

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第2期

Vol.36 No.2

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

霾与非霾期间汞在不同粒径颗粒物上的分布特征	朱琮宇,程金平,魏雨晴,薄丹丹,陈筱佳,江璇,王文华(373)
大气传输路径对上甸子本底站气溶胶光学特性的影响	蒲维维,石雪峰,马志强,赵秀娟,张小玲,徐晓峰(379)
近3年太原市夏季降水的化学特征研究	郭晓方,崔阳,王开扬,何秋生,王新明(388)
太原市PM _{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征	刘珊,彭林,温彦平,白慧玲,刘凤娴,史美鲜,李丽娟(396)
青海省西宁市和天峻县大气颗粒物中有机氯农药和类二噁英多氯联苯的水平与分布	李秋旭,何畅,马召辉,马丽花,扎西卓玛,王英,金军(402)
北京10个常绿树种颗粒物吸附能力研究	王兵,张维康,牛香,王晓燕(408)
人工湿地空气微生物群落碳源代谢特征	宋志文,王琳,徐爱玲,吴等等,夏岩(415)
春季融雪补给后巩乃斯河水物理化学性质空间分布特征研究	刘翔,郭玲鹏,张飞云,马杰,牟书勇,赵鑫,李兰海(421)
青藏高原湖泊小流域水体离子组成特征及来源分析	李鹤,李军,刘小龙,杨曦,张伟,王洁,牛颖权(430)
亚热带深水水库——龙滩水库季节性分层与富营养化特征分析	张垒,李秋华,黄国佳,欧腾,李钊,吴迪,周黔兰,高廷进(438)
长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性	金晓丹,吴昊,陈志明,宋红军,何义亮(448)
黄河口溶解无机碳时空分布特征及影响因素研究	郭兴森,吕迎春,孙志高,王传远,赵全升(457)
苕溪干流悬浮物和沉积物的磷形态分布及成因分析	陈海龙,袁旭音,王欢,李正阳,许海燕(464)
滇池表层沉积物氮污染特征及其潜在矿化能力	孟亚媛,王圣瑞,焦立新,刘文斌,肖焱波,祖维美,徐天敏,丁帅,周童(471)
城郊排水沟渠溶质传输的暂态存储影响及参数灵敏性	李如忠,钱靖,董玉红,唐文坤,杨继伟(481)
艾比湖表层沉积物重金属的来源、污染和潜在生态风险研究	张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清(490)
工矿业绿洲城郊排污渠沉积物重金属的形态分布规律及风险评价	臧飞,王胜利,南忠仁,王兆炜,任业萌,王德鹏,廖琴,周婷(497)
山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价	戴彬,吕建树,战金成,张祖陆,刘洋,周汝佳(507)
UV协同ClO ₂ 去除三氯生及其降解产物的研究	李玉瑛,何文龙,李青松,金伟伟,陈国元,李国新(516)
氯化铁絮凝-直接过滤工艺对地下水中As(V)的去除机制研究	康英,段晋明,景传勇(523)
负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中Cr(VI)的研究	曾淦宁,武晓,郑林,伍希,屠美玲,王铁杆,艾宁(530)
磁性石墨烯吸附水中Cr(VI)研究	刘伟,杨琦,李博,陈海,聂兰玉(537)
TiO ₂ @酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL的研究	吴菲,张凯强,白波,王洪伦,索有瑞(545)
MnO ₂ /CFP复合电极的制备及电吸附Pb ²⁺ 特性的研究	刘方园,胡承志,李永峰,梁乾伟(552)
吸附相反应技术制备微弱光响应的多组分掺杂TiO ₂ 催化剂	王挺,祝轶琛,孙志轩,吴礼光(559)
掺铁TiO ₂ 纳米管阵列模拟太阳光光电催化降解双酚A的研究	项国梁,喻泽斌,陈颖,徐天佐,彭振波,刘钰鑫(568)
天然矿物负载Fe/Co催化H ₂ O ₂ 氧化降解阳离子红3R	马楠,刘华波,谢鑫源(576)
臭氧微气泡处理酸性大红3R废水特性研究	张静,杜亚威,刘晓静,周玉文,刘春,杨景亮,张磊(584)
碳源类型、温度及电子受体对生物除磷的影响	韩芸,许松,董涛,王斌帆,王显耀,彭党聪(590)
低温低溶解氧EBPR系统的启动、稳定运行及工艺失效问题研究	马娟,李璐,俞小军,魏雪芬,刘娟丽(597)
O池溶解氧水平对石化废水A/O工艺污染物去除效果和污泥微生物群落的影响	丁鹏元,初里冰,张楠,王星,王建龙(604)
改善污泥脱水性能的丝状真菌的分离及其促进污泥脱水的机制初探	周雨璐,付豪逸,范先锋,王振宇,郑冠宇(612)
热碱处理对污水处理厂污泥特性的影响研究	杨世东,陈霞,刘操,肖本益(619)
不同退化程度羊草草原碳收支对模拟氮沉降变化的响应	齐玉春,彭琴,董云社,肖胜生,贾军强,郭树芳,贺云龙,闫钟清,王丽芹(625)
地表臭氧浓度升高对旱作农田N ₂ O排放的影响	吴杨周,胡正华,李岑子,陈书涛,谢燕,肖启涛(636)
亚热带次生林不同土壤呼吸组分的多年观测研究	刘义凡,陈书涛,胡正华,沈小帅,张旭(644)
川中丘陵县域土壤氮素空间分布特征及其影响因素	罗由林,李启权,王昌全,李冰,张新,冯文颖,翁倩,吴冕(652)
黄土丘陵区土地利用变化对深层土壤活性碳组分的影响	张帅,许明祥,张亚锋,王超华,陈盖(661)
汶川地震灾区不同气候区土壤微生物群落碳源代谢多样性	张广帅,林勇明,马瑞丰,邓浩俊,杜锟,吴承祯,洪伟(669)
土壤电动修复的电极空间构型优化研究	刘芳,付融冰,徐珍(678)
有机氯农药污染场地挖掘过程中污染物的分布及健康风险	张石磊,薛南冬,杨兵,李发生,陈宣宇,刘博,孟磊(686)
水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律	杨文骏,王英杰,周航,易开心,曾敏,彭佩钦,廖柏寒(694)
植物根系体外溶液提取方法研究:以多环芳烃为例	朱满党,都江雪,乐乐,李金凤,杨青青,陆守昆,占新华(700)
垂序商陆叶细胞壁结合锰机制研究	徐向华,刘翠英,李平,郎漫,赵小艳,杨建军,官敏(706)
1株筛自柴油污染土壤的铜绿假单胞菌对萘的降解特性研究	刘文超,吴彬彬,李晓森,卢滇楠,刘永民(712)
CdSe/ZnS量子点对斑马鱼胚胎发育的毒性效应	陈幕飞,黄承志,蒲德永,郑朝依,袁开米,金星星,张耀光,金丽(719)
锯齿新米虾对Cu ²⁺ 和毒死蜱毒性的生理响应	李典宝,张玮,王丽卿,张瑞雷,季高华(727)
同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物	田立勋,戴之希,王国栋,翁焕新(736)
热水环境中Na ⁺ 活化斜发沸石吸附钙离子除硬过程研究	张硕,王栋,陈远超,张兴文,陈贵军(744)
区域经济-污染-环境三维评价模型的构建与应用	樊新刚,米文宝,马振宁(751)
《环境科学》征订启事(401)	
《环境科学》征稿简则(437)	
信息(489,522,726,735)	

