

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第7期

Vol.36 No.7

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

2013年12月中国中东部地区严重灰霾期间上海市颗粒物的输送途径及潜在源区贡献分析	李莉, 蔡蓓琳, 周敏 (2327)
长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征	王曼婷, 朱彬, 王红磊, 薛国强, 何俊, 徐宏辉, 曹锦飞 (2337)
北京城区大气 PM _{2.5} 主要化学组分构成研究	刘保献, 杨懂艳, 张大伟, 陈添, 赵红帅, 陈圆圆, 陆皓昀 (2346)
2014年春季山东省 PM _{2.5} 跨界输送研究	贾海鹰, 程念亮, 何友江, 陈云波, 杜晓惠, 单晓丽 (2353)
燃煤电厂产生和排放的 PM _{2.5} 中水溶性离子特征	马子珍, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥, 邓建国, 段雷 (2361)
南京夏季城市冠层大气 CO ₂ 浓度时空分布规律的观测	高韵秋, 刘寿东, 胡凝, 王淑敏, 邓力琛, 于洲, 张圳, 李旭辉 (2367)
北京市机动车尾气排放因子研究	樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 曲松 (2374)
北京不同污染地区园林植物对空气颗粒物的滞纳能力	张维康, 王兵, 牛香 (2381)
长三角地区火电行业主要大气污染物排放估算	丁青青, 魏伟, 沈群, 孙予罕 (2389)
基于区域循环模型 IAP-N 的安徽省农用地 N ₂ O 排放量估算	韩云芳, 韩圣慧, 严平 (2395)
不同源汇信息提取方法对区域 CO ₂ 源汇估算及其季节变化的影响评估	张芳, 周凌晔, 王玉诏 (2405)
实测/预测辽河铬(VI)水生生物基准与风险评估	王晓南, 闫振广, 刘征涛, 张聪, 王伟莉 (2414)
博尔塔拉河河水、表层底泥及河岸土壤重金属的污染和潜在危害评价	张兆永, 吉力力·阿不都外力, 姜逢清 (2422)
岩溶泉水化学性质及 δ ¹³ C _{DIC} 影响因素	赵瑞一, 吕现福, 刘子琦, 吕春艳 (2430)
柳江流域柳州断面水化学特征及无机碳汇通量分析	原雅琼, 何师意, 于爽, 孙平安, 王艳雪, 武招云, 李新桂, 谢明鲜, 刘文, 李瑞, 张华生 (2437)
重庆市主城区次级河流总氮总磷污染特征分析及富营养化评价	庆旭瑶, 任玉芬, 吕志强, 王效科, 庞容, 邓睿, 孟龄, 马慧雅 (2446)
三峡库区消落带土壤邻苯二甲酸二丁酯静态释放特征	王法, 王强, 木志坚, 杨志丹, 宋娇艳 (2453)
干湿循环对三峡支流消落带沉积物中可转化态氮及其形态分布的影响	林俊杰, 张帅, 杨振宇, 何立平, 周依, 张倩茹 (2459)
天山天池夏季叶绿素 a 的分布及富营养化特征研究	王斌, 马健, 王银亚, 尹湘江 (2465)
西大海湖沉积物营养盐垂直分布特征变化分析	段木春, 肖海丰, 臧淑英 (2472)
草街水库蓄水后嘉陵江浮游植物群落特征及水质评价	杨敏, 张晟, 刘朔孺 (2480)
宁波三江口水域原核生物群落结构分析	胡安谊, 李姜维, 杨晓永, 王弘杰, 于昌平 (2487)
全氟化合物对表层沉积物中细菌群落结构的影响	孙雅君, 王铁宇, 彭霞薇, 王佩 (2496)
菹草腐解-金鱼藻生长耦合作用对水质及植物生长的影响	马月, 王国祥, 曹勤, 王小云, 马杰 (2504)
生物滞留设施对城市地表径流低浓度磷吸附基质研究	李立青, 龚燕芳, 颜子钦, 单保庆 (2511)
