 330038)

**摘要:** 采用均匀沉淀法合成  $\alpha$ -FeOOH, 并利用 XRD、FT-IR、SEM、BET、EDS 等仪器进行分析表征. 以金橙 II 为目标污染物, 研究 254 nm 紫外光照射下, 草酸根对  $\alpha$ -FeOOH 多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验. 结果表明, 合成的催化剂为针棒状, 无其他杂元素. 草酸根对  $\alpha$ -FeOOH 多相 UV-Fenton 降解金橙 II 具有显著的增效能力, 并在 0.4 mmol·L<sup>-1</sup> 时取得最佳增效效果. 在紫外光照射下, 初始 pH 值为 3、催化剂用量 1 g·L<sup>-1</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度 10 mmol·L<sup>-1</sup>、草酸根浓度 0.4 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 反应 15 min 即可对初始浓度为 0.2 mmol·L<sup>-1</sup> 的金橙 II 达到 99% 以上的脱色效果. 对比  $\alpha$ -FeOOH 多相 UV-Fenton 体系, 其增效率高达 116.9%. 相同条件下, 丙二酸根、乙酸根、EDTA、柠檬酸根对原体系分别有 5.2%、8.1%、23.2%、25.7% 的抑制率. 相同条件下, 草酸根增效体系对有机物的矿化速率常数比基础体系提高 69.9%, 能大大缩短矿化处理所需时间. 草酸根增效机制主要是为亚铁离子的生成提供新的光致还原途径, 并在反应初期提高铁离子的浓度、增加体系均相反应比重, 进而提高体系 HO· 的浓度. 草酸根增效  $\alpha$ -FeOOH 多相 UV-Fenton 体系是一种稳定可靠的方法. 增效体系在 3 次循环之后对金橙 II 的降解仍有 101.5% 的增效率; 反应结束后, 草酸根增溶的铁离子能被催化剂重新吸附回表面, 避免了催化剂活性组分的流失与铁离子的二次污染.

**关键词:**  $\alpha$ -FeOOH; 多相 UV-Fenton; 草酸根; 增效; 金橙 II

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)03-1202-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201706089

## Experiment to Enhance Catalytic Activity of $\alpha$ -FeOOH in Heterogeneous UV-Fenton System by Addition of Oxalate

MIAO Xiao-zeng<sup>1,2</sup>, DAI Hui-wang<sup>1,2</sup>, CHEN Jian-xin<sup>1,2\*</sup>, JIANG Bo-quan<sup>2</sup>, GONG Xian<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization, Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. School of Resources, Environmental & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 3. Nanchang Environmental Monitoring Station, Nanchang 330038, China)

**Abstract:**  $\alpha$ -FeOOH was prepared by a symmetrical precipitation method and characterized by XRD, FT-IR, SEM, BET, and EDS techniques. The oxalate enhanced experiment for the catalytic activity of  $\alpha$ -FeOOH during the degradation of Orange II by the heterogeneous UV-Fenton process was evaluated. The results showed that the rate of Orange II degradation in this heterogeneous UV-Fenton system could increase significantly with oxalate as an enhancing reagent, with the peak values of enhanced efficiency reaching 116.9% when the concentration of additional oxalate was 0.4 mmol·L<sup>-1</sup>. Under this condition, more than 99% of Orange II (0.2 mmol·L<sup>-1</sup>) was degraded in 15 min. However, under the same condition, the inhibition ratios of malonate, acetate, EDTA and citrate were 5.2%, 8.1%, 23.2%, and 25.7%, respectively. Compared with the basic system, the enhanced efficiency of the mineralization rate constant can reach 69.9% when the concentration of additional oxalate was 0.4 mmol·L<sup>-1</sup>. As a result, the time required for mineralization could be reduced greatly. In the heterogeneous UV-Fenton system, the additional oxalate could provide a new photo-reduction pathway for Fe<sup>3+</sup> to Fe<sup>2+</sup>, enhancing the ratio of the homogeneous UV-Fenton process by increasing the Fe leaching of  $\alpha$ -FeOOH and the concentration of hydroxyl radicals, leading to higher degradation efficiency of Orange II. As a result, an enhancement effect of 101.5% could be obtained even after three cycles. The iron ions leached from catalysts could be re-adsorbed after treatment, avoiding the loss of active species from catalysts and additional pollution caused by iron ions. The results indicated that additional oxalate was a stable and reliable enhancing reagent on the catalytic activity of  $\alpha$ -FeOOH in the heterogeneous UV-Fenton system.

**Key words:**  $\alpha$ -FeOOH; heterogeneous UV-Fenton; oxalate; enhancement; Orange II

收稿日期: 2017-06-09; 修订日期: 2017-09-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21367021); 江西省教育厅自然科学基金项目(GJJ13072); 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室合作研究基金项目(GLMPM-001)

作者简介: 苗笑增(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染治理, E-mail: 2504663581@qq.com

\* 通信作者, E-mail: jxchen@ncu.edu.cn

随着工业技术的发展, 水污染问题日益严重. 染料废水由于色度高、毒性大、难降解、水量大, 是最难处理的工业废水之一. 其传统的处理方法主要有物化法(吸附、絮凝、沉降等)、生化法、化学法等, 但是这些方法易受到外部因素变化的影响, 处理效果不佳<sup>[1-4]</sup>. UV-Fenton 技术具有对有机污染物氧化速度快、矿化彻底等优点, 被广泛应用于染料废水处理技术的开发研究<sup>[2-7]</sup>. 近年来, 以铁氧化物为催化活性组分的多相 UV-Fenton 技术, 克服了传统均相技术催化剂用量大、催化剂难以回收利用等问题, 成为近年来国内外研究的热点<sup>[4-7]</sup>.

多相 UV-Fenton 技术开发的核心关键是催化剂的制备, 而后者最主要的部分是活性组分的选择. 目前将不同类型铁氧化物作为催化活性组分的多相 UV-Fenton 研究已有报道<sup>[5,7-12]</sup>. Liu 等<sup>[8]</sup>成功将  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载在石墨烯上, 在催化剂用量为 0.25 g·L<sup>-1</sup>, 过氧化氢浓度为 2.75 mmol·L<sup>-1</sup> 的条件下, 对 40 mg·L<sup>-1</sup> 的 MB 进行降解实验, 40 min 降解率高达 99%; 许俊鸽等<sup>[9]</sup>采用油浴回流法合成三维花状  $\alpha$ -FeOOH, 在模拟可见光下与过氧化氢构成多相光助-芬顿体系, 其对初始浓度为 30 mg·L<sup>-1</sup> 的双氯芬酸钠 90 min 降解率超过 99%; 邓景衡等<sup>[10]</sup>制备了碳纳米管负载的纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 在 pH 值为 3.5、过氧化氢浓度为 10 mmol·L<sup>-1</sup>、催化剂用量为 500 mg·L<sup>-1</sup> 的条件下, 30 min 可以使 0.2 mmol·L<sup>-1</sup> 的亚甲基蓝获得 99.1% 的降解率. 有研究表明, 以  $\alpha$ -FeOOH 为活性组分的多相 UV-Fenton 催化剂, 对反应体系的 pH 值敏感程度较低, 且对过氧化氢催化活性高, 成为近年的研究热点<sup>[7,11-13]</sup>.

需要指出的是, 铁氧化物表面固相 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 循环普遍较为低效, 限制了多相 UV-Fenton 技术的进一步开发应用<sup>[13,14]</sup>. 多相 UV-Fenton 体系采用固体催化剂, 虽然解决了均相体系催化剂铁离子难以回收、易产生二次污染的问题, 但却是以牺牲体系催化效率为代价. 多相 UV-Fenton 体系催化效率普遍不高, 迫切需要开发其催化的增效方法. 本课题组在前期研究中发现, 有机羧酸根可以通过与铁离子的络合, 促进铁离子从多相催化剂上溶出, 从而增加体系中均相 UV-Fenton 反应的比例, 进而提高整个反应体系的催化降解能力; 反应结束后, 铁离子随有机羧酸根的降解, 会被催化剂重新吸附回表面, 避免了活性组分的流失和铁离子的二次污染, 并且催化剂可以循环使用<sup>[15]</sup>.