天然矿物负载 Fe/Co 催化 H_2O_2 氧化降解阳离子红 3R

马楠¹, 刘华波², 谢鑫源^{2*}

(1. 浙江工商大学环保设计研究院, 杭州 310005; 2. 浙江省工业环保设计研究院有限公司, 杭州 310005)

摘要: 类 Fenton 反应关键是催化剂的活性, 利用浸渍法负载铁、钴双金属对天然矿物材料进行改性, 提高其催化活性, 并运用扫描式电子显微镜 (SEM)、X 射线能谱仪 (EDS)、X 射线衍射 (XRD) 等表征手段对负载前后的材料进行表征分析。结果表明负载后材料中生成 Fe_2O_3 和 CoFe_2O_4 两种新物质。将合成的催化剂用于催化 H_2O_2 氧化阳离子红 3R 染料废水, 在催化剂投加量 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间 1 h 条件下, $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 阳离子红 3R 废水脱色率可达 99.8%, TOC 去除率可达 58.4%, 催化剂中活性组分主要为表面负载的 Fe_2O_3 和 CoFe_2O_4 , 电子自旋共振 (ESR) 分析表明催化氧化过程中产生羟基自由基, 阳离子红 3R 发色基团在 1 min 已被完全破坏, 光谱分析表明反应过程中有小分子物质生成。催化氧化效果受染料废水初始 pH 值影响小, 适应 pH 范围广, 解决了传统 Fenton 反应 pH 条件苛刻的问题。研究结果为印染废水处理提供了具有工程应用潜力的技术方法。

关键词: 类 Fenton; 催化氧化; 阳离子红; 天然矿物; 双氧水

中图分类号: X703.1; X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0576-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.02.027

Oxidation of Cationic Red 3R in Water with H_2O_2 Catalyzed by Mineral Loaded with Fe/Co

MA Nan¹, LIU Hua-bo², XIE Xin-yuan^{2*}

(1. Institute of Environmental Protection Design & Research, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310005, China; 2. Zhejiang Industrial Environmental Protection Design & Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310005, China)

Abstract: Catalyst supported on pyrite was prepared by the impregnation method to enhance the activity of catalyst and characterized by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Some Fe_2O_3 and CoFe_2O_4 species were formed on the surface of pyrite. Synthesized catalyst was used to catalyze H_2O_2 oxidative discoloration of azo dye. Under the conditions of the catalyst adding dosage of $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 adding dosage of $0.3 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, and the oxidation reaction time of 1 h, results showed that about 99.8% of color removal rate and 58.4% of TOC removal rate could be achieved. The active ingredients of catalyst were Fe_2O_3 and CoFe_2O_4 . Hydroxyl radical was determined during the reaction by ESR technology, the chromophore of dyes could be destroyed with 1 min, and small molecular substances might be produced during the process according to the spectrum analysis. Reaction with wide pH ranges is beneficial to overcome the limitation of traditional Fenton reactions. This technology might be used as a potential alternative for treatment of recalcitrant wastewater.

Key words: Fenton-like; catalyze oxidation; azo dye; natural pyrite; hydrogen dioxide

染料和印染废水是主要的工业废水产生源之一, 其组成成分复杂, 产量大, 色度高, 进入环境对受纳水体造成严重污染^[1,2]。随着印染行业的发展, 染料朝着抗光解、抗氧化、抗生物降解的方向发展, 给染料废水的降解带来了很大的技术难题^[3]。阳离子染料作为一大类的染料, 被广泛用于腈纶等物质的染色。染料中通常含有苯环类、偶氮类物质^[4], 该类物质稳定性高, 增加了染料废水的治理难度, 传统的生物处理方法难以实现废水达标排放, 而且随着我国污水排放标准的提高, 更需要探索适用于难降解工业废水处理的新型废水处理技术。

Fenton 氧化作为一类高级氧化技术, 对难降解有机物有良好的处理能力, 反应条件温和, 但传统 Fenton 反应要求强酸性 pH 条件, 存在污泥产量大、

H_2O_2 利用效率低等不足^[5,6]。研究发现, 矿物材料作为固相催化剂的非均相催化技术能有效缓解上述问题^[7-9], 拓展 Fenton 反应的 pH 适用范围。但是矿物催化 H_2O_2 反应速率较慢, 如何提高矿物催化材料的催化反应速率是一个重要研究方向。Baldrian 等^[10]通过沉淀法制备了 Cu 掺杂磁铁矿催化剂, 催化 H_2O_2 氧化降解多种人工合成染料, 发现 Cu 掺杂的磁铁矿有很好的催化活性, 且 $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化下的反应有最高的羟自由基产生量, Co 的掺杂使得磁铁矿在 pH 为 10 ~ 12 的范围内仍有很高的催化 H_2O_2 氧化降解 CSB (chicago sky blue)

收稿日期: 2014-06-11; 修订日期: 2014-09-18

作者简介: 马楠 (1981 ~), 男, 工程师, 主要研究方向为工业废水处理, E-mail: 19867952@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: xxyuan1010@126.com

的性能,而同等条件下磁铁矿的催化活性在 $\text{pH} > 6$ 时就已出现很大程度地降低. Oliveira 等^[11]通过共沉淀法分别制备了 Nb/铁氧化物、Nb 掺杂针铁矿、Nb 掺杂赤铁矿催化剂. 现有的研究中尝试在支撑材料上负载金属氧化物作为催化剂来提高反应速率,其中负载复合过渡金属比负载单一金属效果显著,张瑛洁等^[12]以树脂负载 $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 为催化剂催化 H_2O_2 氧化降解染料橙黄,该复合催化剂与树脂负载 Fe^{3+} 相比表现出更好的催化活性,橙黄 IV 的降解率提高了 10%. 目前,关于使用价廉易得的天然矿物负载金属氧化物作为类 Fenton 反应的研究还未开展. 本研究的目的是探索经济高效的类 Fenton 反应催化剂,提高 Fenton 氧化技术的应用价值.

本实验采用水洗预处理后的天然矿物,向其中加入过渡金属铁离子和钴离子化合物,利用浸渍法合成非均相催化剂,增强回用矿物的催化性能,利用材料表征手段观察合成前后材料变化,并将其用于处理染料废水,探讨催化反应性能以及可能的反应途径和反应机制,以期对印染废水处理提供了具有工程应用潜力的技术方法.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与材料

主要试剂:双氧水(H_2O_2 质量分数 30%)、硫酸、氢氧化钠、硝酸铁、硝酸钴、三氧化二铁均为分析纯,均购自国药集团化学试剂有限公司,铁酸钴购自上海晶纯生化科技股份有限公司. $0.45\ \mu\text{m}$ 水相针式滤器(聚醚砜),上海安谱科学仪器有限公司. 实验用水为超纯水,所用染料为阳离子红 3R,在 $500\ \text{nm}$ 有最大吸收峰.

