

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第5期

Vol.35 No.5

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角地区秸秆燃烧排放因子与颗粒物成分谱研究 唐喜斌, 黄成, 楼晟荣, 乔利平, 王红丽, 周敏, 陈明华, 陈长虹, 王倩, 李贵玲, 李莉, 黄海英, 张钢锋 (1623)

南京市大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布和来源解析 薛国强, 朱彬, 王红磊 (1633)

2011年春季沙尘天气影响下上海大气颗粒物及其化学组分的变化特征 李贵玲, 周敏, 陈长虹, 王红丽, 王倩, 楼晟荣, 乔利平, 唐喜斌, 李莉, 黄海英, 陈明华, 黄成, 张钢锋 (1644)

结合外场观测分析珠三角二次有机气溶胶的数值模拟 郭晓霜, 司徒淑婷, 王雪梅, 丁翔, 王新明, 闫才青, 李小滢, 郑玫 (1654)

2013年夏季嘉兴市一次光化学事件的观测分析 沈利娟, 李莉, 吕升, 张孝寒, 吴博, 章国骏, 王翡 (1662)

移动监测法测量厦门春秋季节近地面 CO₂ 的时空分布 李燕丽, 邢振雨, 穆超, 杜可 (1671)

秸秆烟尘和灰烬中元素碳的稳定同位素组成 刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹, 刘艳 (1680)

连续测量大气·OH的化学电离飞行时间质谱仪的研制 窦健, 花磊, 侯可勇, 蒋蕾, 谢园园, 赵无垠, 陈平, 王卫国, 田地, 李海洋 (1688)

我国重点城市水源及水厂出水中乙草胺的残留水平 于志勇, 金芬, 李红岩, 安伟, 杨敏 (1694)

巢湖水体组分垂向分布特征及其对水下光场的影响 马孟泉, 张玉超, 钱新, 马荣华, 段洪涛 (1698)

京杭大运河(杭州段)典型断面水生生物多样性调查及其与水环境相关性研究 陆胤, 许晓路, 张德勇, 王莉, 朱旭妮, 冯凤, 周巧君, 谢鹏 (1708)

合肥市典型景观水体氮磷污染特征及富营养化评价 李如忠, 刘科峰, 钱靖, 杨继伟, 张翩翩 (1718)

重庆园博园龙景湖新建初期内源氮磷分布特征及扩散通量估算 潘延安, 雷沛, 张洪, 单保庆, 李杰 (1727)

千岛湖库区及其主要入库河流水中有机氯农药残留污染特征及健康风险评价 唐访良, 张明, 徐建芬, 阮东德, 陈峰, 吴志旭, 程新良 (1735)

九龙江流域潜在病原菌污染分析 侯丽媛, 胡安谊, 马英, 于昌平 (1742)

江湖关系变化对鄱阳湖沉积物重金属分布及生态风险影响 刘婉清, 倪兆奎, 吴志强, 王圣瑞, 曾清如 (1750)

鄱阳湖-乐安河湿地水土环境中重金属污染的时空分布特征 简敏菲, 李玲玉, 徐鹏飞, 陈朴青, 熊建秋, 周雪玲 (1759)

典型岩溶水系统中溶解性有机质的运移特征 姚昕, 邹胜章, 夏日元, 许丹丹, 姚敏 (1766)

基于扰动分析方法的 AnnAGNPS 模型水文水质参数敏感性分析 席庆, 李兆富, 罗川 (1773)

混合胁迫条件下蓝藻运动特性研究 孙秀秀, 丛海兵, 高郑娟, 崔朝杰, 曹倩倩 (1781)

不同波长和强度光照对水体汞还原的影响 李希嘉, 钟紫旋, 孙荣国, 杨鲲, 王定勇 (1788)

地下水中常见离子对纳米零价铁除 Se(IV) 动力学的影响 杨文君, 郭迎庆, 杜尔登 (1793)

溴化铍可见光催化降解高效氯氟菊酯的研究 彭一莱, 赵小蓉, 贾漫珂, 周薇, 黄应平 (1798)

石墨烯基磁性复合材料吸附水中亚甲基蓝的研究 常青, 江国栋, 胡梦璇, 黄佳, 唐和清 (1804)

电化学氧化 PFOA 阳极材料筛选及其机制研究 卓琼芳, 邓述波, 许振成, 余刚 (1810)

典型抗生素在中国西南地区某污水处理厂中的行为和归趋 甘秀梅, 严清, 高旭, 张怡昕, 訾成方, 彭绪亚, 郭劲松 (1817)

颗粒状大孔树脂去除有机物以及缓解膜污染的效果与机制 何欢, 董秉直, 许光红, 闫昭辉 (1824)

石墨-活性炭纤维复合电极电吸附处理含盐废水的研究 周贵忠, 王兆丰, 王绚, 李文倩, 李少香 (1832)

靛基氯甲基化聚苯乙烯的制备及废水生化处理应用 张华雨, 许晴, 牛春梅, 王亚君, 侯正浩, 李绍英, 陈延明, 廉静, 吴士彬, 郭建博 (1838)

FePMo₁₂ 催化电化学反应降解染料废水的研究 王栗, 岳琳, 郭建博, 杨景亮, 廉静, 罗晓, 王开红 (1843)

实际污水培养好氧颗粒污泥及其特性研究 杨淑芳, 张健君, 邹高龙, 杜至力 (1850)

SFBR 中好氧颗粒污泥的培养及特性研究 龙焙, 杨昌柱, 濮文虹, 杨家宽, 白俊, 王晶, 周玄月, 蒋国盛, 李春阳, 刘福标 (1857)

不同好/厌氧区容积负荷对生物膜/颗粒污泥耦合工艺脱氮除磷的影响 尹航, 刘畅, 高辉, 高大文 (1866)

黄原酸化废弃污泥吸附 Cu²⁺ 研究 岑艳, 全向春, 姜晓满 (1871)

轮叶黑藻和穗花狐尾藻对铜的吸收机制研究 薛培英, 李国新, 赵全利 (1878)

不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对萘的吸附性能 黄华, 王雅雄, 唐景春, 朱文英 (1884)

北京常见绿化树种叶片富集重金属能力研究 李少宁, 孔令伟, 鲁绍伟, 陈波, 高琛, 石媛 (1891)

泰州市区重金属污染的藜袋法与路尘法评价研究 陈勤, 方炎明, 颜赞, 陈步金 (1901)

放牧对呼伦贝尔草甸草原土壤呼吸温度敏感性的影响 王旭, 闫瑞瑞, 邓钰, 闫玉春, 辛晓平 (1909)

苹果园土壤呼吸的变化及生物和非生物因素的影响 王蕊, 郭胜利, 刘庆芳, 张彦军, 姜继超, 郭慧敏, 李如剑 (1915)

重庆铁山坪森林土壤汞释放通量的影响因子研究 王琼, 罗遥, 杜宝玉, 叶芝祥, 段雷 (1922)

上海市郊区养殖场周边环境砷含量特征 奚功芳, 周守标, 丁海城, 姚春霞, 孔娟娟 (1928)

不同施氮量下水稻分蘖期光合碳向土壤碳库的输入及其分配的量化研究: ¹³C 连续标记法 谭立敏, 吴昊, 李卉, 周萍, 李科林, 王久荣, 葛体达, 袁红朝, 吴金水 (1933)

污灌区盐分累积对土壤汞吸附行为影响的模拟研究 郑顺安, 李晓华, 徐志宇 (1939)