在  $\alpha$ -FeOOH 为催化剂的多相 UV-Fenton 体系中, 利用有机羧酸根与铁离子的络合作用有望促进催化剂表面铁离子的溶出, 进而增加整个体系催化过程中均相反应的比例, 最终达到提高催化效率的目的. 基于此, 本文实验采用自制的  $\alpha$ -FeOOH 作为催化剂, 以金橙 II 为目标污染物, 对比了 5 种不同有机羧酸根对其催化能力的增效实验, 并对最强增效试剂草酸根的增效机制和增效稳定性进行了探讨, 以期多相 UV-Fenton 技术的调控机制提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器

D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国 BRUKER); EL III 型元素分析仪(德国 Elementar); Nicolet5700 型智能型傅立叶变换红外光谱仪(美国热电尼高力公司); JSM-6701F 场反射扫描电子显微镜(日本电子公司); JW-BK132F 型比表面及空隙度测试仪(中国北京精微高博); Optima 2100 DV 型 ICP 发射光谱仪(美国 Perkin Elmer); UV-2300 紫外分光光度计(中国上海天美科学仪器); multi N/C 2100 型总有机碳分析仪(德国耶拿分析仪器股份有限公司); QE 65Pro 型光谱仪(美国 Ocean Optics).

### 1.2 主要试剂

实验所用试剂除金橙 II 外均为分析纯. 金橙 II 购于 aladdin; 氯化铁、盐酸、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 购于西陇化工有限公司; 实验中其它试剂均购于国药集团.

### 1.3 样品制备

$\alpha$ -FeOOH 采用如下方法制备<sup>[16,17]</sup>: 称取 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 80 g 溶于 2 L 水, 向其逐滴滴加 2.5 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液至 pH 值为 12, 滴加过程中采用增力电动搅拌器持续搅拌. 之后将溶液放入 70℃ 恒温水浴中陈化一周, 陈化过程不断搅拌. 一周后取出, 用去离子水洗至中性, 放至烘箱 60℃ 烘干. 研磨过 200 目筛, 避光储存备用.

### 1.4 样品分析表征

样品的结晶度使用 X 射线衍射仪(XRD)进行分析; 样品化学键的变化用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)进行分析; 样品的形貌用场发射扫描电镜(SEM)观察; 样品的比表面积采用比表面及空隙度测试仪测定; 样品中元素含量用元素分析仪(EDS)测定.

### 1.5 实验方法

实验在自制的光化学反应器中进行反应<sup>[18]</sup>,

通过恒温水浴控制反应温度为 30℃, 紫外光源采用 6 W 的 254 nm 低压汞灯. 初始反应条件为金橙 II 浓度为 0.2 mmol·L<sup>-1</sup>, 通过盐酸调节 pH 值为 3.0, α-FeOOH 用量为 1.0 g·L<sup>-1</sup>, 过氧化氢浓度为 10 mmol·L<sup>-1</sup>. 实验开始前先将 α-FeOOH、有机羧酸根、金橙 II 溶液加入光反应器, 在暗光条件下搅拌 30 min 达到吸附平衡, 之后加入 10 mmol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 打开紫外灯并以此为反应开始时间.

羟基自由基的测定采用香豆素作为捕捉剂, 并参考文献[19]方法进行: 在设定时间抽取反应液 5 mL, 加入到 50 mL、2 mmol·L<sup>-1</sup> 香豆素溶液中. 为避免 pH 值的影响, 香豆素 pH 值预先通过 HCl 调为 3. 混合液持续搅拌并在紫外光下继续照射 5 min 之后取样、过滤、并加入终止剂(磷酸一氢钾, 磷酸二氢钾, pH = 7.2)终止反应, 随后测定荧光强度.

反应过程中, 在设定时间取样, 使用滤头过滤之后立即做相关测定. 铁离子测定使用 0.22 μm 滤头过滤试样, 其余测定均使用 0.45 μm 滤头过滤试样.

### 1.6 分析方法

金橙 II 浓度的测定采用分光光度计在 484 nm 测定吸光度, 之后通过标准曲线换算得到. 羟基自由基与香豆素生成 7-羟基香豆素, 采用荧光光谱仪在 460 nm 处测定 7-羟基香豆素的荧光强度, 之后通过标准曲线换算求得羟基自由基浓度. 依此方法测定羟基自由基浓度为稀释 13.5 倍后的浓度. 样品总有机碳含量(TOC)采用总有机碳分析仪测定, 测定前加入终止剂(0.1 mmol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> KI, 0.05 mmol·L<sup>-1</sup> NaOH)以终止反应. 样品反应过程中铁离子浓度使用 ICP 发射光谱仪(ICP)进行测定, 样品平行测 3 次, 取平均值. 全波长扫描用紫外可见分光光度计(UV-2300)测定, 扫描范围为 200 ~ 600 nm.

金橙 II 浓度的降解采用一级动力学描述:

$$r = -\frac{dc}{dt} = kc \quad (1)$$

式中,  $c$  为不同时刻金橙 II 的浓度, 单位为 mg·L<sup>-1</sup>;  $t$  为反应时间, 单位为 min;  $k$  是准一级动

力学常数, 单位为 min<sup>-1</sup>.

将式(1)变形之后得:

$$-\ln \frac{c}{c_0} = kt \quad (2)$$

式中,  $c_0$  为初始反应时刻金橙 II 的浓度, 单位为 mg·L<sup>-1</sup>.

将不同体系金橙 II 浓度的  $-\ln(c_t/c_0)$  值与时间  $t$  进行线性拟合, 得到的直线斜率即为金橙 II 降解的一级动力学常数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 α-FeOOH 的表征分析

样品的 X 射线衍射(XRD)结果如图 1(a)所示, 与 α-FeOOH 标准谱图(标准卡片 JCPDS NO. 00-029-0713)<sup>[9]</sup>进行对比, 其中 17.80°、21.22°、26.32°、33.24°、34.70°、36.65°、41.19° 为 α-FeOOH 特征衍射峰, 与标准卡片一致, 谱中没有其他明显的杂峰, 由此推断合成的样品为针铁矿(α-FeOOH)晶体.

进一步对样品做红外光谱分析, 结果如图 1(b)所示, 其中波数在 3 140 cm<sup>-1</sup> 区间的吸收带为表面羟基的伸缩振动峰; 波数为 3 400 cm<sup>-1</sup> 区间吸收带为表面结晶水分子 O—H 伸缩振动峰; 波数为 1 630 cm<sup>-1</sup> 处为表面结晶水分子 O—H 弯曲振动; 波数为 895、796、691 cm<sup>-1</sup> 为 α-FeOOH 的 Fe—O、Fe—OH—Fe 特征吸收峰, 峰型均尖锐对称<sup>[9,11,20]</sup>. 红外光谱与 XRD 分析一致, 表明催化剂物相组成为 α-FeOOH.

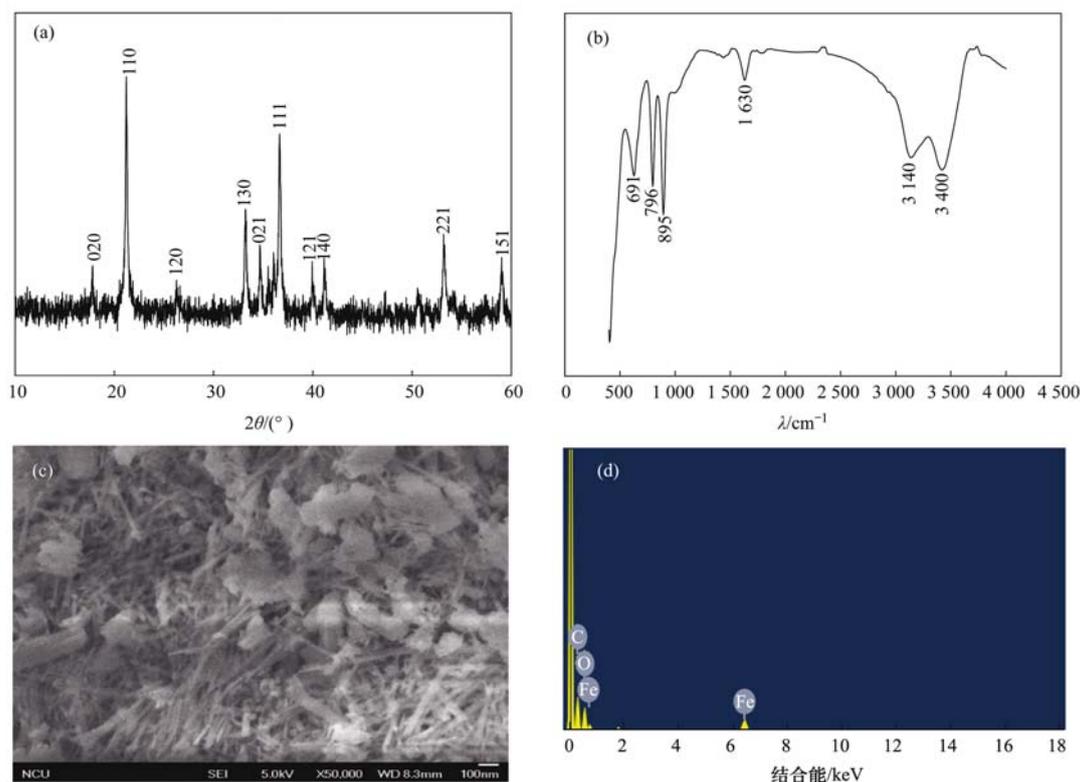
催化剂比表面积和孔容可以在一定程度上反映催化活性点的数量和分布. 催化剂通过 N<sub>2</sub> 吸附-脱附方法测定的比表面分析数据结果见表 1. α-FeOOH 催化反应主要在其表面进行, 一定的比表面积有利于反应的进行<sup>[16]</sup>.