1.2 实验仪器

雷磁 PHS-2 型 pH 计(上海精科); HJ-6 多头磁力加热搅拌器(江苏国华电器); 电子天平(PM400, Mettler); TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器); TOC 测试仪(岛津); D8 Advance X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司); XL30 扫描电子显微镜(荷兰 Philips 公司); Link300 X 射线能谱仪(英国 Oxford Instruments 公司); Sk2-4-10 电阻炉(上海意丰电炉有限公司); EMX-8/2.7 电子自旋共振波谱仪(德国 Bruker 公司).

1.3 实验方法

将天然矿物置于磁力搅拌器上,在超纯水体系中搅拌至溶出液澄清,过滤得沉淀固体,在烘箱中

60°C 烘干备用. 称取一定量矿物,以硝酸铁和硝酸钴为原料, 60°C 下浸渍,搅拌直到浸渍液蒸干. 浸渍后得到产物于 60°C 烘箱中干燥 12 h,再于管式炉中 400°C 下煅烧 6 h,研细、粉碎至 $100 \sim 120$ 目得到红褐色催化剂.

利用阳离子红 3R 配置浓度为 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的染料废水. 取废水 200 mL 加入到 250 mL 的烧杯中,用硫酸调节 pH 值,加入一定量的催化剂和 H_2O_2 ,置于磁力搅拌器上慢速搅拌,反应一段时间后,用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤,取样分析. 实验未注明均为不调节初始 pH 值. 测定体系中羟基自由基时,先取 7 mL 反应溶液,迅速向其中加入 $15\ \mu\text{L}$ 预先配置好的 $100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DMPO 捕捉剂,置于漩涡混合器上搅拌 2 min,装入 ESR 专用的石英毛细管中,上机检测.

配置系列浓度梯度阳离子红 3R 溶液,用 1 cm 比色皿置于分光光度计中于 $500\ \text{nm}$ 处分析测定,得到浓度与吸光值线性关系. 运用紫外分光光度计测定催化氧化降解过程中阳离子红 3R 的浓度,反应前后 pH 值采用 pH 计测定. 利用 TOC 测试仪测定氧化降解前后水样的总有机碳含量,采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线能谱仪对研磨后的负载材料进行相关表征.

2 结果与讨论

2.1 矿物表征

负载前、后催化剂主要组分见表 1 和表 2. 实验所用的矿物材料取自天然矿石原料,经磨碎后筛分成微米级. 如图 1(a) 所示,矿物颗粒呈不规则形状,表面相对比较光滑,颗粒粒径为 $20 \sim 50\ \mu\text{m}$. 材料经 EDS 分析[如图 2(a)],发现表面主要金属为铁元素,且含有碳、硫、硅等主要非金属元素. 图 3 为催化剂的大角 X 射线衍射谱图(XRD). 从图 3(a) 中可以明显看出 2θ 为 28.5° 、 33.1° 、 37.1° 、 40.8° 、 47.4° 、 56.3° 、 59.0° 、 61.7° 和 64.3° 的特征衍射峰,表明矿物存在 FeS_2 晶相(Jade5, PDF No. 42-1340), 2θ 为 20.9° 、 26.6° 、 36.6° 、 39.4° 、 50.1° 和 59.9° 的特征衍射峰表明矿物存在 SiO_2 晶相(Jade5, PDF No. 65-0466). 矿物材料的主要晶型物种为 FeS_2 和 SiO_2 .

实验采用硝酸铁和硝酸钴作为原材料,在高温下煅烧,硝酸铁、硝酸钴会分解成氧化物,生成新的晶体类型^[13,14]. 实验使用天然矿物材料,采用浸渍

表 1 负载前催化剂主要组分

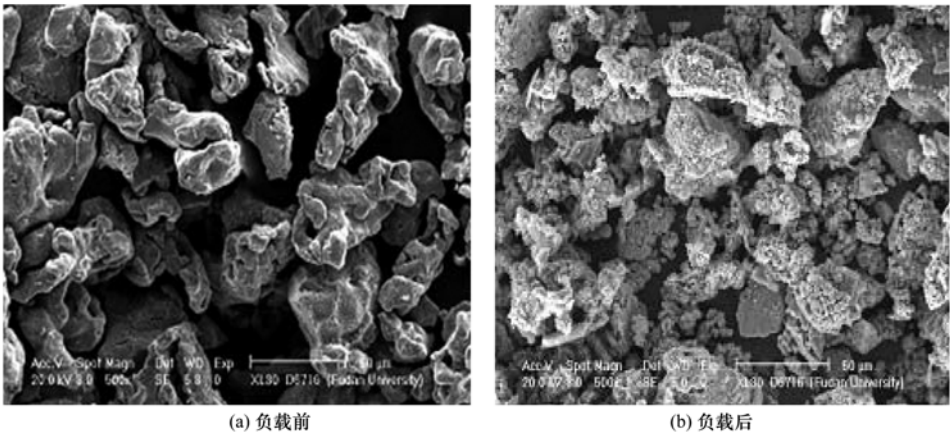
Table 1 Components of catalyst before loading

元素	C	O	Na	Al	Si	S	K	Fe
比例/%	66.82	24.03	0.35	0.59	2.12	2.84	0.22	3.04

表 2 负载后催化剂主要组分

Table 2 Components of catalyst after loading

元素	C	O	Na	Al	Si	S	K	Fe	Co
比例/%	42.39	44.18	0.43	1.54	2.72	3.09	0.33	3.78	1.42



(a) 负载前 (b) 负载后

图 1 催化剂 SEM 表征图

Fig. 1 SEM image of catalyst

法将铁和钴的化合物负载于该矿物的表面,提高催化效果. SEM 图表明, Fe/Co 催化剂较好地负载到了矿物颗粒表面. 如图 1(b) 所示,矿物材料经负载烧结后,颗粒形状大小基本不变,小粒径颗粒略多,而且矿物表面有大量的细小颗粒物生成,可能主要是铁钴氧化物. 经 EDS 分析,发现矿物表面的金属元素组分发生明显变化,并且检测到钴元素的存在. 运用 XRD 分析负载后矿物的主要晶型物种,从图 3

(b) 中可以明显看出 2θ 为 24.1° 、 33.1° 、 35.6° 、 40.8° 、 49.4° 和 54.1° 的特征衍射峰,表明存在 Fe_2O_3 晶相 (Jade5, PDF No. 33-0664), 同时 2θ 为 30.1° 、 35.5° 、 43.1° 、 57.0° 和 62.6° 的特征衍射峰表明存在 CoFe_2O_4 晶相 (Jade5, PDF No. 22-1086), 矿物材料经负载后在其表面生成了 Fe_2O_3 和 CoFe_2O_4 . 研究表明^[15],随着钴含量的增加,氧化铁晶粒尺寸略有降低. 钴的加入抑制了氧化铁晶粒在