石灰干化污泥稳定后土壤中 Pb、Cd 和 Zn 浸出行为的研究 李翔, 宋云, 刘永兵 (1946)

大连市海产品中短链氯化石蜡的含量与分布研究 虞俊超, 王宝盛, 王亚韡, 孟梅, 陈茹, 江桂斌 (1955)

应用生物配体模型(BLM)研究辽河与太湖水体中铜对大型溞的急性毒性 周腾耀, 曹莹, 覃璐玫, 张亚辉, 曾鸿鸣, 闫振广, 刘征涛 (1962)

氧化铜纳米颗粒对水稻幼苗根系代谢毒性的研究 王淑玲, 张玉喜, 刘汉柱, 辛华 (1968)

吐温 80 对苏云金芽孢杆菌降解三苯基锡的促进机制 黄捷, 叶锦韶, 尹华, 彭辉, 马嘉雯, 唐立涛, 王惜若 (1974)

牛粪混合液微生物燃料电池长期运行稳定性研究 焦燕, 张国栋, 赵庆良 (1981)

针铁矿对城市生活垃圾有机组分厌氧发酵的影响 杨露露, 岳正波, 陈天虎, 王进 (1988)

城市生活垃圾集装箱转运过程中污染物产生状况研究 王晓媛, 刘殷华, 汪飞, 黄长缨, 陆峰, 谢冰 (1994)

铈插层黏土负载铁催化剂在 H₂S 选择性催化氧化过程中催化性能的研究 孙超, 张鑫, 郝郑平, 窦广玉, 孙春宝 (2002)

脱硫酸水滑石衍生复合氧化物不同方法的制备与表征 祝春蕾, 王海林, 孙春宝 (2010)

固定污染源排气中 PM_{2.5} 采样方法综述 蒋靖坤, 邓建国, 李振, 李兴华, 段雷, 郝吉明 (2018)

产甲烷微生物研究概况 李煜珊, 李耀明, 欧阳志云 (2025)

《环境科学》征稿简则(1961) 《环境科学》征订启事(1967) 信息(1643, 1687, 1803, 1837)

电化学氧化 PFOA 阳极材料筛选及其机制研究

卓琼芳^{1,2}, 邓述波^{1,3}, 许振成², 余刚^{1,3*}

(1. 清华大学环境学院 POPs 研究中心, 北京 100084; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655; 3. 清华大学环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 全氟辛酸(PFOA)具有环境持久性及内分泌干扰性, 传统的生物降解及高级氧化法对 PFOA 的去除效果微弱. 本研究采用电化学氧化法降解 PFOA, 选取 BDD(掺硼金刚石电极)、Pt、Ti、Ti/RuO₂、Ti/RuO₂-IrO₂、Ti/In₂O₃、Ti/SnO₂-Sb₂O₅-IrO₂、Ti/SnO₂-Sb₂O₅-RhO₂、Ti/SnO₂-Sb₂O₅、Ti/SnO₂-Sb₂O₅-CeO₂ 和 Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃ 这 11 种阳极材料为备选电极. 采用线性扫描伏安法测试析氧电位(OEP), 评价 11 种电极对 PFOA 的降解效果和脱氟效果, 并采用超声-电化学协同方法间接证明 PFOA 分子在电极表面的直接电子转移是降解反应的第一步. Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃、Ti/SnO₂-Sb₂O₅-CeO₂、Ti/SnO₂-Sb₂O₅ 和 BDD 对 PFOA 有较好的电氧化效果, 降解率分别是 89.8%、89.8%、93.3% 和 98.0%. Pt、Ti/SnO₂-Sb₂O₅-RhO₂、Ti/SnO₂-Sb₂O₅-IrO₂ 和 Ti/In₂O₃ 对 PFOA 的电氧化效果微弱, 降解率分别是 2.1%、2.3%、12.5% 和 3.1%. 而 Ti、Ti/RuO₂ 和 Ti/RuO₂-IrO₂ 对 PFOA 没有电氧化能力. PFOA 分子经过电极表面的直接电化学氧化发生脱羧反应, 后经过逐步脱掉 CF₂ 单元的循环生成短链的全氟羧酸类化合物 C₆F₁₃COO⁻、C₅F₁₁COO⁻、C₄F₉COO⁻ 和 C₃F₇COO⁻.

关键词: 电化学; 全氟辛酸; 超声; BDD; Ti/SnO₂-Sb₂O₅

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)05-1810-07 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2014.05.025

Selection of Electrochemical Anodic Materials for PFOA Degradation and Its Mechanism

ZHUO Qiong-fang^{1,2}, DENG Shu-bo^{1,3}, XU Zhen-cheng², YU Gang^{1,3}

(1. POPs Research Center, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environment Protection, Guangzhou 510655, China; 3. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Perfluorooctanoate (PFOA) is environmentally stable and endocrine-disrupting. It was resistant to conventional biodegradation and advanced oxidation processes. Electrochemical oxidation method was adopted to degrade PFOA. The anodes, including BDD, Pt, Ti, Ti/RuO₂, Ti/RuO₂-IrO₂, Ti/In₂O₃, Ti/SnO₂-Sb₂O₅-IrO₂, Ti/SnO₂-Sb₂O₅-RhO₂, Ti/SnO₂-Sb₂O₅, Ti/SnO₂-Sb₂O₅-CeO₂ and Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃, were selected as the candidate materials. The oxygen evolution potential (OEP) were determined by linear sweep voltammetry (LSV). The degradation ratios and the defluorination ratios were used to evaluate the oxidation ability of anodic materials. Ultrasonic electrochemical oxidation indirectly demonstrated that direct electron transfer was the initial step for PFOA decomposition. The anodes of Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃, Ti/SnO₂-Sb₂O₅-CeO₂, Ti/SnO₂-Sb₂O₅ and BDD effectively degraded PFOA, and the decomposition ratios were 89.8%, 89.8%, 93.3% and 98.0%, respectively. The removal ratios of PFOA on Ti/SnO₂-Sb₂O₅-RhO₂, Ti/SnO₂-Sb₂O₅-IrO₂ and Ti/In₂O₃ anodes were low, and the values were 2.1%, 2.3%, 12.5% and 3.1%, respectively. However, Ti, Ti/RuO₂ and Ti/RuO₂-IrO₂ had no effect on PFOA. PFOA molecule transferred electrons to the anode, decarboxylated, and followed the CF₂ unzipping cycle. The intermediate products detected were C₆F₁₃COO⁻, C₅F₁₁COO⁻, C₄F₉COO⁻ and C₃F₇COO⁻.

Key words: electrochemistry; perfluorooctanoate(PFOA); ultrasonic; BDD; Ti/SnO₂-Sb₂O₅

PFOA 是人工合成的全氟化合物, 它的分子结构如图 1 所示. 具有较强的化学稳定性, 热稳定, 抗氧化性, 抗还原性及疏水疏油性^[1-4]. 即使在硫酸煮沸的条件下, C—F 键依旧保持稳定. 因而被广泛应用于染整、油漆、泡沫灭火剂、不粘锅、防水材料等产品^[5]. 目前, PFOA 已经在水体^[6,7]、沉积物^[8]、自来水^[9,10]、生物体^[11]等介质中广泛检出. PFOA 具有脂溶性, 在人体中易于富集, 很难排除体外^[12]. PFOA 在人体中代谢的半衰期为 3.5

a^[13]. 研究者报道 PFOA 具有生殖毒性、肝毒性、神经毒性等多种毒性^[14-16]. 因此有必要开展去除 PFOA 技术的研究, 减少向环境中的排放.