扫描电镜(SEM)测定的 α-FeOOH 微观形貌结果如图 1(c)所示. 放大 50 000 倍可以看到 α-FeOOH 呈针棒状, 有一定的团聚现象. X 射线能谱仪(EDS)结果见图 1(d), 分析表明催化剂表面元素主要为 Fe、O, 不含有其他杂元素.

表 1 α-FeOOH 比表面积和孔隙体积分析

Table 1 Surface area and pore volume summary of α-FeOOH

样品	BET 多点比表面积 /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	单点吸附总孔体积 /cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	吸附平均孔径 /nm	微孔总孔体积 /cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>
α-FeOOH	95.409	1.077	45.151	0.0416



(a) XRD 图谱; (b) 傅里叶红外光谱图; (c) SEM 照片; (d) EDS 照片

图1  $\alpha$ -FeOOH 的 XRD 图谱、傅立叶红外光谱图、SEM 和 EDS 照片

Fig. 1 XRD pattern, FT-IR spectrum, SEM image, and EDS image of  $\alpha$ -FeOOH sample

## 2.2 不同体系脱色效果的比较

5 种基本反应条件下, 金橙 II 脱色速度的变化如图 2 所示. 从中可知, 单独加入  $H_2O_2$  对金橙 II 没有脱色效果, 说明过氧化氢虽然具有一定的氧化能力, 但无法使得金橙 II 发生脱色反应. 单独 UV 光照和多相 Fenton 体系反应 120 min 后, 对金橙 II 的脱色率分别可以达到 28.7%、14.4%, 脱色速率较为缓慢; 而 UV- $H_2O_2$  体系中, 过氧化氢在紫外光的照射下可以发生如下反应<sup>[9,18]</sup>:



过氧化氢通过光解均裂的方式产生羟基自由基, 后者可以通过夺取 H 或与不饱和的  $N=N$  双键发生加成反应快速使偶氮染料脱色, 反应 30 min 时, 金橙 II 脱色率可达 95.3% 且脱色速率较快.  $\alpha$ -FeOOH 多相 UV-Fenton 体系不仅可以发生反应 (3), 同时可以发生反应 (4) ~ (6)<sup>[16,21]</sup>, 通过界面与溶液两个方面生成羟基自由基, 生成的羟基自由基浓度更大, 因此其对金橙 II 的脱色效果也最好. 反应 30 min 时金橙 II 的脱色率可以达到 99.7%, 基本脱色完全.

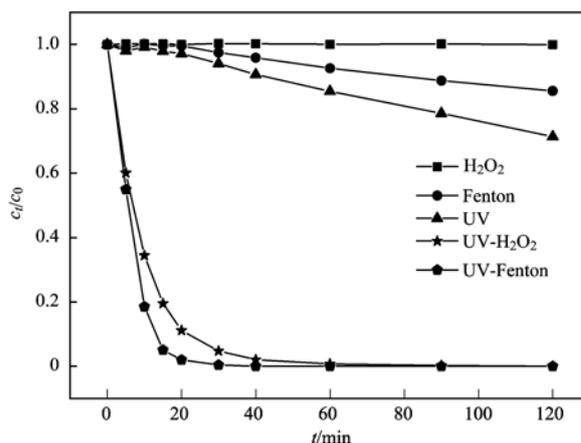
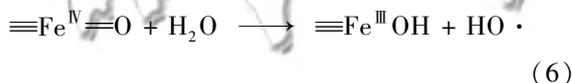
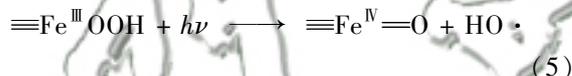
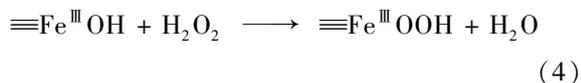


图2 不同条件下金橙 II 的脱色情况

Fig. 2 Discoloration of Orange II under different conditions

## 2.3 有机羧酸根影响实验

图 3 描述的是  $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 5 种有机羧酸根对  $\alpha$ -FeOOH 多相 UV-Fenton 体系降解金橙 II 的影响, 其相应的一级动力学常数见表 2.

如表 2 所示, 不加有机羧酸根时,  $\alpha$ -FeOOH 多

相 UV-Fenton 体系(基础体系)降解金橙II的动力学常数为 $0.1781 \text{ min}^{-1}$ 。加入草酸根后,体系的一级动力学常数提高到 $0.3864 \text{ min}^{-1}$ ,橙II的降解速率可提高116.9%。完全降解金橙II所需的时间由30 min 缩短到15 min。加入丙二酸根与乙酸根之后,体系对金橙II的降解能力变化不大,一级动力学常数分别为 $0.1688 \text{ min}^{-1}$ 与 $0.1637 \text{ min}^{-1}$ ,反应速率分别被抑制

了5.2%与8.1%;而EDTA与柠檬酸根由于其本身分子结构较大,加入体系之后与金橙II竞争羟基自由基的能力较强,体系降解金橙II的一级动力学常数分别降至 $0.1368 \text{ min}^{-1}$ 与 $0.1351 \text{ min}^{-1}$ ,分别产生23.2%与25.7%的抑制效果。由此可见,草酸根对体系降解金橙II的增效效果极为显著,其余4种有机羧酸根对金橙II的降解均有一定的抑制作用。

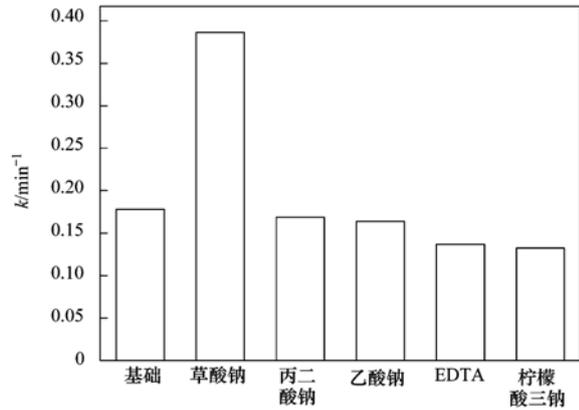
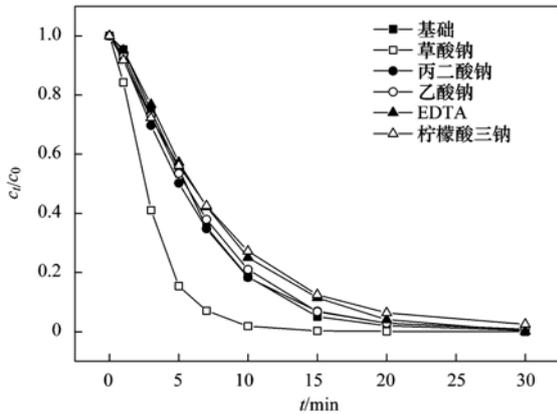


图3 不同有机羧酸根对 $\alpha\text{-FeOOH}$ 多相UV-Fenton体系降解金橙II的影响

Fig. 3 Effects of different carboxylate radicals on degradation of Orange II in the heterogeneous UV-Fenton system with  $\alpha\text{-FeOOH}$  as catalyst