复合填料生物渗滤系统处理城市雨水径流的研究	王晓璐, 左剑恶, 千里里, 邢薇, 缪恒峰, 阮文权 (2518)
3种典型消毒副产物对细菌抗生素抗性的影响	吕露, 张梦露, 王春明, 林惠荣, 于鑫 (2525)
基于透射光法探讨水流流速对 DNAPL 运移分布的影响	高燕维, 郑菲, 施小清, 孙媛媛, 徐红霞, 吴吉春 (2532)
BDD 和 PbO ₂ 电极电化学氧化苯并三氮唑的对比研究	伍娟丽, 张佳维, 王婷, 倪晋仁 (2540)
开放系统下方解石对邻苯二甲酸的吸附	李振炫, 黄利东, 陈艳芳, 缪晔, 刘大刚, 许正文 (2547)
碳纳米管-羟磷灰石对铅的吸附特性研究	张金利, 李宇 (2554)
刚果红分子印迹聚合物纳米微球的合成及吸附性能	常自强, 陈复彬, 张玉, 时作龙, 杨春艳, 章竹君 (2564)
碱热-酸热法合成二氧化钛-钛酸纳米管复合纳米材料对 Cd(II) 和苯酚的同步去除	雷立, 晋银佳, 王婷, 赵泉, 晏友, 刘文 (2573)
固定化菌剂对污水和牛粪中雌二醇和己烯雌酚的去除作用	李欣, 凌婉婷, 刘静娴, 孙敏霞, 高彦征, 刘娟 (2581)
PN-ANAMMOX 一体化反应器处理电子行业 PCB 废水	袁琬, 李祥, 周呈, 陈宗姮 (2591)
Fenton 氧化深度处理石化废水厂二级出水研究	王翼, 吴昌永, 周岳溪, 张雪, 董波, 陈学民 (2597)
制革废水和印染废水的综合毒性评估及鉴别	黄利, 陈文艳, 万玉山, 郑国娟, 赵远, 蔡强 (2604)
不同溶解氧条件下 A/O 系统的除碳脱氮效果和细菌群落结构变化	陈燕, 刘国华, 范强, 汪俊妍, 齐鲁, 王洪臣 (2610)
利用主要缺氧段 ORP 作为连续流单污泥污水脱氮除磷系统调控参数	王晓玲, 宋铁红, 殷宝勇, 李静文, 李紫棋, 余勇 (2617)
连续流态下以实际低基质生活污水培养好氧颗粒污泥及其脱氮性能	姚力, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建 (2626)
广东清远电子垃圾拆解区农田土壤重金属污染评价	张金莲, 丁疆峰, 卢桂宇, 党志, 易筱筠 (2633)
山东省临沂市土壤有机氯农药滴滴涕残留量与空间分布特征	喻超, 王增辉, 王红晋, 代杰瑞, 庞绪贵, 赵西强, 刘华峰 (2641)
金华市萤石矿区土壤氟污染评价	叶群峰, 周小玲 (2648)
土壤碳收支对秸秆与秸秆生物炭还田的响应及其机制	侯亚红, 王磊, 付小花, 乐毅全 (2655)
黄土区果园和刺槐林生态系统土壤有机碳变化及影响因素	李如剑, 王蕊, 李娜娜, 姜继韶, 张彦军, 王志齐, 刘庆芳, 吴得峰, 郭胜利 (2662)
缙云山土地利用方式对土壤轻组及颗粒态有机碳氮的影响	雷利国, 江长胜, 郝庆菊 (2669)
塔里木河上游典型绿洲土壤酶活性与环境因子相关分析	朱美玲, 贡璐, 张龙龙 (2678)
不同部位玉米秸秆对两种质地黑土 CO ₂ 排放和微生物量的影响	刘四义, 梁爱珍, 杨学明, 张晓平, 贾淑霞, 陈学文, 张士秀, 孙冰洁, 陈升龙 (2686)
1株对叔丁基邻苯二酚降解菌的筛选鉴定及响应面法优化其降解	贺强礼, 刘文斌, 杨海君, 彭晓霞, 关向杰, 黄水娥 (2695)
耐高浓度沼液产油小球藻的分离鉴定与特征分析	杨周, 王文国, 马丹炜, 汤晓玉, 胡启春 (2707)
水介质中 C ₆₀ 纳米晶体颗粒与 Cu ²⁺ 对小鼠腹腔巨噬细胞的复合毒性研究	于叶, 卞为林, 张慧敏, 张波, 何义亮 (2713)
地表水体中同时分析 18 种糖皮质激素方法的建立	郭文景, 常红, 孙德智, 吴丰昌, 杨浩 (2719)
《环境科学》征订启事 (2553) 《环境科学》征稿简则 (2640) 信息 (2546, 2609, 2616, 2647)	