收稿日期: 2013-09-13; 修订日期: 2013-12-02

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21307036); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(PM-zx021-201211-132); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07206-003)

作者简介: 卓琼芳(1982~), 女, 博士研究生, 主要研究方向电化学氧化污染物, E-mail: zqf2001@126.com

* 通讯联系人, E-mail: yg-den@tsinghua.edu.cn

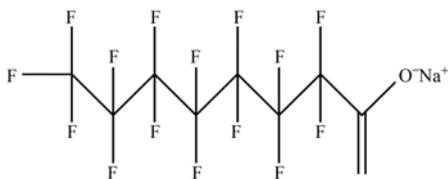


图 1 PFOA 的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of PFOA

电化学氧化法因其氧化剂来源于水电解产生的氧化性物种,如羟基自由基、过氧自由基、双氧水、活性氯等,或通过直接电化学氧化有机污染物,无需投加其他试剂,即可完成有机污染物降解,属于绿色化学过程,是一种高效的高级氧化法,对难降解有机污染物的降解具有显著效果. 电化学氧化反应是在电极表面,即“电极/溶液”界面进行,有机污染物的降解强烈依赖于阳极材料. 阳极材料是电化学氧化有机污染物的重要部分,决定电化学反应的速率. 因此,寻找较高析氧电位和疏水性强的阳极材料成为电化学处理技术的研究重点.

近年来,研究较多的阳极主要有石墨电极、Pt、 IrO_2 、 RuO_2 、 PbO_2 和 SnO_2 - Sb_2O_5 电极,电极基体多采用阀型金属 Ti、Al 和 Nb. Ti 廉价且有较高的机械强度,可反复使用,常被用作阳极基体. Stucki 等^[17]报道 Ti/SnO_2 -Sb 电极对有机污染物的降解效率是 Pt 的 5 倍,电流效率是 Pt 阳极的 5~7 倍. 当电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, Ti/SnO_2 - Sb_2O_5 对苯酚降解为 $150 \text{ mg}\cdot(\text{A}\cdot\text{h})^{-1}$, 而 PbO_2 和 Pt 阳极对苯酚降解率均低于 $50 \text{ mg}\cdot(\text{A}\cdot\text{h})^{-1}$. Martínez-Huitle 等^[18]比较了 Ti/IrO_2 和 Pb/PbO_2 对氯再酸的降解能力. 实验结果表明 Pb/PbO_2 电极的电流效率高于 Ti/IrO_2 电极的电流效率.

本研究选取较常使用的 BDD、Pt、Ti、 Ti/RuO_2 、 Ti/RuO_2 - IrO_2 、 $\text{Ti}/\text{In}_2\text{O}_3$ 、 Ti/SnO_2 - Sb_2O_5 - IrO_2 、 Ti/SnO_2 - Sb_2O_5 - RhO_2 、 Ti/SnO_2 - Sb_2O_5 、 Ti/SnO_2 - Sb_2O_5 - CeO_2 和 Ti/SnO_2 - Sb_2O_5 - Bi_2O_3 为备选电极,利用线性扫描伏安法对电极的析氧电位进行评价,考察电极对 PFOA 的降解性能,分析电氧化降解产物,探讨 PFOA 电化学降解机制,以期为选择可降解全氟化合物等难降解污染物的阳极材料提供理论性指导.

1 材料与方法

1.1 实验材料

试剂: BiCl_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 NaClO_4 、 IrCl_3 、 RhCl_3 和 SbCl_3 购自国药集团. $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 购自汕头

西陇化工厂有限公司. 乙二醇购自北京现代东方精细化学品有限公司. 柠檬酸、异丙醇和硝酸铅购自北京化工厂. InCl_3 购自上海江沪钛白化工有限公司.

材料: $\text{Ti}(\text{TA}_1)$, 1 mm 厚, 纯度 >99.8% 购自北京来宝利镀膜科技有限公司. Ti/RuO_2 和 Ti/RuO_2 - IrO_2 购自北京航天长空钛材设备加工中心. 铂片(厚 0.1 mm, 总面积 164 mm^2 , 其中 $10 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}$ 正方形, 柄的面积为 $2 \text{ mm}\times 32 \text{ mm}$ 的长方形)购自天津艾达恒晟科技发展有限公司. 电解反应器采用有机玻璃材料制成. 参比电极为饱和甘汞电极(232 型, SCE), 购自上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂. 恒温磁力搅拌器购自德国 IKA 集团. 电化学工作站(CHI636B)购自上海辰华仪器厂. 直流稳压稳流电源购自宁波鄞州求精电子电器厂.

1.2 实验方法

Ti 板的前处理: $42 \text{ mm}\times 42 \text{ mm}$ 和 $1 \text{ mm}\times 1 \text{ mm}$ 的钛板首先用 180 目的干砂纸打磨, 后分别用 300 目和 180 目防水砂纸打磨除掉表面氧化物. 放到质量比为 40% 的浓 NaOH 中 80°C 保持 2 h, 除掉表面的脂. 再放到质量比为 18% 的盐酸溶液中 98°C 保持 2 h 刻蚀. 处理完毕后, 放在稀酸中保存待用(防止被氧化).

$\text{Ti}/\text{In}_2\text{O}_3$ 电极的制备. 涂敷液制备如下: 0.12 g 柠檬酸与 0.13 g 乙二醇在 60°C 搅拌直到全部溶解. 再升温至 90°C , 将溶于 1.38 g InCl_3 的 12.5 mL 异丙醇缓慢倒入其中. 恒温 90°C 并搅拌保持 2 h. $\text{Ti}/\text{In}_2\text{O}_3$ 电极的涂敷: 用移液枪取一定量的涂敷液放到 $42 \text{ mm}\times 42 \text{ mm}$ 或 $10 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}$ 的钛板上, 双面涂敷. 涂敷后, 在 120°C 烘箱中保持 10 min 使其中的有机溶剂挥发掉. 再在 600°C 的马弗炉中煅烧 10 min. 从涂敷到煅烧的过程重复 16 次. 最后一次在 600°C 的马弗炉中煅烧 1 h.

Ti/SnO_2 - Sb_2O_5 - Bi_2O_3 电极的制备: 按 $\text{Sn}:\text{Sb}:\text{Bi}=89:3:8$ (摩尔比) 取 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 溶于 25 mL 异丙醇中, 再取相应量的 BiCl_3 于 5 mL 异丙醇中, 按照 $\text{Sn}:\text{柠檬酸}:\text{乙二醇}=1:3:10$ (摩尔比) 取柠檬酸和乙二醇相应量混合, 60°C 搅拌直至全部溶解. 再升高到 90°C , 将 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 的异丙醇溶液以及 BiCl_3 的异丙醇溶液倒入其中. 加入若干滴浓 HNO_3 促进酯化反应, 保持 90°C 搅拌 ($1500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 2 h 得到溶胶-凝胶. 制得涂层负载量 $1.67 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. $\text{Ti}/\text{In}_2\text{O}_3$ 电极的涂覆方法与 Ti/SnO_2 - Sb_2O_5 - Bi_2O_3 涂敷方法一致. Ti/SnO_2 - Sb_2O_5 - CeO_2 、 Ti/SnO_2 - Sb_2O_5 、 Ti/SnO_2 - Sb_2O_5 - IrO_2 和 Ti/SnO_2 -

$\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-Rh}_2\text{O}_3$ 电极的制备方法同 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相似, 对应元素的摩尔比相同. 掺硼金刚石电极(BDD)购自中国科学院理化技术研究所.