表2 不同有机羧酸根对 $\alpha\text{-FeOOH}$ 多相UV-Fenton体系降解金橙II一级动力学的影响

Table 2 Effects of different organic carboxylate radicals on the first order kinetics of Orange II degradation in the heterogeneous UV-Fenton system with  $\alpha\text{-FeOOH}$  as catalyst

有机羧酸根种类	一级动力学常数 $k/\text{min}^{-1}$	$R^2$	影响情况 <sup>1)</sup> /%
无	0.178 1	0.955 4	—
草酸根	0.386 4	0.994 8	+116.9
丙二酸根	0.168 8	0.984 1	-5.2
乙酸根	0.163 7	0.969 0	-8.1
EDTA	0.136 8	0.982 1	-23.2
柠檬酸根	0.135 1	0.994 1	-25.7

1) “+”表示增效,“-”表示抑制,下同

图4与表3分别为不同浓度草酸根对基础体系增效影响及其一级动力学常数。从中可知,加入不同浓度的草酸根之后,体系一级动力学常数均有一

定程度的增加,随着加入草酸根浓度的增加,其增效程度呈现先增强后降低的趋势,并在草酸根浓度为 $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时增效效果最佳。

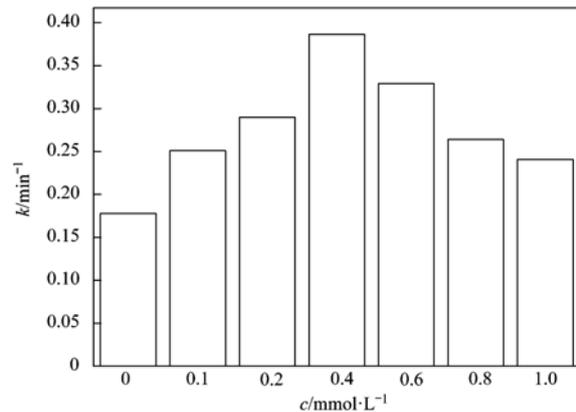
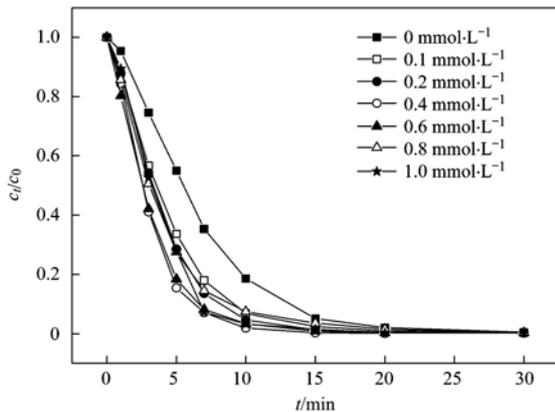


图4 草酸根浓度对 $\alpha\text{-FeOOH}$ 多相UV-Fenton体系降解金橙II的影响

Fig. 4 Effects of oxalate concentration on the degradation of Orange II in the heterogeneous UV-Fenton system with  $\alpha\text{-FeOOH}$  as catalyst

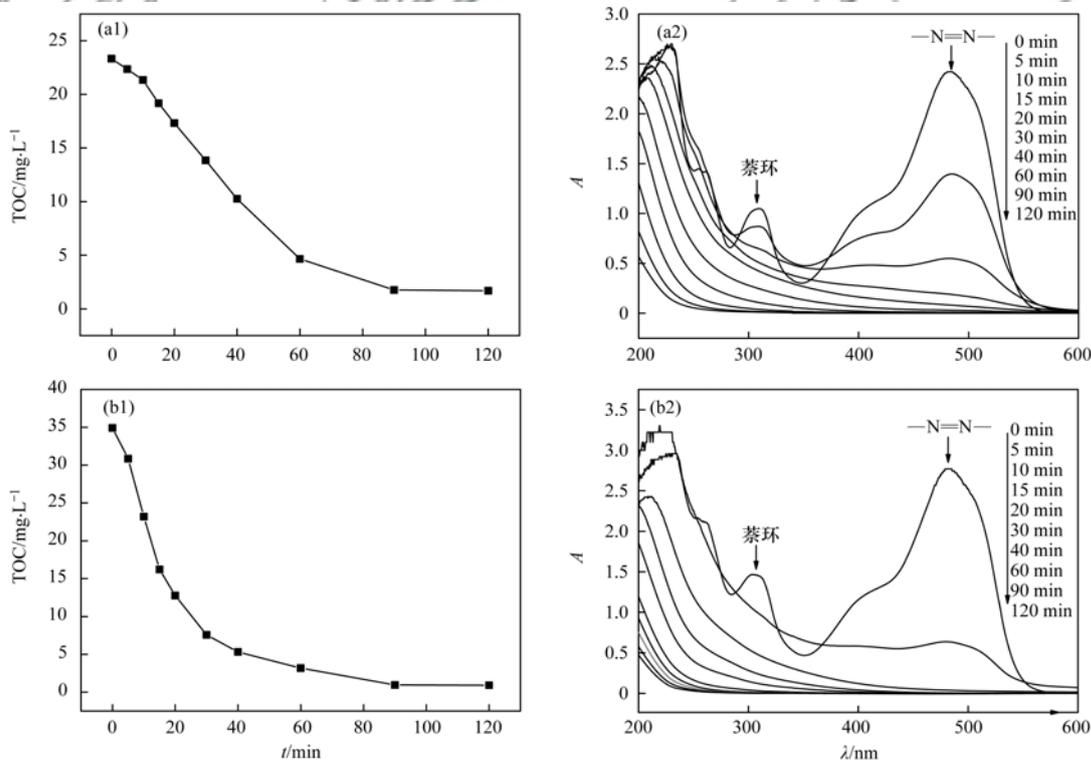
表 3 草酸根浓度对  $\alpha$ -FeOOH 多相 UV-Fenton 体系降解金橙 II 一级动力学的影响  
Table 3 Effects of oxalate concentration on the first order kinetics of Orange II degradation in the heterogeneous UV-Fenton system with  $\alpha$ -FeOOH as catalyst

$c/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	一级动力学常数 $k/\text{min}^{-1}$	$R^2$	影响情况/%
0	0.178 1	0.955 4	—
0.1	0.250 9	0.990 7	+40.9
0.2	0.289 9	0.989 7	+62.8
0.4	0.386 4	0.994 8	+116.9
0.6	0.329 1	0.994 4	+84.8
0.8	0.263 9	0.987 5	+48.2
1.0	0.240 7	0.971 8	+35.1

基础体系与草酸根增效体系中, TOC 值与反应溶液全波长扫描曲线随时间的变化如图 5 所示. 从中可见, 草酸根的加入会使基础体系反应溶液初始 TOC 值由  $23.33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $34.92 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 但反应 120 min 时, 基础体系与增效体系有机碳含量分别降至  $1.70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.92 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 说明草酸根的加入并不会影响体系最终的矿化效果. 与降解一级动力学常数计算过程相类似, 根据两个体系不同时刻测定的 TOC 值, 可以计算系列  $-\ln[(\text{TOC})_t/(\text{TOC})_0]$  值并将其与时间  $t$  进行线性拟合, 回归得到的直线斜率为反应体系对有机物矿化的一级动力学常数. 基础体系与草酸根增效体系矿

化一级动力学常数分别为  $0.026 \text{ min}^{-1}$  和  $0.044 \text{ min}^{-1}$ , 对应的相关系数分别为 0.9510 和 0.9696. 相比基础体系, 草酸根增效体系的矿化速率常数可提高 69.9%. 基础体系反应溶液有机碳含量降至  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  需要 60 min, 而草酸根增效体系仅需 40 min. 该结果说明, 草酸根增效体系能够有效加快矿化过程、大大缩短矿化处理所需时间.