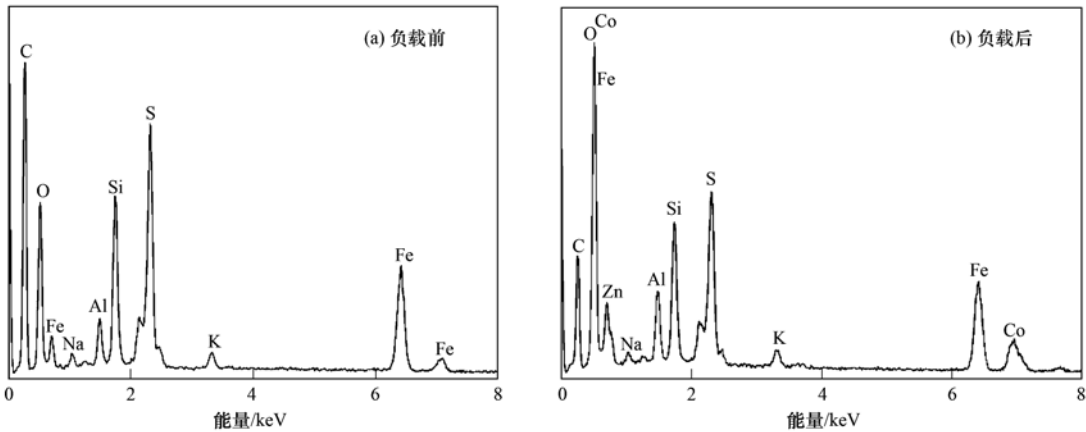


图 2 催化剂 EDS 图

Fig. 2 EDS image of catalyst

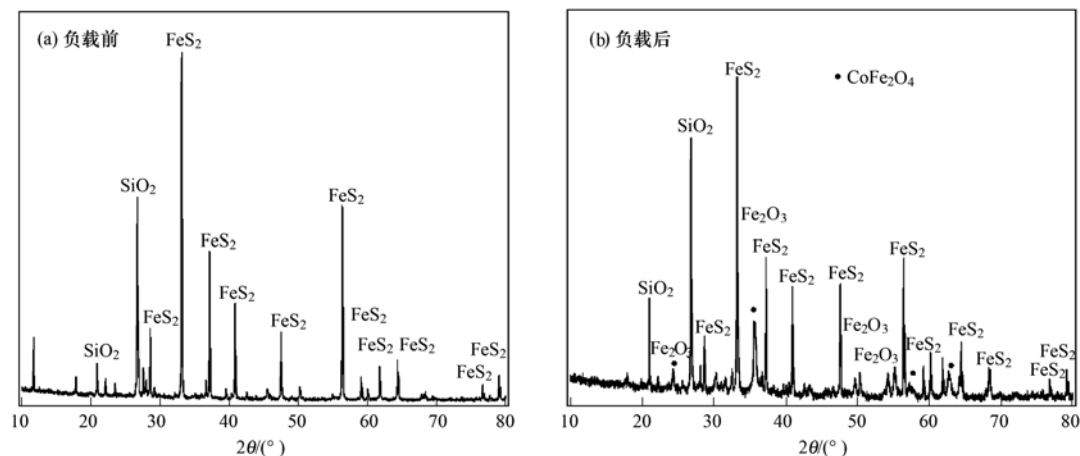


图3 催化剂 XRD 图

Fig. 3 XRD image of catalyst

煅烧过程中的增长,使之形成较小颗粒的氧化铁,从而增加催化剂的分散度。

2.2 单因素影响实验

2.2.1 催化剂投加量的影响

催化氧化降解阳离子红所使用的固相催化剂,当 H_2O_2 投加量为 $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$,阳离子红 3R 的脱色效果与催化剂投加量的关系如图 4 所示,单独加入双氧水时,阳离子红脱色率仅 1% 左右,催化剂投加量为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,阳离子红脱色速率在反应 2 min 后已达到 80%,当催化剂投加量增至 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,阳离子红 3R 废水基本完全脱色,催化剂投加量继续增大,对脱色效率贡献不大。

固相催化反应与传统的均相 Fenton 反应不同,固相催化反应过程中, H_2O_2 首先在固体催化剂表面反应生成具有强氧化性的物种,然后将吸附在催化剂表面的有机污染物分子氧化降解^[16],催化剂投加量增多会增大催化剂反应接触面,使催化反应快速有效进行。

2.2.2 H_2O_2 投加量的影响

过渡金属催化 H_2O_2 ,产生具有强氧化性的物质羟基自由基,羟基自由基可以氧化难降解有机物。负载了 Fe、Co 等过渡金属的催化剂,催化 H_2O_2 利用效率高,催化剂投加量为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应 1 h 后阳离子红脱色率与 H_2O_2 投加量关系如图 5 所示。 H_2O_2 投加量为 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,阳离子红 3R 已实现完全脱色。双氧水投加量为 $0 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$,矿物投加量为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,阳离子红色度基本无去除,说明催化剂本身对阳离子红没有吸附作用。从图 5 可明显看出反应很快能达到平衡状态,反应时间对染料脱色效果的影响不显著。这说明催化反应过程中,阳离

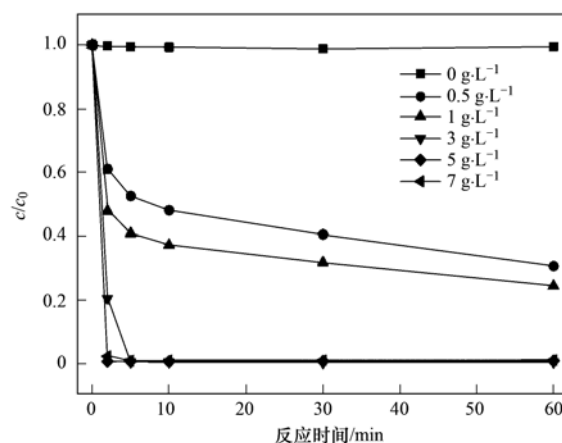
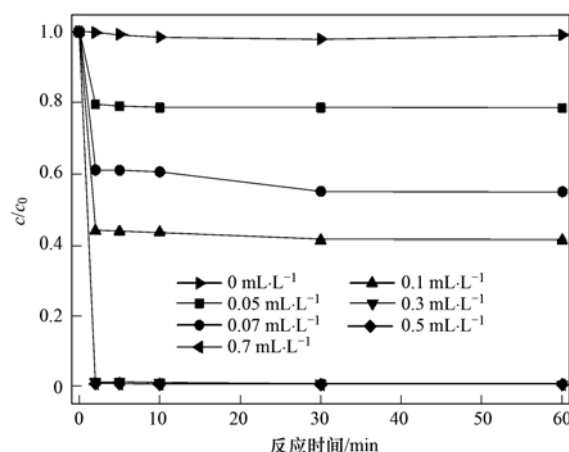


图4 催化剂投加量对阳离子红 3R 氧化脱色

Fig. 4 Effects of catalyst dosage on discoloration of azo dye

图5 H_2O_2 投加量对阳离子红 3R 氧化脱色影响Fig. 5 Effects of H_2O_2 dosage on discoloration of azo dye

子红 3R 的脱色反应非常迅速。

2.2.3 初始 pH 值的影响

对于传统 Fenton 反应,最大的问题是 pH 条件

要求苛刻,在强酸性条件下进行,最适宜反应 pH 值在 3 左右,制约了 Fenton 反应的应用. 负载过渡金属是一条较为有效地解决 Fenton 反应受体系 pH 制约的方法. 如图 6 所示,负载后催化剂催化 H_2O_2 去除有机物的适用 pH 范围明显提高. 当催化剂投加量为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始反应 pH 值为 3 ~ 6 时, 阳离子红 3R 脱色率均能达到 99% 以上. 郑展望等^[17]用分子筛负载铁、铜、锰等金属,催化 H_2O_2 氧化降解 4BS 染料废水,在碱性环境下 4BS 染废水的 COD 去除率仍能达到 50% 以上. 非均相催化反应对反应体系 pH 值波动耐受性增强可能由于非均相催化反应机制不同. 非均相催化反应中, H_2O_2 与矿物表面活性位点结合^[18], 产生强氧化性物质羟自由基, 氧化催化剂表面及溶液中有机物质, 由于反应本身在催化剂表面发生, 传统 Fenton 反应主要依靠溶解态的 Fe^{2+} , 所以非均相类 Fenton 反应受溶液体系的 pH 影响较小.