BDD 和 PbO_2 电极电化学氧化苯并三氮唑的对比研究

伍娟丽, 张佳维, 王婷, 倪晋仁*

(北京大学环境工程系, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 分别构建了以掺硼金刚石膜电极(BDD)和二氧化铅电极(PbO_2)为阳极的电化学体系, 对比考察了两种电极对难降解有机污染物苯并三氮唑(BTA)的降解及体系的矿化效果, 并从电极产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的数量与形态角度深入探讨了影响电极矿化能力大小的内在因素. 结果表明: ①BDD 和 PbO_2 电极均对 BTA 有较好的降解效果, 电解 12 h 后 BTA 去除率分别为 99.48% 和 98.36%, 但 BDD 电极的矿化能力明显强于 PbO_2 电极, 电解 12 h 后矿化率分别为 87.69% 和 35.96%; ②BDD 体系阳极 $\cdot\text{OH}$ 产生速率和阴极 H_2 产生速率均低于 PbO_2 体系, 即表面活性位点数量少于 PbO_2 电极, 因此 $\cdot\text{OH}$ 数量不是决定矿化能力大小的关键; ③BDD 电极表面吸附氧活性更强, 结合能(532.37eV)大于 PbO_2 (530.74eV), 且表面吸附层更薄, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 形态更自由, 是决定其具有更大矿化能力的关键因素.

关键词: 掺硼金刚石; 二氧化铅; 羟基自由基; 苯并三氮唑; 活性位点; 吸附氧; 吸附层

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)07-2540-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.07.029

Comparative Study of Benzotriazole Electrochemical Oxidation at Boron-doped Diamond and PbO_2 Anodes

WU Juan-li, ZHANG Jia-wei, WANG Ting, NI Jin-ren*

(The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Electrochemical systems were built to investigate the degradation of benzotriazole (BTA) on boron-doped diamond (BDD) and PbO_2 anodes and give an insight into the mineralization ability of two electrodes in terms of the amount and activity of hydroxyl radicals. Results of bulk electrolysis showed that both BDD and PbO_2 displayed perfect BTA degradation performance after 12 hours' electrolysis, with the removal percentages of 99.48% and 98.36%, respectively, while the mineralization ability of BDD was much stronger than that of PbO_2 , with the efficiency of 87.69% for BDD and 35.96% for PbO_2 . Less hydroxyl radical and hydrogen production in BDD system suggested the less amount of active sites on BDD surface, thus further verified that the generated hydroxyl radical amount was not the primary factor determining the mineralization ability of anodes. However, BDD displayed larger binding energy of adsorbed oxygen and thinner adsorption layer than those of PbO_2 , indicating that the BDD electrode surface was of greater catalytic activity, thus the generated hydroxyl radicals were more free, which was the key to its better mineralization ability.

Key words: boron-doped diamond; lead dioxide; hydroxyl radical; benzotriazole; active site; adsorbed oxygen; adsorption layer

杂环化合物广泛存在于自然界中, 许多与生命活动相关的物质如核酸、生物碱、激素等都是杂环化合物. 人工合成的杂环化合物因其特殊的药用、杀菌、除草、染色等性能被大量应用于工农业上, 其中苯并三氮唑作为一种重要的水处理剂、金属防锈剂和缓蚀剂, 广泛应用于循环水处理、防锈油等生产中. 据报道, 苯并三氮唑及其衍生物在世界范围内的年产量达 $9\,000\text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[1], 大量该物质排放进入地表河流及湖泊中^[2]. 研究表明: 苯并三氮唑具有致癌、致突变及内分泌干扰特性, 会对人体、水生生物以及土壤微生物产生严重危害^[3,4]. 美国环境保护署已将含氮杂环化合物列入重点关注污染物. 由于这类物质毒性大且难降解, 常规生物法处理效果不理想, 已有学者采用高级氧化技术对其进行控制和治理^[5~8].

电化学氧化法作为高级氧化技术的一种, 能将难降解有机污染物降解为小分子物质甚至完全矿化为 CO_2 和 H_2O , 且不需要添加其他化学试剂, 无二次污染^[9], 同时该方法易于操作和实现自动化, 具有高效、清洁、易控等优点, 在废水处理领域得到了广泛的关注和研究.