484 nm 为金橙 II 特征吸收峰, 是偶氮键在可见光照射下  $n-\pi^*$  电子跃迁产生的<sup>[22]</sup>. 偶氮键是金橙 II 显色的主要原因, 一旦断裂, 染料就会脱色. 由图 5 可见, 加入  $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的草酸根之后, 偶氮键与 310 nm 处萘环的断裂速度明显高于不加有



(a1)和(a2)多相 UV-Fenton 体系; (b1)和(b2)草酸根增效多相 UV-Fenton 体系

图 5 不同反应时刻橙 II 在多相 UV-Fenton 体系中的矿化与全波长扫描图

Fig. 5 Mineralization and UV-vis spectral changes of Orange II as a function of irradiation time in the heterogeneous UV-Fenton process and heterogeneous UV-Fenton process with oxalate systems

机羧酸根,说明加入草酸根确实会使反应速率加快.随着反应的进行,金橙 II 结构中的氮-氮双键快速地被氧化断裂,同时伴随着萘环的开环反应,分别对应可见区在 484 nm 处与紫外区在 310 nm 处特征吸收峰的降低.紫外光区吸收减弱的速度要滞后于可见光区,说明萘环的氧化滞后于 N=N 双键的氧化,该结果与本课题组前期的研究工作一致<sup>[15,18]</sup>.另外,在反应的开始阶段,溶液在 280 nm 以及 350 nm 附近的吸收呈现出增强的趋势,随着反应的进行,这部分的吸收逐渐减弱.草酸根的加入会促进这一过程的进行,进一步说明草酸根的加入不只是促进金橙 II 的脱色反应,同时对其矿化也有一定的增效效果.反应进行到 120 min 之后,全波长扫描结果在可见光区域已基本平缓,在紫外区也仅在 200~250 nm 呈现出少量的吸收.本研究与 Maezono 等<sup>[19]</sup>的研究结果一致,说明在金橙 II 的降解过程中的确会有一部分无色中间产物生成,但是随着反应的持续进行,反应中间产物绝大部分会被矿化.

#### 2.4 草酸根增效机制

为了探究草酸根增效机制,对草酸根增效体系中铁离子的溶出变化做了监测,结果如图 6 所示.

由图 6 可知,草酸根可以有效促进体系铁离子的溶出.随草酸根浓度不同,溶液中铁离子的初始浓度、最大值以及最大值出现时刻也会有所改变.不加入草酸根时,体系的铁离子溶出呈现先增大后减小并在 40 min 处取得最大值;当草酸根浓度为 0.1 mmol·L<sup>-1</sup>时,铁离子初始浓度为 2.0 mg·L<sup>-1</sup>,20 min 达到最大值 2.5 mg·L<sup>-1</sup>;当草酸根浓度高于

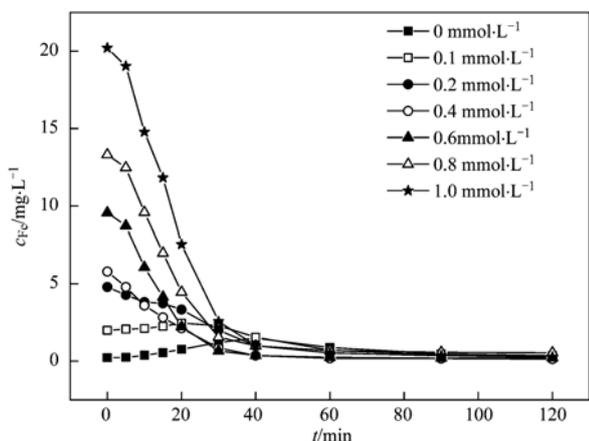
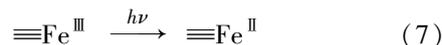


图 6 多相 UV-Fenton 体系中草酸根浓度对  $\alpha$ -FeOOH 铁离子溶出的影响

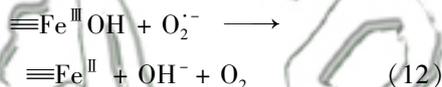
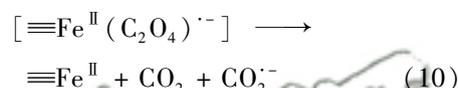
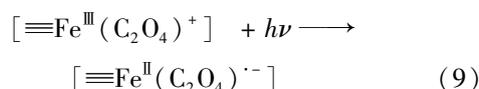
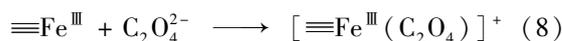
Fig. 6 Effects of oxalate concentration on iron ions leaching from  $\alpha$ -FeOOH in the heterogeneous UV-Fenton system

0.1 mmol·L<sup>-1</sup>时,铁离子溶度最大值均在吸附平衡反应开始的零时刻测得.草酸根的加入,一方面提供了催化剂表面和溶液光致还原产生亚铁离子的新途径[式(8)~(12)及式(15)~(17)],一方面增强了体系均相 UV-Fenton 的比重<sup>[15,23~26]</sup>,催化剂表面和溶液中生成的亚铁离子能快速催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生 HO·,从而使橙 II 降解速率增加.

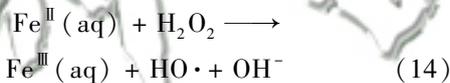
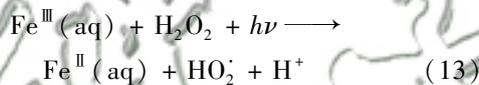
无草酸根(多相过程):



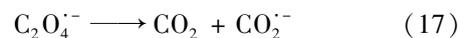
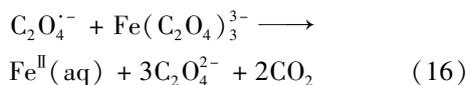
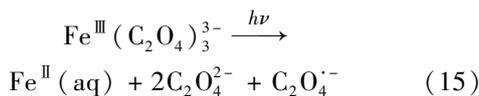
加草酸根(多相过程):



无草酸根(均相过程):



有草酸根(均相过程):



金橙 II 降解产物中也含有草酸根<sup>[15]</sup>,但需要有机物降解后期苯环开环才能产生,且浓度较低,因此无草酸根的降解体系,铁离子的最高浓度较低(1.487 mg·L<sup>-1</sup>),而且对应的时间偏后(40 min);加入草酸根的增效体系,能在反应开始即增溶出铁离子,从而能极大地提升体系的降解能力.

因此,草酸根对于  $\alpha$ -FeOOH 多相 UV-Fenton 体系是一种有效的增效剂.但是当草酸根浓度过高时,增效效果反而变差.这是因为过量的草酸根使得溶液中溶出的铁离子浓度过高,从而使得体系中羟基自由基瞬时浓度过高,而羟基自由基的寿命不足 1 ns,来不及与溶液中的金橙 II 反应即淬灭[式

(18) ~ (19)], 从而使得体系中羟基自由基的有效浓度降低, 对金橙 II 的降解效率也变差<sup>[10]</sup>. 同时由于草酸根本身也会被 UV-Fenton 体系降解[式(8) ~ (11)及式(15) ~ (17)]<sup>[24~26]</sup>, 所以过量的草酸根会和金橙 II 一同竞争  $\text{HO}\cdot$ , 因此当草酸根浓度超过  $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 对  $\alpha$ -FeOOH 降解金橙 II 的增效效果逐渐变差. 需要指出的是, 当体系中有有机物被  $\text{HO}\cdot$  逐渐降解矿化, 溶液中的铁离子能够被催化剂重新吸收, 如图 6 所示, 无论是基础体系还是增效体系中的铁离子均能降至  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以下, 一方面反映了该体系能避免铁离子的二次污染, 另一方面说明催化剂的高稳定性.