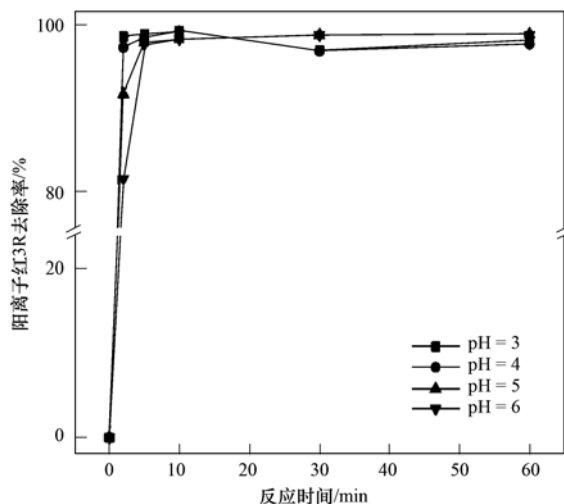


图 6 初始 pH 值对阳离子红 3R 氧化脱色影响

Fig. 6 Effects of initial pH on discoloration of azo dye

2.2.4 反应时间的影响

矿物投加量为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应后出水 TOC 随时间变化如图 7 所示. 催化 H_2O_2 氧化降解阳离子红反应中, 随反应时间延长, 反应后 TOC 有所下降. 强氧化性羟自由基先破坏阳离子红中发色基团, 使染料废水氧化脱色, 后继氧化其中有机物. 催化 H_2O_2 氧化去除阳离子红反应速率很快, 反应时间对催化氧化去除阳离子红 3R 影响不显著, 反应 30 min 即可取得较好结果.

2.2.5 反应前后光谱扫描图

图 8 显示了催化剂投加量为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应前和催化反应后阳离子

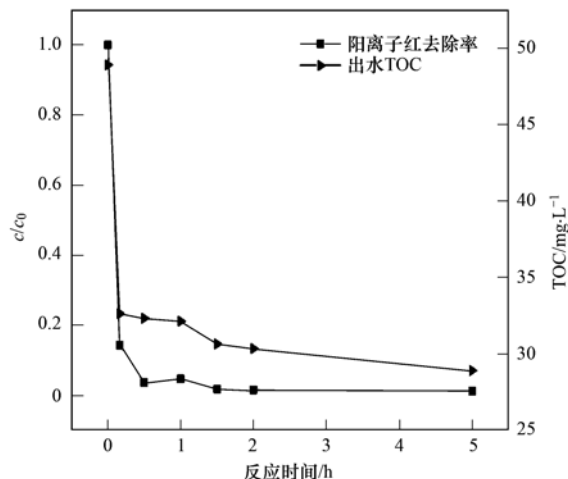


图 7 反应时间对阳离子红 3R 氧化脱色影响

Fig. 7 Effects of reaction time on discoloration of azo dye

红 3R 水溶液的光谱扫描图. 经全波长扫描, 阳离子红 3R 在 500 nm 处有最强吸收峰. 从中可见, 阳离子红 3R 经催化氧化处理, 主峰迅速衰减, 反应 1 min 后阳离子红 3R 最强吸收峰衰减完全, 近紫外吸收区波峰增强, 反应 60 min 后, 光谱扫描显示, 整体吸收峰较反应 1 min 后吸收峰有较大降低. 催化氧化在短时间内将阳离子红 3R 发色基团氧化破坏, 近紫外吸收峰增强表明可能有小分子新物质生成.

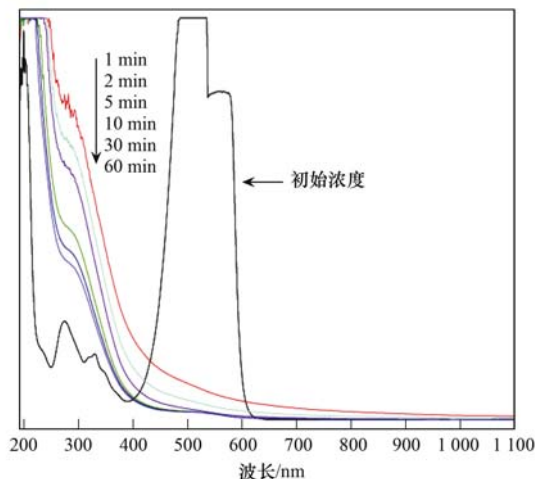


图 8 染料废水反应前后光谱扫描

Fig. 8 Spectral scan image of dye water solution

2.3 矿物材料负载 Fe/Co 前后催化效果对比

催化剂投加量为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 1 h, 催化剂负载前用于催化氧化处理阳离子红 3R 的效果对比如图 9 所示. 未负载前, 氧化反应后阳离子红 3R 脱色率仅 14.5%, 发色基团基本未受破坏, TOC 去除率为 8.5%, 可能由于矿物载体的吸附作用和 H_2O_2 的分解氧化作用所致. 负载

铁、钴两种过渡金属后,阳离子红 3R 色度去除率达到 99.8%,TOC 去除率达到 58.4%,阳离子红 3R 发色基团被完全破坏,部分氧化有机物被矿化成无机物. 负载前后 XRD 图对比显示,载体组分中生成了 Fe₂O₃ 和 CoFe₂O₄ 两种氧化物. 李爱梅等^[19]研究结果表明 Fe₂O₃ 联合紫外催化 H₂O₂ 处理造纸废水反应对反应体系的 pH 值适应性能高,pH 为 3 时造纸废水 COD 去除效率较高. 蒋荣立等^[20]研究表明,磁性纳米 CoFe₂O₄/TiO₂ 复合材料具有良好的催化活性. 负载后出现的新成分 Fe₂O₃,CoFe₂O₄ 在单独催化双氧水氧化降解有机物方面尚未见到文献报道,为此,对其含有的物质进行了单独和联合的催化氧化实验,催化剂量为 3 g·L⁻¹,H₂O₂ 用量 0.3 mL·L⁻¹,反应时间 1 h,结果如表 3 所示.