电极材料直接影响电化学氧化效率、污染物降解效果与矿化机制, 其选择至关重要. 目前应用较广泛的是 DSA (dimensionally stable anode) 电极, 又称钛基涂层电极, 包括 Ti/RuO_2 、 Ti/IrO_2 、 Ti/PbO_2 、 Ti/SnO_2 、 Ti/BDD 等. 掺硼金刚石膜 (boron-doped

收稿日期: 2014-12-13; 修订日期: 2015-01-21

基金项目: 广州市水务局水务科技项目 (GZSK-FW-1201)

作者简介: 伍娟丽 (1989~), 女, 硕士, 主要研究方向为电化学氧化难降解有机物, E-mail: fivewjl@126.com

* 通讯联系人, E-mail: nijinren@iee.pku.edu.cn

diamond, BDD) 电极作为一种涂层电极应用前景极佳, 其具有更低的背景电流和宽电势窗口, 对各类有机物矿化效果显著且无选择性, 电流效率高, 电解速度快, 研究报道过的污染物有: 苯酚^[10]、多羟基苯^[11]、氯酚^[12]、硝基酚^[13]、亚硝基二甲胺^[14]、邻苯二甲酸酯类物质^[15]、2-萘酚^[16]、3-甲基吡啶^[17]、双酚 A^[18]、酸性橙 7^[19]、对氨基苯磺酸^[20]、磺胺二甲基嘧啶^[21]、杂环类化合物^[22]、全氟羧酸类物质^[23]等。

根据电极参与反应的机制不同, 电化学氧化机制可分为直接氧化和间接氧化, 其中直接氧化是指物质在电极表面发生直接电子传递而被氧化, 而间接氧化是依靠电极在电场的作用下发生电解水反应, 生成具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 及其他电生氧化剂, 进而对难降解有机物进行降解与矿化。电化学氧化机制及矿化程度受电极材料影响极大, 然而现有研究大多从中间产物的角度来关注物质降解途径及机制, 极少从电极或材料本身物化性质的角度来阐释电极矿化能力有差异的原因。

本研究对比了难降解有机物苯并三氮唑在 BDD 及 PbO_2 电极上的降解及矿化效果, 并从 $\cdot\text{OH}$ 产生的数量及形态两个方面深入探讨了影响电极矿化能力的内在原因, 对于揭示 BDD 电极具有极强有机物矿化能力、推进 BDD 在污水处理领域的应用有重要理论意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

苯并三氮唑 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, CAS: 95-14-7)、硫酸钠 (Na_2SO_4) 均为分析纯, 购于北京国药集团; Nb 基掺硼金刚石膜电极购于德国 CONDIAS GmbH 公司, 面积为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$; 二氧化铅和不锈钢电极均购于北京有色金属研究院, 面积为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示, 室温下, 250 mL 含 $1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯并三氮唑 (1,2,3-Benzotriazole, BTA) 及 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 的电解液置于 1 L 反应容器中, 于磁力搅拌器上搅拌。电解条件为: $20\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 恒电流控制, 阳极为 BDD 或 PbO_2 , 阴极为不锈钢, 电极间距 10 mm , 电解时间 12 h 。每隔 1 h 从装置下端取样口取液体样品、装置上端抽取气体样品进行分析。

1.3 分析方法

水样 COD 按照 GB 11914-89 水质化学需氧量

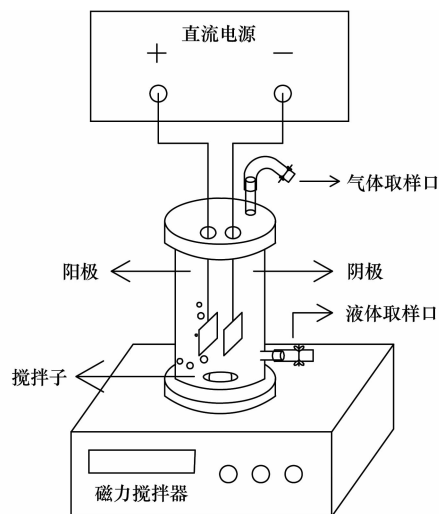


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device

的测定重铬酸钾法进行测定, 总有机碳 TOC 采用日本岛津总有机碳分析仪 (TOC-V_{CNP}) 测定, 反应体系中的 $\cdot\text{OH}$ 浓度采用 RNO 法进行测定^[24]。