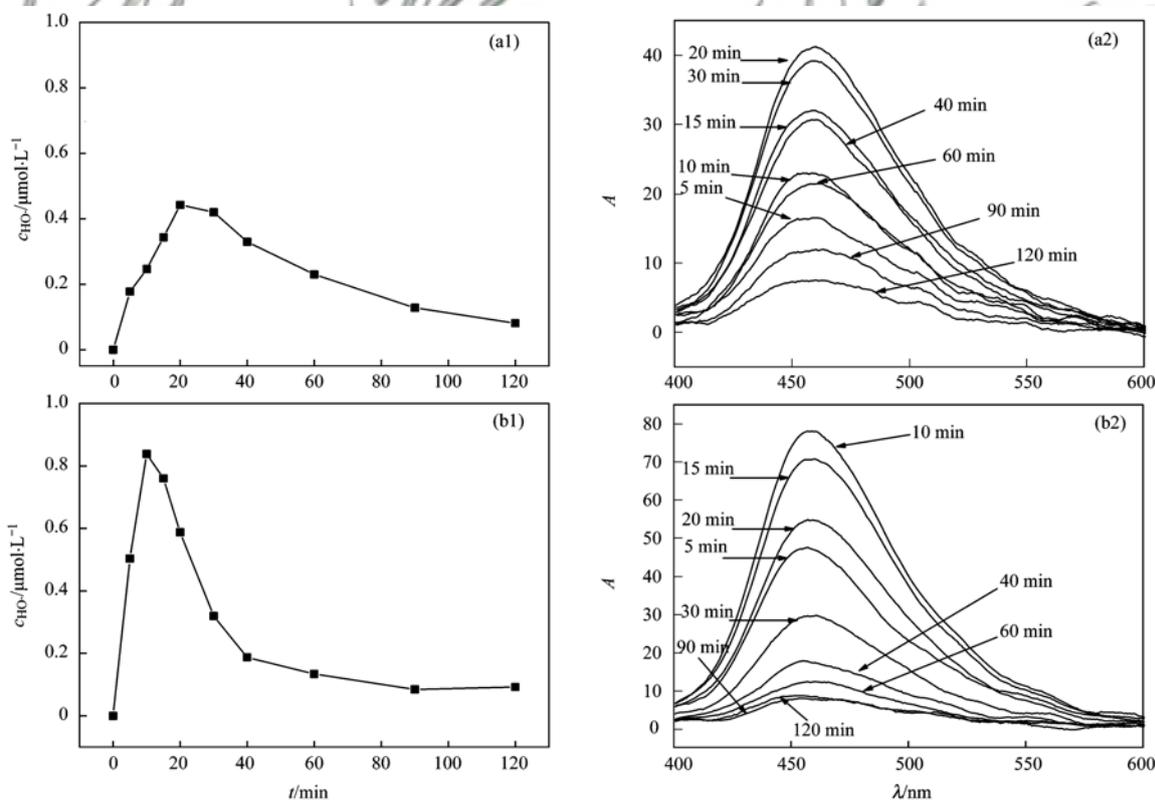


为进一步探究草酸根增效机制, 对基础体系和  $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  草酸根增效体系的羟基自由基浓度变化进行测定. 实验结果如图 7 所示. 从中可知, 草酸根可以有效促进体系中羟基自由基的生成. 草酸根的加入不仅使得  $\alpha$ -FeOOH 多相 UV-Fenton 体系中羟基自由基最大值浓度增加近一倍 ( $0.44 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  提高到  $0.83 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 同时使得羟基自由基浓度最大值出现的时间提前 (20 min 提前到

10 min). 一方面说明体系中降解有机物的活性物种是  $\text{HO}\cdot$ , 另一方面说明草酸根对  $\alpha$ -FeOOH 多相 UV-Fenton 体系的增效核心原因是增大了体系  $\text{HO}\cdot$  的生成浓度.

为了测试草酸根对  $\alpha$ -FeOOH 多相 UV-Fenton 体系增效方法的稳定性, 本文对加  $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  草酸根的  $\alpha$ -FeOOH 多相 UV-Fenton 体系进行了循环实验. 将反应后的催化剂通过静置、沉淀、干燥的方法进行回收, 每次循环实验加入草酸根, 考察其增效的稳定性. 实验结果如图 8 所示, 一级动力学常数见表 4. 由图 8 可知, 3 次循环之后, 增效体系在反应 15 min 时对金橙 II 仍有 99.6% 的降解率, 一级动力学常数为  $0.3558 \text{ min}^{-1}$ , 增效效率仍高达 101.5%.

草酸根对催化剂铁离子溶出有促进作用, 而溶解态的铁离子流失不仅会降低催化剂的催化活性, 而且可能引起金属离子的二次污染问题. 因此, 在反应结束后, 铁离子能否被催化剂重新吸附是评价催化剂稳定性能的重要指标. 3 次循环增效反应过程中, 溶液中铁离子浓度的变化见图 8. 结果表明, 铁离子变化趋势基本相似, 均呈现为在反应初始时刻铁离子溶度最大, 随着反应的进行, 铁离子浓度



(a1)和(a2)多相 UV-Fenton 体系; (b1)和(b2)草酸根增效多相 UV-Fenton 体系

图 7 不同反应时刻羟基自由基浓度变化和 7-羟基香豆素的荧光强度变化

Fig. 7 Concentration of hydroxyl radicals and fluorescence intensity changes of 7-hydroxycoumarin as a function of reaction time

表 4 草酸根循环增效多相 UV-Fenton 过程中金橙 II 降解的一级动力学方程

Table 4 First order kinetics of Orange II degradation in different cycles in the heterogeneous UV-Fenton system with oxalate as an enhancing reagent

增效体系重复次数	一级动力学常数 $k/\text{min}^{-1}$	$R^2$	影响情况/%
第 1 次	0.386 4	0.994 8	116.9
第 2 次	0.367 1	0.983 5	106.1
第 3 次	0.355 8	0.995 5	101.5

逐渐降低的趋势. 反应结束之后, 溶液中的铁离子均可以被催化剂吸附回表面, 最后残留在溶液中的溶解态的铁离子浓度低于  $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 低于世界卫生组织 (WHO) 规定的饮用水中铁含量上限, 表明增效反应结束后不会产生铁离子的二次污染, 符合绿色化学的要求<sup>[27]</sup>. 由此可见, 草酸根在增效  $\alpha\text{-FeOOH}$  多相 UV-Fenton 多次循环过程中, 反应结束之后, 其催化活性组分的损失可以忽略不计, 且不会对环境造成二次污染问题, 说明草酸根增效方法是一种稳定、可靠、高效的方法.

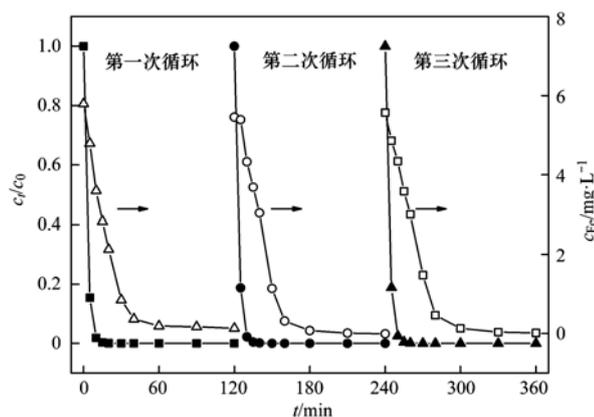


图 8 草酸根循环增效多相 UV-Fenton 过程中金橙 II 的降解与铁离子浓度变化

Fig. 8 Orange II degradation and iron ion concentration as a function of time up to the third cycle in the heterogeneous UV-Fenton system with oxalate as an enhancing reagent

### 3 结论

(1)  $\alpha\text{-FeOOH}$  多相 UV-Fenton 体系中,  $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的草酸根能显著提高其降解金橙 II 的速率, 脱色增效率高达 116.9%, TOC 矿化速率常数增加 69.9%; 相同浓度的丙二酸根和乙酸根对金橙 II 降解具有一定的抑制作用, 其抑制率分别为 5.2% 和 8.1%; 相同浓度的 EDTA 和柠檬酸根对金橙 II 降解抑制作用最强, 其抑制率分别高达 23.2% 和 25.7%.

(2)  $\alpha\text{-FeOOH}$  多相 UV-Fenton 体系中, 草酸根不仅能为铁离子的光致还原提供新的途径, 进而增大  $\text{HO}\cdot$  生成浓度, 而且随其浓度增大由铁离子增溶

引发的均相反应的比重也随之增加, 从而能极大提高体系的降解效率; 草酸根浓度过高时, 羟基自由基参与的副反应会导致体系的降解效率降低, 最佳的草酸根用量为  $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

(3) 草酸根增效  $\alpha\text{-FeOOH}$  多相 UV-Fenton 体系是一种稳定可靠的方法. 增效体系在 3 次循环之后对金橙 II 的降解仍有 101.5% 的增效率; 反应结束后, 草酸根增溶的铁离子能被催化剂重新吸附回表面, 溶液中铁离子残留浓度均低于  $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 避免了催化剂活性组分的流失与铁离子的二次污染.