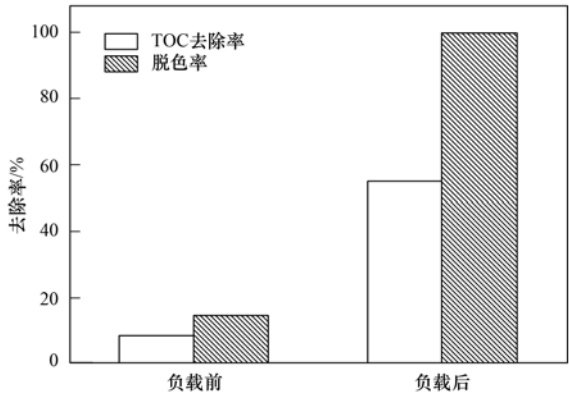


图 9 矿物材料负载前后催化效果对比

Fig. 9 Catalyze efficiency before and after loading

表 3 各组分单独催化活性

Table 3 Catalyze by single components

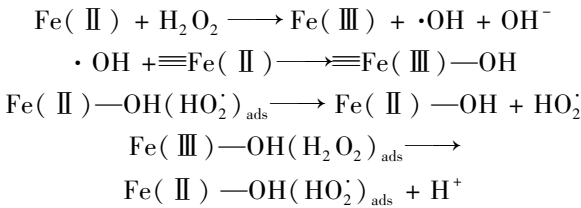
组分	Fe ₂ O ₃	CoFe ₂ O ₄	矿物(FeS ₂)	Fe ₂ O ₃ :CoFe ₂ O ₄ =1:1
去除率/%	23	32	14.5	35

负载后催化剂组分中 Fe₂O₃ 和 CoFe₂O₄ 物质均有一定的催化活性,但未达到很高的阳离子红 3R 去除效果. 催化 H₂O₂ 处理阳离子红 3R 反应中可能由于生成物质与催化剂载体的联合作用,使得催化剂催化 H₂O₂ 处理阳离子红 3R 具有良好的脱色性能和氧化效果.

3 反应机制探讨

目前,非均相催化氧化反应机制尚不明确,催化双氧水体系多数是由于产生强氧化性物质羟自由基,氧化降解有机污染物^[21,22]. 如图 10 所示,反应体系中检测到亚铁离子存在,亚铁离子参与的均相 Fenton 催化对阳离子红 3R 的去除有一定的贡献,

但反应体系中亚铁离子含量很少,且反应受体系 pH 值影响不大,所以,该反应不仅仅是均相 Fenton 反应. 在本研究中,负载后天然矿物组分中新生成了 Fe₂O₃ 和 CoFe₂O₄ 两种物质,Fe₂O₃ 和 CoFe₂O₄ 在催化反应中均有应用^[23,24],实验中利用催化剂中的新生成成分催化双氧水,阳离子红 3R 均有一定的去除. 冯勇等^[25]研究表明,黄铁矿酸性氧化过程产生的 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 以 Haber-Weiss 机制发生均相 Fenton 反应产生的氧化性物种使阳离子红 X-GRL 溶液快速脱色,反应过程中,双氧水与矿物表面活性位点结合,催化产生羟基自由基,氧化降解有机物,反应产生自由基过程如下^[26~28]:



本研究中 FeS₂ 作为负载催化剂的重要物相组分,反应机制可能与其类似,反应初期 H₂O₂ 在催化剂表面与 Fe₂O₃ 和 CoFe₂O₄ 接触反应过程,反应开始阶段催化剂表面活性位点多,接触反应迅速,反应过程中存在金属元素化合物部分生成游离高价金属离子,高价金属离子与载体 FeS₂ 反应,FeS₂ 起到电子受体的作用,反应中生成活性金属离子^[29],新生成的活性金属离子进一步与 H₂O₂ 反应生成强氧化性自由基类物质,保证反应持续地快速进行,从而提高了矿物催化剂回用过程的催化活性. 催化 H₂O₂ 氧化降解阳离子红 3R 是一个均相与非均相催化反应的联合作用. 利用电子自旋共振表征手段,检测到峰形为 1:2:2:1 的羟自由基

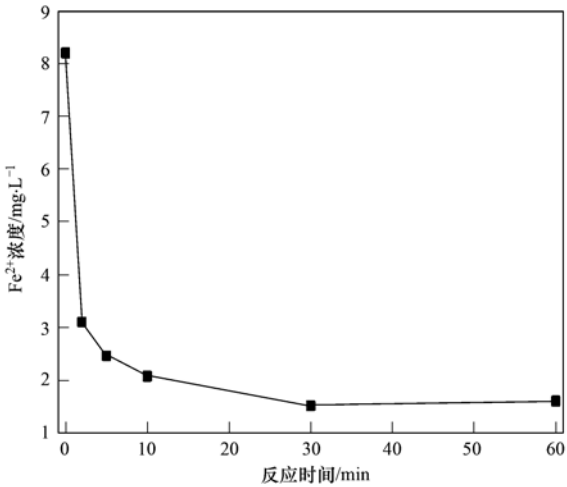


图 10 反应体系铁离子溶出

Fig. 10 Leaching of Fe²⁺ ion during reaction

特征谱峰(如图 11)^[30],证实了催化氧化去除阳离子红 3R 实质上是一个羟基自由基的氧化反应. 利用负载的催化剂进行催化 H_2O_2 氧化反应,反应产生具有强氧化性的自由基类物质,能将有机物矿化为小分子物质或无机物.

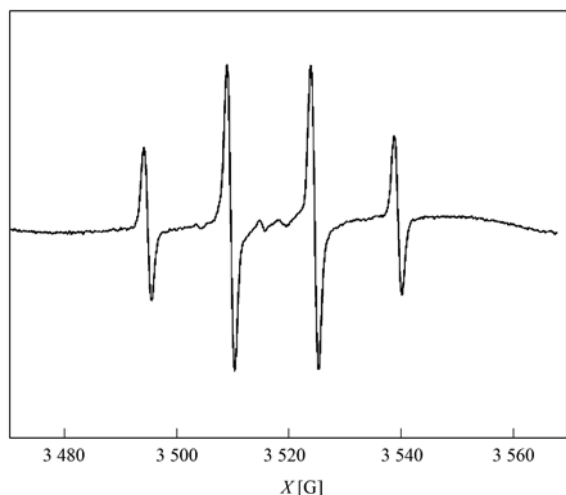


图 11 反应体系 ESR 分析谱图

Fig. 11 ESR spectrum during reaction

4 结论

(1)使用浸渍法将天然矿物材料负载硝酸铁、硝酸钴两种过渡金属化合物,400℃煅烧后,矿物材料表面生成 Fe_2O_3 和 CoFe_2O_4 两种新物质,提高了催化效果.

(2)负载 Fe/Co 制备的催化剂对 H_2O_2 具有很高的催化活性,催化剂投加量为 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 投加量为 $0.3\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$,反应 1 h 后, $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 阳离子红脱色率可达 99.8%,TOC 去除率可达 58.4%. 催化反应类型属于羟基自由基氧化反应,不但具有较好的脱色效果,而且能将废水中有机物实现一定程度的无机矿化.

(3)催化剂中催化活性组分主要为 Fe_2O_3 和 CoFe_2O_4 ,催化反应由两者联合引发,促进矿物催化反应发生,光谱扫描显示催化氧化反应中,阳离子红 3R 发色基团被破坏,且有新的有机物生成.

(4)天然矿物来源广泛,价廉易得,而且使用固相催化剂的类 Fenton 催化反应具有宽广的 pH 适应范围,克服了传统 Fenton 反应的局限,增强了 Fenton 氧化技术的工程应用潜力.