BTA 浓度测定采用 Agilent HP1100 液相色谱仪, 色谱柱为 ZORBAX-C18 柱, 检测器 DAD, 波长 268 nm , 检测器温度 30°C , 进样量为 $5\text{ }\mu\text{L}$, 流动相为甲醇: 水 = 55: 45, 流速 $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 出峰时间约为 4.03 min 。

反应过程中产生的 H_2 采用 Agilent 7890 B 气相色谱仪检测, 色谱柱为 6Ft 1/8 2 mm HayeSep Q 80/100 SS 填充柱, $250\text{ }\mu\text{L}$ 注射器手动进样, 采用 TCD 检测器, 检测器温度 200°C , 柱箱温度 40°C , 进样口温度 160°C , 色谱柱流速 $20\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 载气为氦气, H_2 出峰时间约为 0.358 s 。

XPS 采用 Axis Ultra 多功能成像电子能谱仪, 能量分辨率为 0.48 eV ($\text{Ag } 3d_{5/2}$)。XPS 结果采用 CasaXPS 软件进行分峰拟合。

2 结果与讨论

2.1 BTA 在 BDD 与 PbO_2 电极上的矿化效果比较

分别以 BDD 及 PbO_2 电极为阳极, 电化学降解苯并三氮唑, 结果如图 2 所示。由图 2(a) 可知, $t = 8\text{ h}$ 时 BTA 即在 BDD 电极上降解完全, 而在 PbO_2 电极上的降解时间为 11 h 。电解 12 h 后, BTA 在 BDD 和 PbO_2 电极上的去除率分别为 99.48% 和 98.36% , 说明 BTA 在两种电极上的降解效率均较高。这是因为两种电极在通电情况下均能产生氧化能力很强的物理吸附态的 $\cdot\text{OH}$ 。然而, 由图 2(b) 和图 2(c) 的结果可知, 两种电

极对 BTA 的矿化能力相差甚远, BDD 电极上 BTA 的矿化能力明显强于 PbO_2 电极, 电解 12 h 后的矿化率分别为 87.69%、35.96%。图 2(d) 也可说明这一结果, 中间产物累积量以某时刻中间产物的碳含量占初始碳含量的百分比计(即 BTA 去除率% - TOC 去除率%)。可以看出,

BDD 电极上中间产物在 $t = 6$ h 时累积量最多, 约为初始碳含量的 20%, 而 PbO_2 电极上中间产物累积量在 $t = 9$ h 达到最大, 占初始碳含量的 64%。 PbO_2 电极在前期间产物累积速率明显快于 BDD 电极, 说明 PbO_2 电极上产生的中间产物较难进一步与 $\cdot\text{OH}$ 反应。