### 参考文献:

- [1] Kribeche M E A, Schili T, Lesage G, *et al.* Insight into photochemical oxidation of Fenuron in water using iron oxide and oxalate: the roles of the dissolved oxygen [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, **329**: 120-129.
- [2] 马楠, 刘华波, 谢鑫源. 天然矿物负载 Fe/Co 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化降解阳离子红 3R [J]. *环境科学*, 2015, **36** (3): 995-999.  
Ma N, Liu H B, Xie X Y. Oxidation of cationic red 3R in water with  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalyzed by mineral loaded with Fe/Co [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (3): 995-999.
- [3] 汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 等. 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 [J]. *环境科学*, 2015, **36** (3): 995-999.  
Wang K B, Fang D, Xu Z H, *et al.* Biosynthetic schwertmannite as catalyst in Fenton-like reactions for degradation of methyl orange [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (3): 576-583.
- [4] 孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 等. 纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$  非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解 [J]. *环境科学*, 2015, **36** (6): 2154-2160.  
Sun Z N, Yang Q, Ji D L, *et al.* Degradation of 3,4-dichlorobenzotrifluoride by  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$  heterogeneous Fenton-like systems [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (6): 2154-2160.
- [5] Zhou T, Wu X H, Mao J, *et al.* Rapid degradation of sulfonamides in a novel heterogeneous sonophotocatalytic magnetite-catalyzed Fenton-like (US/UV/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /oxalate) system [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **160-161**: 325-334.
- [6] Li W G, Wang Y, Irini A. Effect of pH and  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage on catechol oxidation in nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  catalyzing UV-Fenton and identification of reactive oxygen species [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **244**: 1-8.
- [7] 刘强, 孙英平, 汪小雄, 等. 对苯二酚强化多相类-Fenton 过

- 程降解活性艳红 MX-5B 的效能与机理[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(7): 1589-1595.
- Liu Q, Sun Y P, Wang X X, *et al.* The efficiency and mechanisms of the enhancement of hydroquinone on the degradation of reactive red MX-5B by heterogeneous Fenton-like reaction[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(7): 1589-1595.
- [8] Liu Y Y, Jin W, Zhao Y P, *et al.* Enhanced catalytic degradation of methylene blue by  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **206**: 642-652.
- [9] 许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 等. 三维花状结构  $\alpha$ -FeOOH 协同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可见光催化降解双氯芬酸钠[J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 2122-2128.
- Xu J G, Li Y Q, Huang H S, *et al.* Catalytic degradation of diclofenac sodium over the catalyst of 3D flower-like  $\alpha$ -FeOOH synergized with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under visible light irradiation [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 2122-2128.
- [10] 邓景衡, 文湘华, 李佳喜. 碳纳米管负载纳米四氧化三铁多相类芬顿降解亚甲基蓝[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(6): 1436-1442.
- Deng J H, Wen X H, Li J X. Degradation of methylene blue by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon nanotube composites[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(6): 1436-1442.
- [11] Li X Y, Huang Y, Li C, *et al.* Degradation of pCNB by Fenton like process using  $\alpha$ -FeOOH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **260**: 28-36.
- [12] Wang Y, Fang J S, Crittenden J C, *et al.* Novel RGO/ $\alpha$ -FeOOH supported catalyst for Fenton oxidation of phenol at a wide pH range using solar-light-driven irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **329**: 321-329.
- [13] Qian X F, Ren M, Zhu Y, *et al.* Visible light assisted heterogeneous Fenton-like degradation of organic pollutant via  $\alpha$ -FeOOH/Mesoporous carbon composites [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(7): 3993-4000.
- [14] Wang Z Z, Fu H B, Zhang L W, *et al.* Ligand-promoted photoreductive dissolution of goethite by atmospheric low-molecular dicarboxylates[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, **121**(8): 1647-1656.
- [15] Chen J X, Zhu L Z. Oxalate enhanced mechanism of hydroxyl-Fe-pillared bentonite during the degradation of Orange II by UV-Fenton process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(2-3): 1477-1481.
- [16] He J, Ma W H, He J J, *et al.* Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ $\alpha$ -FeOOH[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **39**(3): 211-220.
- [17] 杜卫平. (羟基)氧化铁光催化降解有机物的反应机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2007. 10.
- [18] 徐淑英, 陈建新, 王琳, 等. 不同晶型铁氧化物 Fenton 和 UV-Fenton 降解橙 II 的催化性能[J]. 安全与环境学报, 2017, **17**(4): 1488-1453.
- Xu S Y, Chen J X, Wang L, *et al.* Catalytic features of iron oxides with different crystal forms during Orange II degradation in Fenton and UV-Fenton systems [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, **17**(4): 1488-1453.
- [19] Maezono T, Tokumura M, Sekine M, *et al.* Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II [J]. *Chemosphere*, 2011, **82**(10): 1422-1430.
- [20] Tiya-Djowe A, Laminsi S, Noupeyi G L, *et al.* Non-thermal plasma synthesis of sea-urchin like  $\alpha$ -FeOOH for the catalytic oxidation of Orange II in aqueous solution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **176-177**: 99-106.
- [21] He J, Ma W H, Song W J, *et al.* Photoreaction of aromatic compounds at  $\alpha$ -FeOOH/H<sub>2</sub>O interface in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: evidence for organic-goethite surface complex formation [J]. *Water Research*, 2005, **39**(1): 119-128.
- [22] 陈荣圻. 染料化学[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1989.
- [23] 张进保, 席北斗, 姜永海, 等. 还原-ZPF 催化氧化降解 2,4-DNT 效果及其机制[J]. 环境科学, 2011, **32**(10): 2937-2942.
- Zhang J B, Xi B D, Jiang Y H, *et al.* Degradation effect and mechanism of 2,4-DNT by reduction-ZPF catalytic oxidation[J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(10): 2937-2942.
- [24] Mazellier P, Sulzberger B. Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems: the rate-determining step [J]. *Environment Science & Technology*, 2001, **35**(16): 3314-3320.
- [25] Mameri Y, Debbache N, Benacherine M E M, *et al.* Heterogeneous photodegradation of paracetamol using Goethite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Goethite/oxalic acid systems under artificial and natural light[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, **315**: 129-137.
- [26] Zhou T, Wu X H, Zhang Y R, *et al.* Synergistic catalytic degradation of antibiotic sulfamethazine in a heterogeneous sonophotolytic goethite/oxalate Fenton-like system [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **136-137**: 294-301.
- [27] 何洁, 杨晓芳, 张伟军, 等. 纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 非均相 Fenton 反应催化氧化邻苯二酚[J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 1773-1781.
- He J, Yang X F, Zhang W J, *et al.* Catalyzed oxidation of catechol by the heterogeneous Fenton-like reaction of Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(5): 1773-1781.