电化学氧化装置如图 2 所示, 长 70 mm, 宽 50 mm, 高 60 mm. 工作电极 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的有效面积 35.28 cm^2 (双面). 以 Ti 板作对电极, 工作电极和对电极间的距离为 10 mm, 同时采用饱和甘汞电极为参比电极. 恒温磁力搅拌子转速设为 $1500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 水浴温度设为 30°C . 超声波辅助电化学氧化 PFOA 如图 3 所示. 超声波频率为 33 kHz、超声电流为 0.21 A、功率密度为 $20\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、超声波探头面积为 1.07 cm^2 . 声电协同装置中电化学设备材料部分同单独电化学氧化的设备材料一致, 工作电极为 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 对电极为 Ti 板, 参比电极为饱和甘汞电极.

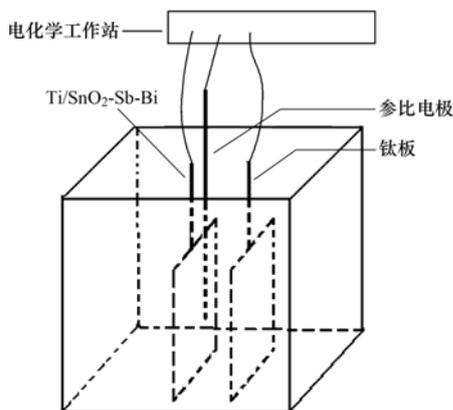


图 2 电化学反应器

Fig. 2 Schematic for electrochemical oxidation of PFOA

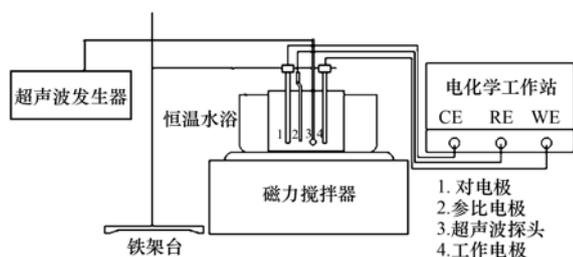


图 3 超声波辅助电化学氧化 PFOA 装置

Fig. 3 Set up for ultrasonic electrochemical oxidation of PFOA

1.3 分析方法

采用 HPLC (LC-10ADvp, Shima-dzu) 分析 PFOA 的浓度. HPLC 装配有 TC-C18 柱 (Agilent, $4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$), CDD-6A 电导检测器. 柱温 40°C , 流动相为 65/35 (体积比) 的甲醇/ $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaH}_2\text{PO}_4$, 流速 $1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 定量环 $20\text{ }\mu\text{L}$. 采用外标法定量, PFOA 检测限 $0.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

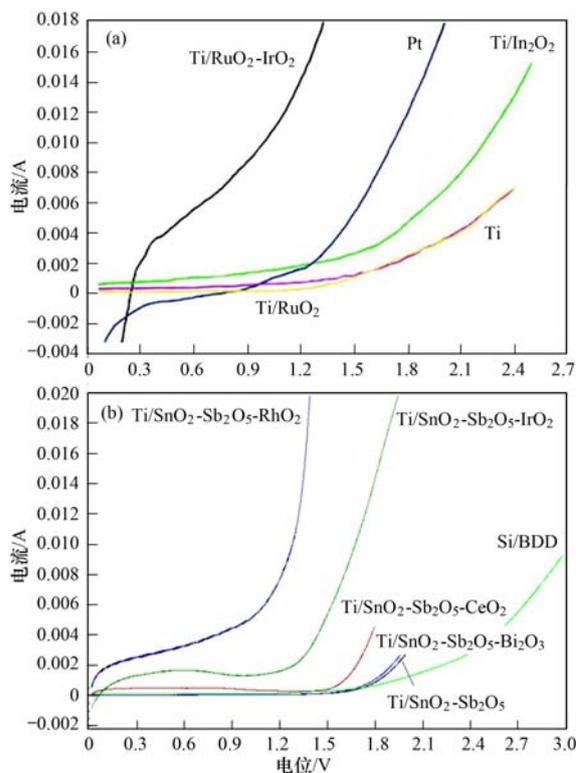
保留时间为 9.5 min.

氟离子采用离子色谱检测 (Dionex, ICS-1000, USA). 离子色谱装配有自动进样系统 (定量环 $25\text{ }\mu\text{L}$)、抑制器、泵、保护柱 (Dionex AG22, $4\text{ mm}\times 50\text{ mm}$, USA) 和分离柱 (Dionex AG22, $4\text{ mm}\times 250\text{ mm}$, USA), 柱温箱 (30°C) 和电导检测器. 流动相为 $4.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{CO}_3/1.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaHCO}_3$, 流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 保留时间为 4.1 min, 检测限为 $0.028\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 电极的析氧电位

在电化学氧化污染物的过程中, 阳极析氧反应是主要的竞争反应, 也是使得电流效率低的一个重要原因. 极化曲线测定在 $1.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaClO_4 电解质中进行线性扫描伏安曲线测试, 工作电极面积为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ (双面涂敷), 对电极为 Pt ($10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$, 厚 0.1 mm), 参比电极为饱和甘汞电极. 电极的线性扫描伏安曲线如图 4 所示. 析氧电位汇于表 1, 从中可以看出, Pt、Ti/RuO₂、Ti/RuO₂-



(a) $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ 、Pt、 $\text{Ti/In}_2\text{O}_3$ 、 Ti/RuO_2 和 Ti; (b) BDD、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Rh}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ 、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ 、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$

图 4 备选电极的线性扫描伏安曲线

Fig. 4 LSV curves for anodic materials

IrO_2 、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ 和 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RhO}_2$ 电极具有较低的析氧电位. Ti 、 BDD 、 $\text{Ti/In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ 和 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 电极析氧电位较高. 掺杂了 Rh 和 Ir 的 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 电极较大程度地降低了析氧电位.

表 1 备选电极的析氧电势

Table 1 Oxygen evolution potential for the candidate anodes

电极	OEP/V	电极	OEP/V
Pt	1.20	$\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$	1.54
Ti	1.53	$\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$	1.53
Ti/RuO_2	1.23	$\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$	1.45
$\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$	1.10	$\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RhO}_2$	1.41
$\text{Ti/In}_2\text{O}_3$	1.40	$\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$	1.56
		BDD	2.30

2.2 不同电极对 PFOA 的降解性能

PFOA 属难降解污染物, 即使羟基自由基对 PFOA 的降解作用也是微乎其微的^[19]. 为了寻找可降解 PFOA 的电极, 选择 11 种电极评价其对 PFOA 的降解效果(表 2). Ti/RuO_2 和 $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ 对 PFOA 无降解作用, 这 2 个电极的析氧电位较低, 电量消耗于析氧副反应, 电化学氧化能力不强. Pt 、 $\text{Ti/In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ 和 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RhO}_2$ 对 PFOA 的降解能力非常弱. 而 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ 和 BDD 对 PFOA 有较高的降解率与脱氟率. $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 对 PFOA 的降解率为 93.3%, 脱氟率为 55.7%; $\text{Ti/SnO}_2\text{-$

$\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ 对 PFOA 的降解率为 89.8%, 脱氟率为 54.1%; BDD 对 PFOA 的降解率为 98%. $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ 和 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 电极的电化学氧化能力相差不大, 如图 5~7 所示.