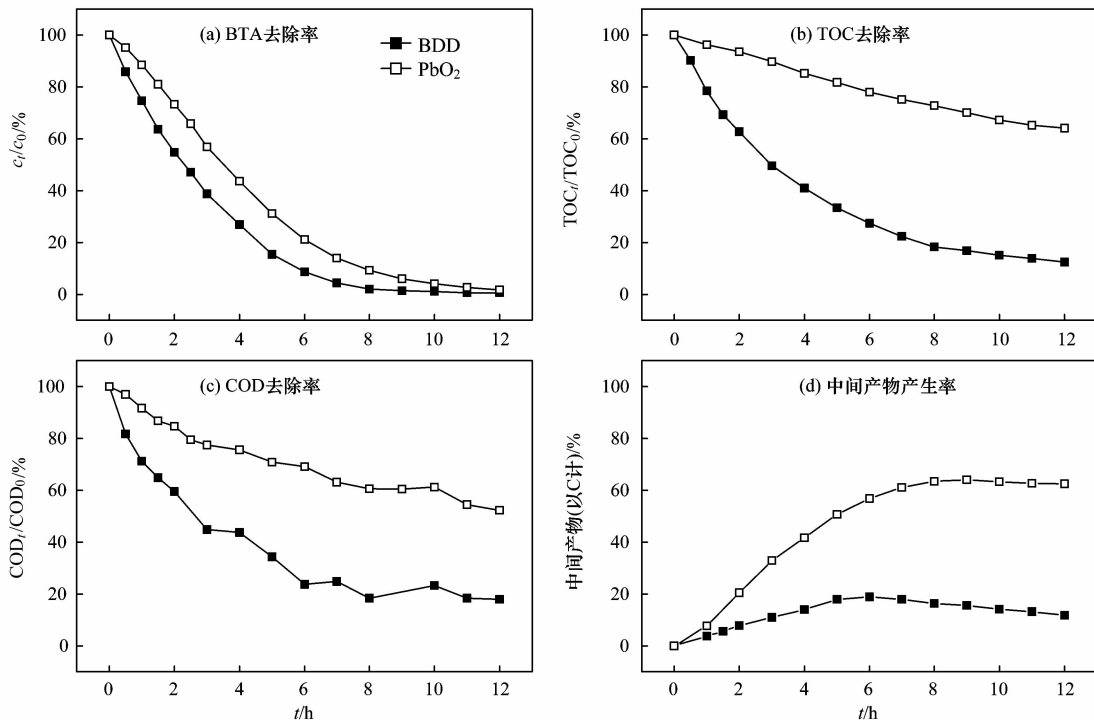


图 2 BTA 在 BDD 及 PbO_2 电极上的降解效果

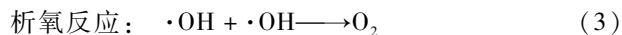
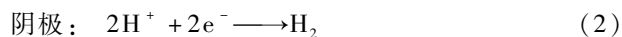
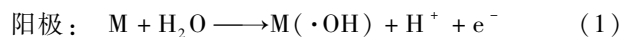
Fig. 2 Degradation results of BTA separately at BDD and PbO_2 anode

2.2 BDD 与 PbO_2 电极上 $\cdot\text{OH}$ 及 H_2 产生量比较

在电化学体系中, 阳极主要发生水电解产生羟基自由基的反应, 如反应(1)所示, 阴极主要发生析氢反应, 如反应(2)所示。阳极产生的 $\cdot\text{OH}$ 有两个去向: 一是发生析氧副反应(3)生成氧气而消耗掉, 另一个则是与溶液中的有机物进行反应。采用 RNO 法对 BDD 及 PbO_2 电化学体系中的 $\cdot\text{OH}$ 浓度进行测定, 由图 3(a) 可知, BDD 电极体系中与有机物反应的 $\cdot\text{OH}$ 数量小于 PbO_2 体系。同时由于 BDD 电极析氧电位高于 PbO_2 电极, 发生析氧反应消耗的 $\cdot\text{OH}$ [反应(3)] 也少于 PbO_2 , 因此 BDD 电极产生的 $\cdot\text{OH}$ [反应(1)] 总量小于 PbO_2 电极。

对阴极产生的气体进行准确定量能够更全面地揭示电化学反应过程及机制。分别测定 BDD 和 PbO_2 体系中阴极 H_2 的产生速率, 结果如图 3(b) 所示, 电解 12h 后 BDD 和 PbO_2 体系封闭装置中 H_2 体积分数分别为 11.8×10^{-6} 和 20.1×10^{-6} , 说明 BDD

体系 H_2 的产生量少于 PbO_2 电极, 即 PbO_2 体系中更容易发生阴极析氢反应。同时根据阴阳极得失电子守恒原理, 该结果也进一步证明了 BDD 电极上产生的 $\cdot\text{OH}$ 少于 PbO_2 电极。



电极材料是影响电化学氧化有机污染物能力的关键, 它从本质上决定了电极产生 $\cdot\text{OH}$ 的数量及形态, 进而调控氧化反应的途径和反应机制。在同等电解条件下, 电极产生的 $\cdot\text{OH}$ 数量多少主要取决于电极表面活性位点的数量, 表面活性位点数量越多, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 数量就越多。研究者曾一度认为 BDD 矿化能力强是因为其产生了更多的 $\cdot\text{OH}$, 然而 Zhu 等^[25]、Zhao 等^[26] 分别采用 RNO 法、DMSO-HPLC 法测定 $\cdot\text{OH}$ 时均得出 BDD 电极上产生的 $\cdot\text{OH}$ 数量少于 PbO_2 电极的结论, 这与本研究的结论一致。因