## CONTENTS

Characterization and Variation of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM <sub>2.5</sub> During the Winter in the Yangtze River Delta Region, China .....	KANG Hui, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (961)
Important Effect of Secondary Inorganic Salt Extinction on Visibility Impairment in the Northern Suburb of Nanjing .....	YU Chao, YU Xing-na, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (972)
Day-Night Differences and Source Apportionment of Inorganic Components of PM <sub>2.5</sub> During Summer-Winter in Changzhou City .....	LIU Jia-shu, GU Yuan, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (980)
Characteristics of Elements in PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> in Road Dust Fall During Spring in Tianjin .....	WANG Shi-bao, JI Ya-qin, LI Shu-li, <i>et al.</i> (990)
Particle Size Distribution and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particles from Beijing and Xixiang During Summer .....	ZHANG Xin, ZHAO Xiao-man, MENG Xue-jie, <i>et al.</i> (997)
Ecological and Health Risks of Trace Heavy Metals in Atmospheric PM <sub>2.5</sub> Collected in Wuxiang Town, Shanxi Province .....	GUO Zhao-xia, GENG Hong, ZHANG Jin-hong, <i>et al.</i> (1004)
Characteristics of Particulate and Inorganic Elements of Motor Vehicles Based on a Tunnel Environment .....	LI Feng-hua, ZHANG Yan-jie, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (1014)
A 2013-based Atmospheric Ammonia Emission Inventory and Its Characteristic of Spatial Distribution in Henan Province .....	WANG Chen, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i> (1023)
Emission Characteristics of Wind Erosion Dust from Topsoil of Urban Roadside-Tree Pool .....	LI Bei-bei, QIN Jian-ping, QI Li-rong, <i>et al.</i> (1031)
Particulate Component Emission Characteristic from a Diesel Bus with DOC and CDPF .....	LOU Di-ming, GENG Xiao-yu, SONG Bo, <i>et al.</i> (1040)
Water Quality in the Henan Intake Area of the South-to-North Water Diversion Project .....	HUANG Piao-yi, XU Bin, GUO Dong-liang (1046)
Spatio-Temporal Patterns and Environmental Risk of Endocrine Disrupting Chemicals in the Liuxi River .....	FAN Jing-jing, WANG Sai, TANG Jin-peng, <i>et al.</i> (1053)
Fate and Origin of Major Ions in River Water in the Lhasa River Basin, Tibet .....	ZHANG Qing-hua, SUN Ping-an, HE Shi-yi, <i>et al.</i> (1065)
Identification of Nitrate Sources and the Fate of Nitrate in Downstream Areas: A Case Study in the Taizi River Basin .....	LI Yan-li, YANG Zi-rui, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> (1076)
Sources, Distribution of Main Controlling Factors, and Potential Ecological Risk Assessment for Heavy Metals in the Surface Sediment of Hainan Island North Bay, South China .....	ZENG Wei-te, YANG Yong-peng, ZHANG Dong-qiang, <i>et al.</i> (1085)
Characteristics of Heavy Metals Pollution of Farmland and the Leaching Effect of Rainfall in Tianjin .....	XU Meng-meng, LIU Ai-feng, SHI Rong-guang, <i>et al.</i> (1095)
Seasonal Difference in Water Quality Between Lake and Inflow/Outflow Rivers of Lake Taihu, China .....	ZHA Hui-ming, ZHU Meng-yuan, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> (1102)
Characteristics of Nitrogen Release at the Sediment-Water Interface in the Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir During the Sensitive Period in Spring .....	LI Xin, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (1113)
Spatial Distributions of Transferable Nitrogen Forms and Influencing Factors in Sediments from Inflow Rivers in Different Lake Basins .....	ZHOU Rui, YUAN Xu-yin, Marip Ja Bawk, <i>et al.</i> (1122)
Effects of Hydrological and Meteorological Conditions on Diatom Proliferation in Reservoirs .....	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (1129)
Vertical Distribution of Fungal Community Composition and Water Quality During the Deep Reservoir Thermal Stratification .....	SHANG Pan-lu, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (1141)
Community Structure and Influencing Factors of Bacterioplankton in Spring in Zhushan Bay, Lake Taihu .....	XUE Yin-gang, LIU Fei, SUN Meng, <i>et al.</i> (1151)
Characteristics of Sediment Oxygen Demand in a Drinking Water Reservoir .....	SU Lu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (1159)
Effects of Wastewater Nitrogen Concentrations and NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> on Nitrogen Removal Ability and the Nitrogen Component of <i>Myriophyllum aquaticum</i> (Vell.) Verde .....	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> (1167)
Effect of Nutrient Loadings on the Regulation of Water Nitrogen and Phosphorus by <i>Vallisneria spiralis</i> and Its Photosynthetic Fluorescence Characteristics .....	ZHOU Yi-wen, XU Xiao-guang, HAN Rui-ming, <i>et al.</i> (1180)
Removal of Organic Matter from Water by Chemical Preoxidation Coupled with Biogenic Manganese Oxidation .....	JIAN Zhi-yu, CHANG Yang-yang, WANG Li-xin, <i>et al.</i> (1188)
Treating Simulated Dye Wastewater by an <i>In Situ</i> Copper Ferrite Process .....	HAN Zhi-yong, HAN Kun, HAO Hao-tian, <i>et al.</i> (1195)
Experiment to Enhance Catalytic Activity of $\alpha$ -FeOOH in Heterogeneous UV-Fenton System by Addition of Oxalate .....	MIAO Xiao-zeng, DAI Hui-wang, CHEN Jian-xin, <i>et al.</i> (1202)
Fabrication of a Biomass-Based Hydrous Zirconium Oxide Nanocomposite for Advanced Phosphate Removal .....	QIU Hui, QIN Zhi-feng, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (1212)
Characteristic of Nitrate Adsorption in Aqueous Solution by Iron and Manganese Oxide/Biochar Composites .....	ZHENG Xiao-qing, WEI An-lei, ZHANG Yi-xuan, <i>et al.</i> (1220)
Preparation of PAAm/HACC Semi-Interpenetrate Network Hydrogel and Its Adsorption Properties for Humic Acid from Aqueous Solution .....	LIU Ze-jun, ZHOU Shao-qi, MA Fu-zhen (1233)
Groundwater Arsenic and Silicate Adsorption on TiO <sub>2</sub> and the Regeneration of TiO <sub>2</sub> .....	MA Wen-jing, YAN Li, ZHANG Jian-feng (1241)
Removal Efficiency and Mechanism of Removal by Humic Acid of the Integrated Flocc-ultrafiltration Process .....	LI Wen-jiang, YU Li-fang, MIAO Rui, <i>et al.</i> (1248)
Emission Inventory of Greenhouse Gas from Urban Wastewater Treatment Plants and Its Temporal and Spatial Distribution in China .....	YAN Xu, QIU De-zhi, GUO Dong-li, <i>et al.</i> (1256)
Start-up and Operation of Biofilter Coupled Nitrification and CANON for the Removal of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen .....	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> (1264)
Analysis of CANON Process Start-up with Fiber Carrier .....	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i> (1272)
Characteristics of Biofilm During the Transition Process of Complete Nitrification and Partial Nitrification .....	ZHAO Qing, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Intermediate-Setting Aeration on the CANON Granular Sludge Process in the AUSB Reactor .....	CHENG Shuo, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (1286)
Effect of Organic Carbon Source on Start-up and Operation of the CANON Granular Sludge Process .....	LI Dong, WANG Yan-ju, LU Yu-feng, <i>et al.</i> (1294)
Start-Up and Regional Characteristics of a Pilot-scale Integrated PN-ANAMMOX Reactor .....	ZHOU Zheng, WANG Fan, LIN Xing, <i>et al.</i> (1301)
Effect of NO <sub>x</sub> <sup>-</sup> -N Recycling Ratio on Denitrifying Phosphorus Removal Efficiency in the ABR-MBR Combined Process .....	LÜ Liang, YOU Wen, ZHANG Min, <i>et al.</i> (1309)
Effects of Magnetic Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles on the Characteristics of Anaerobic Granular Sludge and Its Interior Microbial Community .....	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, LU Yu-xiang, <i>et al.</i> (1316)
Characterization Composition of Soluble Microbial Products in an Aerobic Granular Sludge System .....	YANG Dan, LIU Dong-fang, DU Li-qiong, <i>et al.</i> (1325)
Influence of Ciprofloxacin on the Microbial Community and Antibiotics Resistance Genes in a Membrane Bioreactor .....	DAI Qi, LIU Rui, LIANG Yu-ting, <i>et al.</i> (1333)
Analysis of Low C/N Wastewater Treatment and Structure by the CEM-UF Combined Membrane-Nitrification/Denitrification System .....	XING Jin-liang, ZHANG Yan, CHEN Chang-ming, <i>et al.</i> (1342)
Effects of Phosphorus on the Activity and Bacterial Community in Mixotrophic Denitrification Sludge .....	WANG Pei-qi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing, <i>et al.</i> (1350)
Acclimatization and Community Structure Analysis of the Microbial Consortium in Nitrate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation .....	XUE Song, ZHANG Meng-zhu, LI Lin, <i>et al.</i> (1357)
Diffusion of Microorganism and Main Pathogenic Bacteria During Municipal Treated Wastewater Discharged into Sea .....	XU Ai-ling, NIU Cheng-jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (1365)
Oxytetracycline Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells and the Analysis of Microbial Communities .....	YAN Wei-fu, XIAO Yong, WANG Shu-hua, <i>et al.</i> (1379)
Spatial and Temporal Variability of Soil C-to-N Ratio of Yugan County and Its Influencing Factors in the Past 30 Years .....	JIANG Ye-feng, ZHONG Shan, LI Jie, <i>et al.</i> (1386)
Spatial Heterogeneity of Soil Carbon and its Fractions in the Wolfberry Field of Zhongning County .....	WANG You-qi, ZHAO Yun-peng, BAI Yi-ru, <i>et al.</i> (1396)
Response of Soil Enzyme Activities and Their Relationships with Physicochemical Properties to Different Aged Coastal Reclamation Areas, Eastern China .....	XIE Xue-feng, PU Li-jie, WANG Qi-qi, <i>et al.</i> (1404)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Central and Eastern Areas of the Qinghai-Tibetan Plateau .....	ZHOU Wen-wen, LI Jun, HU Jian, <i>et al.</i> (1413)
Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Area Based on UNMIX Model .....	LU Xin, HU Wen-you, HUANG Biao, <i>et al.</i> (1421)
Stabilization Effects of Fe-Mn Binary Oxide on Arsenic and Heavy Metal Co-contaminated Soils Under Different pH Conditions .....	FEI Yang, YAN Xiu-lan, LI Yong-hua (1430)
Concentration and Distribution of Novel Brominated Flame Retardants in Human Serum from Three Chinese Cities .....	WANG Qing-hua, YUAN Hao-dong, JIN Jun, <i>et al.</i> (1438)