BDD 电极有着传统电极无可比拟的性质, 如析氧电位高、疏水性强、抗污能力强、表面光滑致密^[20,21]. Carter 等^[22]通过密度泛函理论推得 BDD 对全氟辛基磺酸的降解速控步骤是分子在电极表面的直接电化学氧化. Zhu 等^[23]认为 BDD 具有强的氧化能力在于其析氧电位高和电极表面疏水性强, 产生的羟基自由基不易吸附在电极表面, 主要以自由态的羟基自由基存在. 从而使得电极表面有更多未被羟基自由基吸附的活性位点, 提高了 PFOA 在电极表面的吸附可能性, 增大了直接电化学氧化的能力. 掺杂了 Ir 和 Rh 的 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 电极析氧电位降低, 同时也降低了其对 PFOA 的去除率, 析氧电位降低的越多, PFOA 去除率随之降低的也越多. 进一步证明了析氧电位越高越有益于电氧化反应的发生. Ti 和 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ 电极的析氧电位都均是 1.53 V, 但是对 PFOA 的降解率却相差很大. 这可能是由于 Ti 表面材料亲水性较强, 产生的羟基自由基大部分吸附在电极表面, 阻碍了 PFOA 分子与电极表面接触的机会, 使降解率非常低.

表 2 11 种电极对 PFOA 进行电化学氧化 3 h 的降解率及脱氟率

Table 2 Degradation ratios and defluorination ratios after electrolysis of PFOA for 3 h at eleven anodic materials

电极	PFOA 降解率/%	脱氟率/%	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	体积/mL
Ti	无	无	10	200
Ti/RuO_2	无	无	50	200
$\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$	无	无	50	200
Pt	2.1	1.2	100	40
$\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RhO}_2$	2.3	1.3	100	200
$\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$	12.5	0.5	100	200
$\text{Ti/In}_2\text{O}_3$	3.1	2.1	25	200
$\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$	89.8	53.8	100	200
$\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$	89.8	54.1	100	200
$\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$	93.3	55.7	100	200
BDD	98.0	—	50	40

3 PFOA 降解路径及机制探讨

为了进一步确认 PFOA 在 $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 电极表面的直接电化学氧化是 PFOA 分子发生化学变化的第一步, 采用超声波协同电化学氧化法降解 PFOA. 声电协同装置如图 3 所示. 超声波频率 33 kHz、超声电流 0.21 A、功率密度 $20\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、超声

波探头面积 1.07 cm^2 . 同时, 电化学工作站设定电流密度 $14.17\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 对电解质为 $1.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaClO_4 、温度 32°C 、体积 200 mL、浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PFOA 溶液进行超声-电化学协同降解 2 h. 实验结果如表 3 所示. 当采用恒电流法对 PFOA 进行电化学氧化时, PFOA 的降解率和脱氟率分别为 75.14% 和 43.79%. 但是在声电协同作用下,

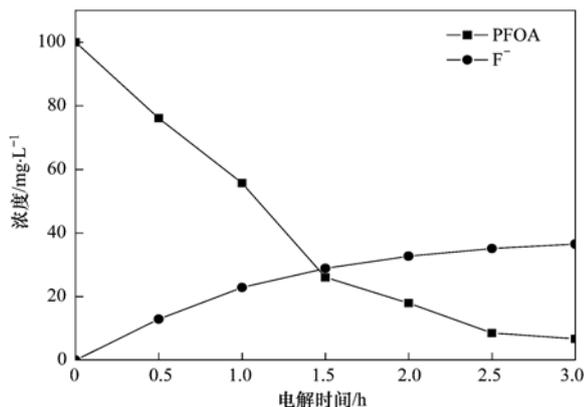


图 5 Ti/SnO₂-Sb₂O₅ 电极作用下 PFOA 及 F⁻ 浓度随时间的变化

Fig. 5 Variation of PFOA and F⁻ concentrations in the electrolysis processes at Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anode

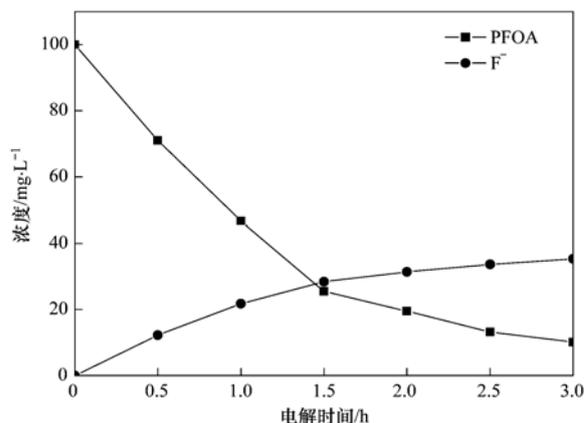


图 7 Ti/SnO₂-Sb₂O₅-CeO₂ 电极作用下 PFOA 和 F⁻ 浓度随时间的变化

Fig. 7 Variation of PFOA and F⁻ concentrations in the electrolysis processes at Ti/SnO₂-Sb₂O₅-CeO₂ anode

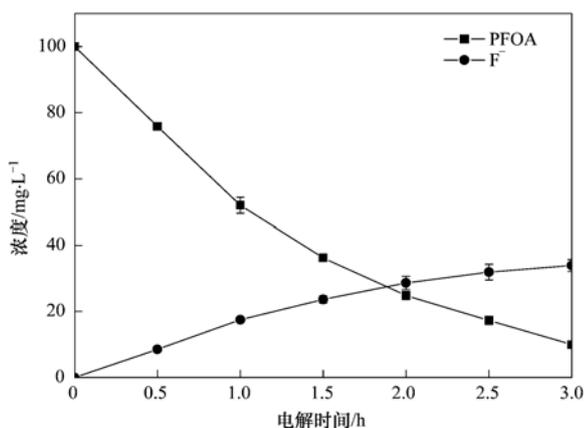


图 6 Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃ 电极作用下 PFOA 和 F⁻ 浓度随时间的变化

Fig. 6 Variation of PFOA and F⁻ concentrations in the electrolysis processes at Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃ anode

PFOA 的降解率和脱氟率分别降低到 1.3% 和 0.47%。超声波在液体中传播时,会在液体中形成高压,使得水分子形成空洞-空化核,当空化核达到一定的压力时破裂。破裂时产生强烈的冲击力将吸附在电极表面的 PFOA 剥离下来,使得 PFOA 分子无法完成在电极表面的直接电化学氧化,而电解过程中产生的羟基自由基对 PFOA 作用微弱,使得在

表 3 超声化学、电化学氧化和声电协同对 PFOA 的降解率和脱氟率的影响

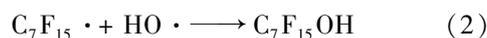
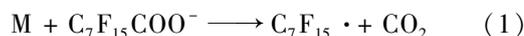
Table 3 Effects of ultrasonic, electrochemical oxidation and ultrasonic electrochemical oxidation on the degradation and defluorination ratios of PFOA

方法	降解率/%	脱氟率/%
恒电流	75.14	43.79
恒电流 + 超声	1.3	0.47
超声	无	无

声电协同过程中, PFOA 降解率和脱氟率很低. 间接证明了 PFOA 在电极表面的直接电子转移是速控步骤.