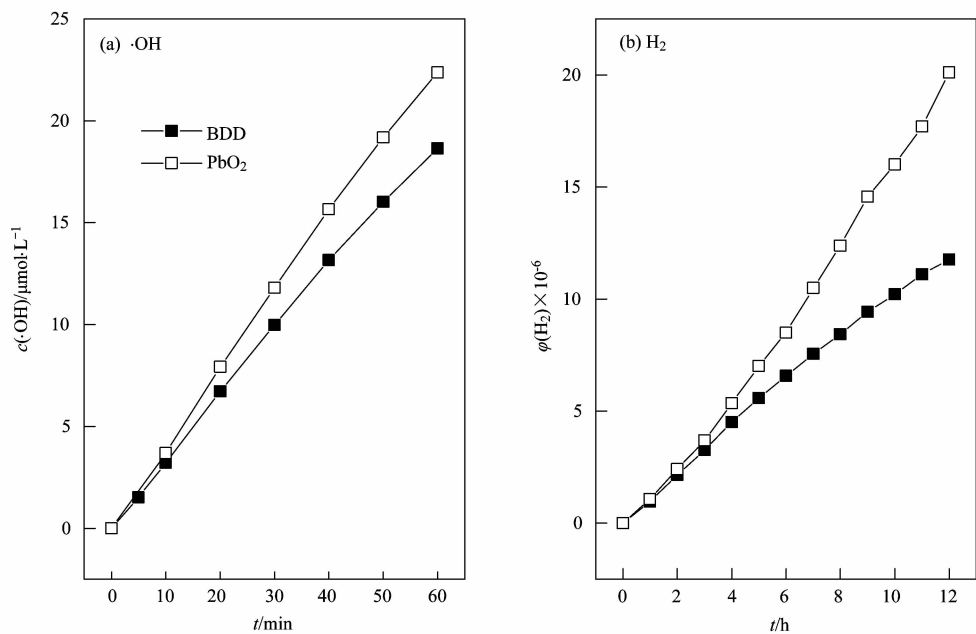


图3 BDD 及 PbO₂ 体系·OH及 H₂产生速率

Fig. 3 Hydroxyl radical and hydrogen production in BDD and PbO₂ systems

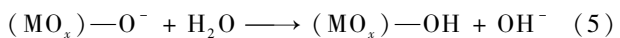
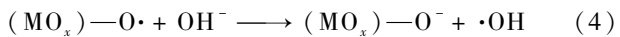
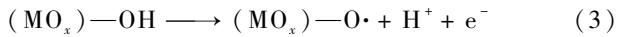
此,尽管 BDD 电极矿化能力强于 PbO₂ 电极,但其表面活性位点和产生的·OH数量少于 PbO₂ 电极,故·OH的产生量和活性位点数量不是决定 BDD 具有更强矿化能力的主要原因。

2.3 BDD 与 PbO₂ 电极矿化机制比较

研究表明,影响电极矿化能力最关键的因素是·OH形态. Comninellis^[24]根据产生的·OH形态不同将电极分成了两大类:活性电极(Pt、IrO₂、RuO₂)和非活性电极(BDD、SnO₂、PbO₂)。活性电极表面主要是化学吸附态的·OH,非活性电极表面主要是物理吸附态的·OH. Zhu 等^[25]通过实验进一步对非活性电极进行了细分,认为 BDD 电极上产生的主要是自由态·OH,而 PbO₂ 电极产生的主要是吸附态·OH. Vatisas^[27]提出的模型将电极附近的溶液分成了吸附层、反应/扩散层、扩散层、主体溶液层,认为不同电极产生的·OH形态主要与电极吸附层厚度有关,吸附层越薄,·OH形态越自由,BDD 电极附近的吸附层厚度几乎为零,因此·OH主要为自由态。

探讨不同电极·OH的形态差异,应从·OH的产生机制入手. Comninellis^[24]认为电极在电场作用下产生·OH的机制如式(3)~(5)所示(M代表与—OH基团相连的金属),M电负性越大,越能有力地吸引—OH基团中的氧原子,使M—O键缩短,O—H键伸长,进而产生·OH. Chaplin 等^[28]采用 DFT 模

型,用=H₂C=O、H₃CO·模拟 BDD 表面的=C=O、B≡C—O·和≡C—O·位点,证实了电极表面的含氧基团对水氧化反应有催化作用. 耿榕等^[29]的研究也证明氢终端的 BDD 不能产生·OH,而氧终端的 BDD 能产生·OH. 因此,电极表面含氧基团是形成·OH的主要活性位点。