参考文献:

[1] Xiong Y, Strunk P J, Xia H Y, *et al.* Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrode [J]. *Water Research*, 2001,

35(17): 4226-4230.

- [2] Khattri S D, Singh M K. Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2000, 120(3-4): 283-294.
- [3] Gong R M, Li M, Yang C, *et al.* Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 121(1-3): 247-250.
- [4] Talarposhti A M, Donnelly T, Anderson G K. Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase Anaerobic packed bed reactor [J]. *Water Research*, 2001, 35(2): 425-432.
- [5] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98(1-3): 33-50.
- [6] Pignatello J J, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, 36(1): 1-84.
- [7] 吴大清,刁桂仪,袁鹏. 氧化铁矿物催化分解苯酚的动力学速率及其产物特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(4): 293-298.
- [8] 张钰,顾彦,杨慧,等. 赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物[J]. 环境科学, 2012, 33(4): 1247-1251.
- [9] Becelic-Tomin M, Dalmacija B, Rajic L, *et al.* Degradation of anthraquinone dye reactive blue 4 in pyrite ash catalyzed Fenton reaction [J]. *The Scientific World Journal*, 2014, doi: 10.1155/2014/234654.
- [10] Baldrian P, Merhautová V, Gabriel J, *et al.* Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 66(3-4): 258-264.
- [11] Oliveira L C A, Ramalho T C, Souza E F, *et al.* Catalytic properties of goethite prepared in the presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 83(3-4): 169-176.
- [12] 张瑛洁,马军,宋磊,等. 树脂负载 $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 多相类芬顿降解染料橙黄[J]. 环境科学学报, 2009, 29(7): 1419-1425.
- [13] Wang Z L, Liu X J, Lv M F, *et al.* Simple synthesis of magnetic mesoporous FeNi/carbon composites with a large capacity for the immobilization of biomolecules [J]. *Carbon*, 2010, 48(11): 3182-3189.
- [14] Wang P F, Jin H X, Chen M, *et al.* Microstructure and magnetic properties of highly ordered SBA-15 nanocomposites modified with Fe_2O_3 and Co_3O_4 nanoparticles [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012: Article ID 269861, doi: 10.1155/2012/269861.
- [15] 顾榜,金亚美,徐程,等. 钴含量对铁钴双金属催化剂的费托合成催化性能的影响[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2012, 46(5): 577-581.
- [16] 王彦斌,赵红颖,赵国华,等. 基于铁化合物的异相 Fenton 催化氧化技术[J]. 化学进展, 2013, 25(8): 1246-1259.

- [17] 郑展望, 雷乐成, 张珍, 等. 非均相 UV/Fe-Cu-Mn-Y/ H_2O_2 反应催化降解 4BS 染料废水[J]. 环境科学学报, 2004, **24** (6): 1032-1038.
- [18] 吴大清, 刁桂仪. 含铁矿物的表面催化氧化作用及其环境意义[J]. 矿物岩石, 2003, **23**(4): 11-14.
- [19] 李爱梅, 朱亦仁, 于昕, 等. Fe_2O_3 /UV/ H_2O_2 光催化法降解造纸废水的研究[J]. 安全与环境学报, 2007, **7**(5): 39-42.
- [20] 蒋荣立, 刘永超, 陈文龙. 磁性纳米 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的制备及光催化性能[J]. 中国矿业大学学报, 2008, **37** (4): 498-502.
- [21] Begg J D, Zavarin M, Kersting A B. Plutonium desorption from mineral surfaces at environmental concentrations of hydrogen peroxide [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48** (11): 6201-6210.
- [22] Spanning P, Prat I, Costas M, *et al.* Fe (6-Me-PyTACN)-catalyzed, one-pot oxidative cleavage of methyl oleate and oleic acid into carboxylic acids with H_2O_2 and NaIO_4 [J]. Catalysis Science & Technology, 2014, **4**(3): 708-716.
- [23] Zhao H Y, Wang Y J, Wang Y B, *et al.* Electro-Fenton oxidation of pesticides with a novel $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$ /activated carbon aerogel cathode: High activity, wide pH range and catalytic mechanism [J]. Applied catalysis B: Environmental, 2012, **125**: 120-127.
- [24] Yousefi M, Kamel A, Kar M. Ni-doped CoFe_2O_4 nanoferrite as a novel catalyst for selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde [J]. Main Group Chemistry, 2013, **12**(1): 57-65.
- [25] 冯勇, 吴德礼, 马鲁铭. 黄铁矿催化类 Fenton 反应处理阳离子红 X-GRL 废水[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(6): 1011-1017.
- [26] Bossmann S H, Oliveros E, Göb S, *et al.* New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1998, **102**(28): 5542-5550.
- [27] Lin S S, Gurol M D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications [J]. Environmental Science & Technology, 1998, **32**(10): 1417-1423.
- [28] Styliadi M, Kondarides D I, Verykios X E. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO_2 suspensions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, **47** (3): 189-201.
- [29] Chandra A P, Gerson A R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective [J]. Surface Science Reports, 2010, **65**(9): 293-315.
- [30] Yuan S H, Chen M J, Mao X H, *et al.* Effects of reduced sulfur compounds on Pd-catalytic hydrodechlorination of trichloroethylene in groundwater by cathodic H_2 under electrochemically induced oxidizing conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(18): 10502-10509.