设定电流密度为 4.25 mA·cm⁻², 采用 Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃ 对电解质为 1.4 g·L⁻¹ NaClO₄、温度为 32℃、体积为 25 mL、浓度为 50 mg·L⁻¹ 的 PFOA 溶液进行电化学氧化 60.5 h, 检测到的中间产物有 C₆F₁₃COO⁻、C₅F₁₁COO⁻、C₄F₉COO⁻ 和 C₃F₇COO⁻, 其浓度随时间的变化如图 8 所示. C₆F₁₃COO⁻、C₅F₁₁COO⁻、C₄F₉COO⁻ 和 C₃F₇COO⁻ 的浓度在 60.5 h 内先升高达浓度最大值, 而后降低. C₆F₁₃COO⁻ 和 C₅F₁₁COO⁻ 在电氧化 1 h 达最大浓度, 随后逐渐降低. C₄F₉COO⁻ 浓度在电解 2 h 时达浓度最高, 随后浓度逐渐降低. C₃F₇COO⁻ 在电解 5 h 达最大浓度, 随后浓度逐渐降低.

在以上实验结果的基础上, 推测电化学氧化 PFOA 的降解机制. 首先, PFOA 分子在电极表面发生脱羧反应[式(1)]^[24,25], 产生的 C₇F₁₅· 与羟基自由基结合, 形成不稳定的醇 C₇F₁₅OH[式(2)]^[26], C₇F₁₅OH 分解为 HF 和 C₆F₁₃COF[式(3)]^[27]. 全氟碳酰氟水解为 C₆F₁₃COO⁻ 和 HF[式(4)]^[28,29], 由此脱掉一个 CF₂ 单元. 生成的 C₆F₁₃COO⁻ 重复进行[式(1)~(4)]的循环过程, 继续脱 CF₂ 单元的解链过程, 生成的全氟己酸再次重复式(1)~(4), 生成全氟戊酸. 以此类推, 从而生成碳链更短的全氟羧酸. 理论上, PFOA 可完全矿化为 CO₂ 和 HF.



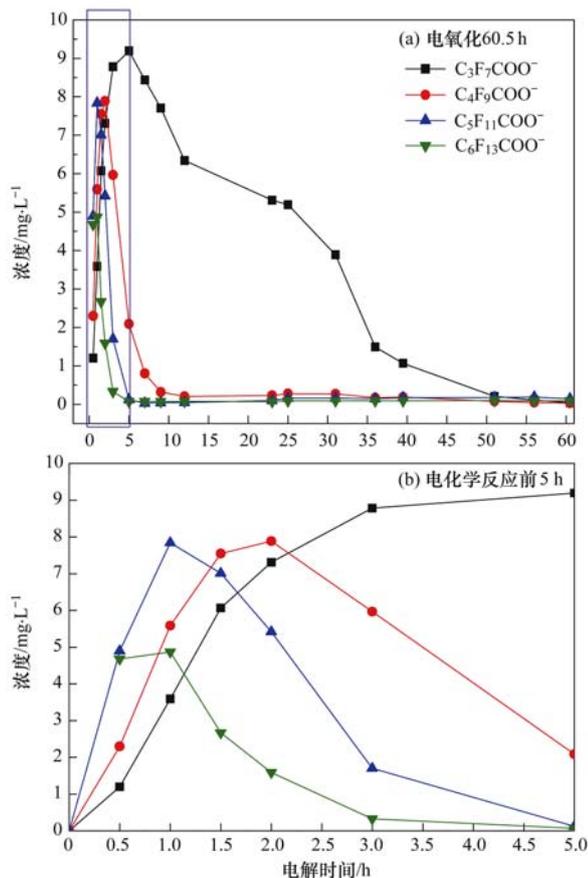
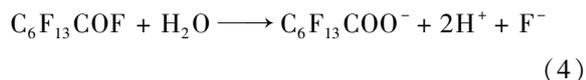


图8 电氧化 60.5 h, 中间产物浓度随时间的变化和电化学反应前 5 h 的放大图

Fig. 8 Variation of intermediates concentrations within 60.5 h and magnified view of intermediates concentration in the first 5 h electrolysis



4 结论

(1) 备选电极析氧电位大小排序为 BDD > Ti/SnO₂-Sb₂O₅ ≈ Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃ ≈ Ti/SnO₂-Sb₂O₅-CeO₂ ≈ Ti > Ti/SnO₂-Sb₂O₅-IrO₂ > Ti/SnO₂-Sb₂O₅-RhO₂ > Ti/In₂O₃ > Ti/RuO₂ > Pt > Ti/RuO₂-IrO₂. Bi 和 Ce 掺杂的 Ti/SnO₂-Sb₂O₅ 电极对析氧电位影响不大, 而 Ir 和 Rh 的掺杂降低了 Ti/SnO₂-Sb₂O₅ 电极的析氧电位。

(2) 备选电极对 PFOA 降解率的大小排序为 BDD > Ti/SnO₂-Sb₂O₅ > Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃ ≈ Ti/SnO₂-Sb₂O₅-CeO₂ > Ti/SnO₂-Sb₂O₅-IrO₂ > Ti/In₂O₃ > Ti/SnO₂-Sb₂O₅-RhO₂ > Pt > Ti/RuO₂-IrO₂ ≈ Ti/RuO₂ ≈ Ti. 析氧电位高和疏水性强的电极对 PFOA 的氧化能力强, 比如 BDD 电极. 析氧电位较

高而亲水性强的 Ti 电极对 PFOA 的氧化能力弱. Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃ 阳极电氧化系统下 PFOA 的降解率 75.14%, 而声电协同系统下 PFOA 的降解率为 1.3%, 间接证明了 PFOA 在电极表面的直接电氧化是降解反应的速控步骤。

(3) 采用 Ti/SnO₂-Sb₂O₅-Bi₂O₃ 阳极电氧化 PFOA 的中间产物有 C₃F₇COO⁻、C₄F₉COO⁻、C₅F₁₁COO⁻ 和 C₆F₁₃COO⁻. PFOA 降解的第一步是在电极表面发生脱羧反应, 产生全氟庚基自由基, 再与羟基自由基结合, 生成全氟庚醇, 全氟庚醇发生分解和水解反应, 逐步脱掉 CF₂ 单元, 生成碳链较短的全氟羧酸类化合物。

参考文献:

- [1] Li X N, Chen S, Quan X, *et al.* Enhanced adsorption of PFOA and PFOS on multiwalled carbon nanotubes under electrochemical assistance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45** (19): 8498-8505.
- [2] Li Z M, Zhang P Y, Shao T, *et al.* In₂O₃ nanoporous nanosphere: a highly efficient photocatalyst for decomposition of perfluorooctanoic acid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **125** (21): 350-357.
- [3] Vecitis C, Park H, Cheng J, *et al.* Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2009, **3**(2): 129-151.
- [4] 张长, 于茜, 曾光明, 等. 全氟辛酸(PFOA)紫外光化学降解特性与机理[J]. *中国科学(B辑): 化学*, 2011, **41** (6): 964-975.
- [5] 张建新, 胡显权, 何炯, 等. PFOA 替代品制备含氟高聚物的应用研发[J]. *有机氟工业*, 2010, (3): 27-30.
- [6] Shi Y L, Pan Y Y, Wang J M, *et al.* Distribution of perfluorinated compounds in water, sediment, biota and floating plants in Baiyangdian Lake, China [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, **14**(2): 636-642.
- [7] Sun H W, Li F S, Zhang T, *et al.* Perfluorinated compounds in surface waters and WWTPs in Shenyang, China: mass flows and source analysis [J]. *Water Research*, 2011, **45** (15): 4483-4490.
- [8] Theobald N, Caliebe C, Gerwinski W, *et al.* Occurrence of perfluorinated organic acids in the North and Baltic Seas. Part 2: distribution in sediments [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, **19**(2): 313-324.
- [9] Lien N P H, Fujii S, Tanaka S, *et al.* Perfluorinated substances in tap water of Japan and several countries and their relationship to surface water contamination [J]. *Environmental Engineering Research*, 2006, **43**(1): 611-618.
- [10] Mak Y L, Taniyasu S, Yeung L W Y, *et al.* Perfluorinated compounds in tap water from China and several other countries [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (13): 4824-4829.

- [11] Sedlak M D, Greig D J. Perfluoroalkyl compounds (PFCs) in wildlife from an urban estuary [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, **14**(1): 146-154.
- [12] Olsen G W, Hansen K J, Stevenson L A, *et al.* Human donor liver and serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other perfluorochemicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(5): 888-891.
- [13] Olsen G W, Burris J M, Ehresman D J, *et al.* Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2007, **115**(9): 1298-1305.
- [14] 曹金玲, 席北斗, 许其功, 等. 水环境中 PFOA 和 PFOS 的质量浓度分布及其生态毒性 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(10): 2817-2826.
- [15] 叶露, 吴玲玲, 蒋雨希, 等. PFOS/PFOA 对斑马鱼 (*Danio rerio*) 胚胎致毒效应研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(6): 1727-1732.
- [16] Nakayama S, Harada K, Inoue K, *et al.* Distributions of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Japan and their toxicities [J]. *Environmental Sciences*, 2005, **12**(6): 293-313.
- [17] Stucki S, Kötzer R, Carcer B, *et al.* Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes part II: anode performance and applications [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1991, **21**(2): 99-104.
- [18] Martínez-Huitle C A, Quiroz M A, Cominellis C, *et al.* Electrochemical incineration of chloranilic acid using Ti/IrO₂, Pb/PbO₂ and Si/BDD electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, **50**(4): 949-956.
- [19] Moriwaki H, Takagi Y, Tanana M, *et al.* Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(9): 3388-3392.
- [20] Ferro S, De Battisti A. Electron transfer reactions at conductive diamond electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, **47**(10): 1641-1649.
- [21] Park J, Quaiserová-Mocko V, Pecková K, *et al.* Fabrication, characterization, and application of a diamond microelectrode for electrochemical measurement of norepinephrine release from the sympathetic nervous system [J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, **15**(4-8): 761-772.
- [22] Carter K E, Farrell J. Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(16): 6111-6115.
- [23] Zhu X P, Tong M P, Shi S Y, *et al.* Essential explanation of the strong mineralization performance of boron-doped diamond electrodes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(13): 4914-4920.
- [24] Kutsuna S, Hori H. Rate Constants for aqueous-phase reactions of SO₄⁻ with C₂F₅C(O)O⁻ and C₃F₇C(O)O⁻ at 298 K [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2007, **39**(5): 276-288.
- [25] Dolbier W R Jr. Structure, reactivity, and chemistry of fluoroalkyl radicals [J]. *Chemical Reviews*, 1996, **96**(5): 1557-1584.
- [26] Hori H, Hayakawa E, Einaga H, *et al.* Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(22): 6118-6124.
- [27] Nohara K, Toma M, Kutsuna S, *et al.* Cl atom-initiated oxidation of three homologous methyl perfluoroalkyl ethers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(1): 114-120.
- [28] Wallington T J, Hurley M D, Fracheboud J M, *et al.* Role of excited CF₃CFHO radicals in the atmospheric chemistry of HFC-134a [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**(46): 18116-18122.
- [29] De Bruyn W J, Shorter J A, Davidovits P, *et al.* Uptake of haloacetyl and carbonyl halides by water surfaces [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(5): 1179-1185.