CONTENTS

Size Distribution Characteristics of Particulate Mercury on Haze and Non-haze Days	ZHU Qiong-yu, CHENG Jin-ping, WEI Yu-qing, <i>et al.</i> (373)
Impact of Atmospheric Pollutants Transport Pathways on Aerosol Optical Properties at Shangdianzi Background Station	PU Wei-wei, SHI Xue-feng, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (379)
Chemical Characteristics of 3-year Atmospheric Precipitation in Summer, Taiyuan	GUO Xiao-fang, CUI Yang, WANG Kai-yang, <i>et al.</i> (388)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Taiyuan	LIU Shan, PENG Lin, WEN Yan-ping, <i>et al.</i> (396)
Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Atmospheric Particulates in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China	LI Qiu-xu, HE Chang, MA Zhao-hui, <i>et al.</i> (402)
Particulate Matter Adsorption Capacity of 10 Evergreen Species in Beijing	WANG Bing, ZHANG Wei-kang, NIU Xiang, <i>et al.</i> (408)
Carbon Sources Metabolic Characteristics of Airborne Microbial Communities in Constructed Wetlands	SONG Zhi-wen, WANG Lin, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (415)
Spatial Distribution Characteristics of the Physical and Chemical Properties of Water in the Kunes River After the Supply of Snowmelt During Spring	LIU Xiang, GUO Ling-peng, ZHANG Fei-yun, <i>et al.</i> (421)
Composition Characteristics and Source Analysis of Major Ions in Four Small Lake-watersheds on the Tibetan Plateau, China	LI He, LI Jun, LIU Xiao-long, <i>et al.</i> (430)
Seasonal Stratification and Eutrophication Characteristics of a Deep Reservoir, Longtan Reservoir in Subtropical Area of China	ZHANG Lei, LI Qiu-hua, HUANG Guo-jia, <i>et al.</i> (438)
Phosphorus Fractions, Sorption Characteristics and Its Release in the Sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China	JIN Xiao-dan, WU Hao, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> (448)
Spatial-Temporal Distributions of Dissolved Inorganic Carbon and Its Affecting Factors in the Yellow River Estuary	GUO Xing-sen, LÜ Ying-chun, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (457)
Distributions of Phosphorus Fractions in Suspended Sediments and Surface Sediments of Tiaoxi Mainstreams and Cause Analysis	CHEN Hai-long, YUAN Xu-yin, WANG Huan, <i>et al.</i> (464)
Characteristics of Nitrogen Pollution and the Potential Mineralization in Surface Sediments of Dianchi Lake	MENG Ya-yuan, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (471)
Influence of Transient Storage on Solute Transport and the Parameter Sensitivity Analysis in a Suburban Drainage Ditch	LI Ru-zhong, QIAN Jing, DONG Yu-hong, <i>et al.</i> (481)
Sources, Pollution Statue and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Aibi Lake, Northwest China	ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwaili, JIANG Feng-qing (490)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments in Suburban Outfall of Industrial Oasis Region	ZANG Fei, WANG Sheng-li, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (497)
Assessment of Sources, Spatial Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in Soils in a Typical Industry-based City of Shandong Province, Eastern China	DAI Bin, LÜ Jian-shu, ZHAN Jin-cheng, <i>et al.</i> (507)
Removal of Triclosan with the Method of UV/ClO ₂ and Its Degradation Products	LI Yu-ying, HE Wen-long, LI Qing-song, <i>et al.</i> (516)
Mechanism of Groundwater As(V) Removal with Ferric Flocculation and Direct Filtration	KANG Ying, DUAN Jin-ming, JING Chuan-yong (523)
Preparation of Nano Zero-valent Iron/ <i>Sargassum horneri</i> Based Activated Carbon for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution	ZENG Gan-ming, WU Xiao, ZHENG Lin, <i>et al.</i> (530)
Adsorption of Cr(VI) on Magnetic Graphene from Aqueous Solution	LIU Wei, YANG Qi, LI Bo, <i>et al.</i> (537)
Adsorption of the TiO ₂ @Yeast Composite Microspheres for Adsorbing Fluorescent Whitening Agent-VBL in Fixed Bed	WU Fei, ZHANG Kai-qiang, BAI Bo, <i>et al.</i> (545)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of MnO ₂ /CFP Composite Electrode	LIU Fang-yuan, HU Cheng-zhi, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (552)
Preparation of Weak Light Driven TiO ₂ Multi Composite Photocatalysts via Adsorption Phase Synthesis	WANG Ting, ZHU Yi-chen, SUN Zhi-xuan, <i>et al.</i> (559)
Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A in Water by Fe Doped-TiO ₂ Nanotube Arrays Under Simulated Solar Light Irradiation	XIANG Guo-liang, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i> (568)
Oxidation of Cationic Red 3R in Water with H ₂ O ₂ Catalyzed by Mineral Loaded with Fe/Co	MA Nan, LIU Hua-bo, XIE Xin-yuan (576)
Characteristics of Acid Red 3R Wastewater Treatment by Ozone Microbubbles	ZHANG Jing, DU Ya-wei, LIU Xiao-jing, <i>et al.</i> (584)
Effects of Carbon Sources, Temperature and Electron Acceptors on Biological Phosphorus Removal	HAN Yun, XU Song, DONG Tao, <i>et al.</i> (590)
Startup, Stable Operation and Process Failure of EBPR System Under the Low Temperature and Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (597)
Effects of Dissolved Oxygen in the Oxidative Parts of A/O Reactor on Degradation of Organic Pollutants and Analysis of Microbial Community for Treating Petrochemical Wastewater	DING Peng-yuan, CHU Li-bing, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (604)
Isolation of Filamentous Fungi Capable of Enhancing Sludge Dewaterability and Study of Mechanisms Responsible for the Sludge Dewaterability Enhancement	ZHOU Yu-jun, FU Hao-yi, FAN Xian-feng, <i>et al.</i> (612)
Impacts of Alkaline Thermal Treatment on Characteristics of Sludge from Sewage Treatment Plant	YANG Shi-dong, CHEN Xia, LIU Cao, <i>et al.</i> (619)
Responses of Ecosystem Carbon Budget to Increasing Nitrogen Deposition in Differently Degraded <i>Leymus chinensis</i> Steppes in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (625)
Impacts of Elevated Ozone Concentration on N ₂ O Emission from Arid Farmland	WU Yang-zhou, HU Zheng-hua, LI Cen-zi, <i>et al.</i> (636)
Multi-Year Measurement of Soil Respiration Components in a Subtropical Secondary Forest	LIU Yi-fan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (644)
Spatial Variability of Soil Nitrogen and Related Affecting Factors at a County Scale in Hilly Area of Mid-Sichuan Basin	LUO You-lin, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (652)
Effects of Land Use Change on Soil Active Organic Carbon in Deep Soils in Hilly Loess Plateau Region of Northwest China	ZHANG Shuai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (661)
Carbon Source Metabolic Diversity of Soil Microbial Community Under Different Climate Types in the Area Affected by Wenchuan Earthquake	ZHANG Guang-shuai, LIN Yong-ming, MA Rui-feng, <i>et al.</i> (669)
Optimization of Electrode Configuration in Soil Electrokinetic Remediation	LIU Fang, FU Rong-bing, XU Zhen (678)
Distribution and Health Risk of HCHs and DDTs in a Contaminated Site with Excavation	ZHANG Shi-lei, XUE Nan-dong, YANG Bing, <i>et al.</i> (686)
Transformation and Mobility of Arsenic in the Rhizosphere and Non-Rhizosphere Soils at Different Growth Stages of Rice	YANG Wen-tao, WANG Ying-jie, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (694)
Extraction of Plant Root Apoplast Solution; A Case Study with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	ZHU Man-dang, DU Jiang-xue, YUE Le, <i>et al.</i> (700)
Mechanism of Manganese Binding to Leaf Cell Wall of <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LIU Cui-ying, LI Ping, <i>et al.</i> (706)
Degradation Characteristics of Naphthalene with a <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain Isolated from Soil Contaminated by Diesel	LIU Wen-chao, WU Bin-bin, LI Xiao-sen, <i>et al.</i> (712)
Toxic Effects of CdSe/ZnS QDs to Zebrafish Embryos	CHEN Mu-fei, HUANG Cheng-zhi, PU De-yong, <i>et al.</i> (719)
Physiological Response of <i>Neocaridina denticulata</i> to the Toxicity of Cu ²⁺ and Chlorpyrifos	LI Dian-bao, ZHANG Wei, WANG Li-qing, <i>et al.</i> (727)
Determination of Anilines in Environmental Water Samples by Simultaneous Derivatization and Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction Combined with Gas Chromatography-Flame Ionization Detectors	TIAN Li-xun, DAI Zhi-xi, WANG Guo-dong, <i>et al.</i> (736)
Adsorption of Calcium Ion from Aqueous Solution Using Na ⁺ -Conditioned Clinoptilolite for Hot-Water Softening	ZHANG Shuo, WANG Dong, CHEN Yuan-chao, <i>et al.</i> (744)
Construction and Application of Economy-Pollution-Environment Three-Dimensional Evaluation Model for District	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ni (751)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年2月15日 第36卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 2 Feb. 15, 2015

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行