CONTENTS

Emission Factors and PM Chemical Composition Study of Biomass Burning in the Yangtze River Delta Region	TANG Xi-bin, HUANG Cheng, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1623)
Size Distributions and Source Apportionment of Soluble Ions in Aerosol in Nanjing	XUE Guo-qiang, ZHU Bin, WANG Hong-lei (1633)
Characteristics of Particulate Matters and Its Chemical Compositions During the Dust Episodes in Shanghai in Spring, 2011	LI Gui-ling, ZHOU Min, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (1644)
Numerical Modeling Analysis of Secondary Organic Aerosol (SOA) Combined with the Ground-based Measurements in the Pearl River Delta Region	GUO Xiao-shuang, SITU Shu-ping, WANG Xue-mei, <i>et al.</i> (1654)
Observation of a Photochemical Event in Jiaying During Summer 2013	SHEN Li-juan, LI Li, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (1662)
Spatial and Temporal Variations of Near Surface Atmospheric CO ₂ with Mobile Measurements in Fall and Spring in Xiamen, China	LI Yan-li, XING Zhen-yu, MU Chao, <i>et al.</i> (1671)
Isotope Compositions of Elemental Carbon in the Smoke and Ash from Crop Straw Combustion	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (1680)
Development of a Chemical Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer for Continuous Measurements of Atmospheric Hydroxyl Radical	DOU Jian, HUA Lei, HOU Ke-yong, <i>et al.</i> (1688)
Residual Levels of Acetochlor in Source Water and Drinking Water of China's Major Cities	YU Zhi-yong, JIN Fen, LI Hong-yan, <i>et al.</i> (1694)
Vertical Distribution of Water Quality and Its Influence on Underwater Light Field in Lake Chaohu	MA Meng-xiao, ZHANG Yu-chao, QIAN Xin, <i>et al.</i> (1698)
Correlation Between Aquatic Plant Diversity and Water Environment in the Typical Sites of Hangzhou Section of the Beijing-Hangzhou Grand Canal	LU Yin, XU Xiao-lu, ZHANG De-yong, <i>et al.</i> (1708)
Nitrogen and Phosphate Pollution Characteristics and Eutrophication Evaluation for Typical Urban Landscape Waters in Hefei City	LI Ru-zhong, LIU Ke-feng, QIAN Jing, <i>et al.</i> (1718)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Sediments and Estimation of the Nutrients Fluxes in Longjinghu Lake, Chongqing City, During the Initial Impoundment Period	PAN Yan-an, LEI Pei, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1727)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides (OCPs) in the Water of Lake Qiandao and Its Major Input Rivers	TANG Fang-liang, ZHANG Ming, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (1735)
Distribution of Potential Pathogenic Bacteria in the Jiulong River Watershed	HOU Li-yuan, HU An-yi, Ma Ying, <i>et al.</i> (1742)
Influence of the River-lake Relation Change on the Distribution of Heavy Metal and Ecological Risk Assessment in the Surface Sediment of Poyang Lake	LIU Wan-qing, NI Zhao-kui, WU Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1750)
Spatiotemporal Variation Characteristics of Heavy Metals Pollution in the Water, Soil and Sediments Environment of the Lean River-Poyang Lake Wetland	JIAN Min-fei, LI Ling-yu, XU Peng-fei, <i>et al.</i> (1759)
Dissolved Organic Matter (DOM) Dynamics in Karst Aquifer Systems	YAO Xin, ZOU Sheng-zhang, XIA Ri-yuan, <i>et al.</i> (1766)
Sensitivity Analysis of AnnAGNPS Model's Hydrology and Water Quality Parameters Based on the Perturbation Analysis Method	XI Qing, LI Zhao-fu, LUO Chuan (1773)
Movement Characteristics of <i>Cyanobacteria</i> Under Stress of Water-Lifting Aeration	SUN Xiu-xiu, CONG Hai-bing, GAO Zheng-juan, <i>et al.</i> (1781)
Influence of Light Wavelength and Intensity on the Reduction of Divalent Mercury in Aquatic System	LI Xi-jia, ZHONG Zi-xuan, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (1788)
Dynamic Effects of Commonly Co-Existing Anions on the Removal of Selenite from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron	YANG Wen-jun, GUO Ying-qing, DU Er-deng (1793)
BiOBr Promoted the Photocatalytic Degradation of Beta-cypermethrin Under Visible Light	PENG Yi-zhu, ZHAO Xiao-rong, JIA Man-ke, <i>et al.</i> (1798)
Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto Magnetic Fe ₃ O ₄ /Graphene Oxide Nanoparticles	CHANG Qing, JIANG Guo-dong, HU Meng-xuan, <i>et al.</i> (1804)
Selection of Electrochemical Anodic Materials for PFOA Degradation and Its Mechanism	ZHUO Qiong-fang, DENG Shu-bo, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (1810)
Occurrence and Fate of Typical Antibiotics in a Wastewater Treatment Plant in Southwest China	GAN Xiu-mei, YAN Qing, GAO Xu, <i>et al.</i> (1817)
Effects and Mechanism on Removing Organics and Reduction of Membrane Fouling Using Granular Macro-Porous Anion Exchange Resin in Drinking Water Treatment	HE Huan, DONG Bing-zhi, XU Guang-hong, <i>et al.</i> (1824)
Research on Treatment of High Salt Wastewater by the Graphite and Activated Carbon Fiber Composite Electrodes	ZHOU Gui-zhong, WANG Zhao-feng, WANG Xuan, <i>et al.</i> (1832)
Preparation and Application of the Quinonyl Chloromethylation Polystyrene in Biological Treatment of Wastewater	ZHANG Hua-yu, XU Qing, NIU Chun-mei, <i>et al.</i> (1838)
Enhanced Electro-Catalytic Oxidation of Dye Wastewater with FePMo ₁₂ Adopted Catalyst	WANG Li, YUE Lin, GUO Jian-bo, <i>et al.</i> (1843)
Formation and Characterization of Aerobic Granules in a Pilot-scale Reactor for Real Wastewater Treatment	YANG Shu-fang, ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, <i>et al.</i> (1850)
Research on Cultivation of Aerobic Granular Sludge and Its Characteristics in Sequencing Fed Batch Reactor	LONG Bei, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (1857)
Effect of Different Volume Loading of Aerobic/Anaerobic Zone on Nitrogen and Phosphorus Removal by Biofilm and Granular Sludge Coupling Process	YIN Hang, LIU Chang, GAO Hui, <i>et al.</i> (1866)
Adsorption of Cu ²⁺ by Xanthate-Functionalized Waste Sludge	CEN Yan, QUAN Xiang-chun, JIANG Xiao-man (1871)
Mechanisms of Copper Uptake by Submerged Plant <i>Hydrilla verticillata</i> (L. f.) Royle and <i>Myriophyllum spicatum</i> L.	XUE Pei-ying, LI Guo-xin, ZHAO Quan-li (1878)
Properties of Maize Stalk Biochar Produced Under Different Pyrolysis Temperatures and Its Sorption Capability to Naphthalene	HUANG Hua, WANG Ya-xiong, TANG Jing-chun, <i>et al.</i> (1884)
Beijing Common Green Tree Leaves' Accumulation Capacity for Heavy Metals	LI Shao-ming, KONG Ling-wei, LI Shao-wei, <i>et al.</i> (1891)
Assessment of Heavy Metal Contamination by Moss-bag Method and Road-dust Method for Taizhou Urban Area	CHEN Qin, FANG Yan-ming, YAN Yun, <i>et al.</i> (1901)
Effect of Grazing on the Temperature Sensitivity of Soil Respiration in Hulunber Meadow Steppe	WANG Xu, YAN Rui-rui, DENG Yu, <i>et al.</i> (1909)
Variation Characteristic in Soil Respiration of Apple Orchard and Its Biotic and Abiotic Influencing Factors	WANG Rui, GUO Sheng-li, LIU Qing-fang, <i>et al.</i> (1915)
Influencing Factors of Mercury Emission Flux from Forest Soil at Tieshanping, Chongqing	WANG Qiong, LUO Yao, DU Bao-yu, <i>et al.</i> (1922)
Characteristics of Arsenic Content in the Livestock Farms' Surrounding Environment in Shanghai Suburbs	XI Gong-fang, ZHOU Shou-biao, DING Hai-cheng, <i>et al.</i> (1928)
Input and Distribution of Rice Photosynthesized Carbon in the Tillering Stage Under Different Nitrogen Application Following Continuous ¹³ C Labeling	TAN Li-min, WU Hao, LI Hui, <i>et al.</i> (1933)
Simulation Study on the Effect of Salinity on the Adsorption Behavior of Mercury in Wastewater-Irrigated Area	ZHENG Shun-an, LI Xiao-hua, XU Zhi-yu (1939)
Leaching Behavior of Pb, Cd and Zn from Soil Stabilized by Lime Stabilized Sludge	LI Xiang, SONG Yun, LIU Yong-bing (1946)
Levels and Distribution of Short Chain Chlorinated Paraffins in Seaford from Dalian, China	YU Jun-chao, WANG Thanh, WANG Ya-wei, <i>et al.</i> (1955)
Application of Biotic Ligand Model for the Acute Toxicity of Copper to <i>Daphnia magna</i> in Water of Liaohe River and Taihu Lake	ZHOU Teng-yao, CAO ying, QIN Lu-mei, <i>et al.</i> (1962)
Phytotoxicity of Copper Oxide Nanoparticles to Metabolic Activity in the Roots of Rice	WANG Shu-ling, ZHANG Yu-xi, LIU Han-zhu, <i>et al.</i> (1968)
Enhancing Effect of Tween 80 on Degradation of Triphenyltin by <i>Bacillus thuringiensis</i>	HUANG Jie, YE Jin-shao, YIN Hua, <i>et al.</i> (1974)
Long-term Performance of Microbial Fuel Cell Using Manure as Substrate	JIAO Yan, ZHANG Guo-dong, ZHAO Qing-liang (1981)
Influence of Goethite on Anaerobic Fermentation of Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW)	YANG Lu-lu, YUE Zheng-bo, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (1988)
Pollutants Produced in Municipal Refuse Container During Transfer Process	WANG Xiao-yuan, LIU Yin-hua, WANG Fei, <i>et al.</i> (1994)
Selective Catalytic Oxidation of H ₂ S over Supported Fe Catalysts on CeO ₂ -Intercalated Laponite Clay	SUN Chao, ZHANG Xin, HAO Zheng-ping, <i>et al.</i> (2002)
Preparation by Different Methods and Characterization of Desulfurization Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	ZHU Chun-lei, WANG Hai-lin, SUN Chun-bao (2010)
Sampling Methods for PM _{2.5} from Stationary Sources: a Review	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2018)
A Research Overview of Methanogens	LI Yu-shan, LI Yao-ming, OUYANG Zhi-yun (2025)

《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)

2014年5月15日 35卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 5 May 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行