由于含氧基团是电极产生·OH的主要活性位点,本研究采用 XPS 对 BDD 和 PbO₂ 电极表面的氧元素进行了表征,结果如图 4 所示(实线代表实际测试结果,虚线代表分峰拟合结果)。BDD 电极氧元素峰型对称,表明电极表面只有一种形态的氧,由于 BDD 电极由金刚石组成,只含有碳元素不含氧元素,因此该峰代表 BDD 电极表面的吸附氧(即电极表面含氧基团);PbO₂ 电极氧元素峰型不对称,通过分峰拟合发现,该电极上存在两种形态的氧:低结合能的晶格氧和高结合能的吸附氧. XPS 分析具体参数详见表 1、2。

表 1 BDD 电极表面氧元素 XPS 分析

Table 1 XPS analysis of oxygen on BDD anode surface

氧种类	结合能/eV	峰宽	峰面积	面积百分比/%
吸附氧	532.37	2.241	33 281.60	100
晶格氧	—	—	—	—

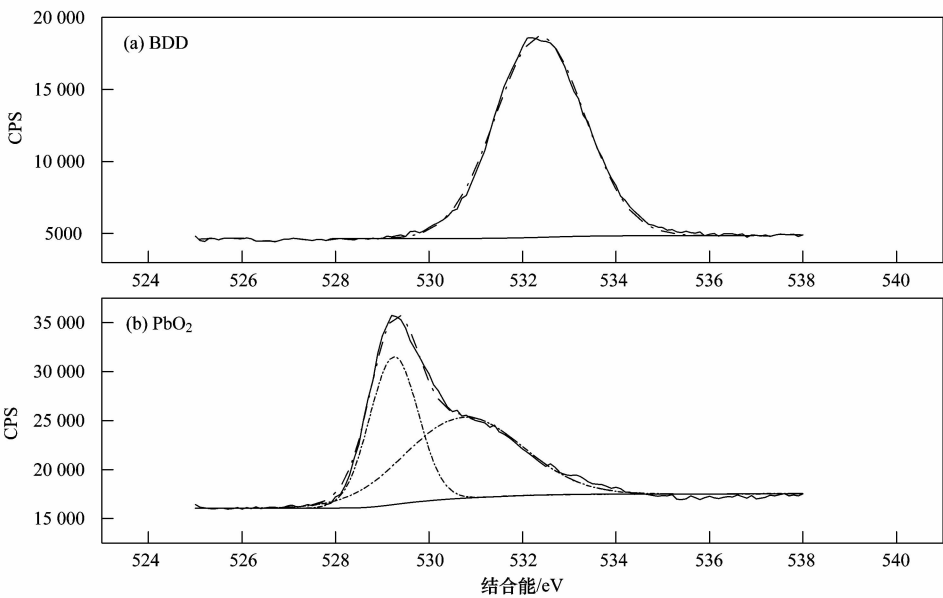


图 4 BDD 及 PbO₂ 电极表面氧元素分峰拟合

Fig. 4 XPS-peak-differentiation-imitating analysis of oxygen on BDD and PbO₂ surface

表 2 PbO₂ 电极表面氧元素 XPS 分析

Table 2 XPS analysis of oxygen on PbO ₂ anode surface				
氧种类	结合能/eV	峰宽	峰面积	面积百分比/%
吸附氧	530.74	2.955	26 008.25	57.03
晶格氧	529.25	1.215	19 587.37	42.97

在水溶液中,吸附氧主要是一OH基团,即电极表面的活性位点,它在电极催化产生·OH的反应中起重要作用。由表1、表2可知:BDD电极吸附氧结合能为532.37 eV,大于PbO₂的530.74 eV。这说明BDD电极表面的一OH基团具有更大的活性,因此产生的·OH活性更强,电极的矿化能力也更强。Wu等^[30]针对SnO₂电极的研究也可发现,改性后的SnO₂电极吸附氧结合能增大,电极矿化能力随之增强。对比表1、表2还可知,BDD电极表面吸附氧比例为100%,而PbO₂电极表面吸附氧仅为57.03%,由于BDD电极·OH产生量小于PbO₂电极,故吸附氧绝对值少于PbO₂电极。对于BDD电极与PbO₂电极这两种不同材料的电极来说,产生的·OH形态差异较大,吸附氧含量与比例不是决定其矿化能力大小的关键因素,关键因素是吸附氧的活性。

从电极表面吸附层厚度的角度来看,Vatistas^[27]模型中的吸附层实质上是电极表面含有一OH基团的区域。根据Cong等^[31]的研究,PbO₂属于金属氧化物,与水接触时可以发生“表面羟基化”。由于PbO₂表面疏松多孔,水不仅可以与电极表面最外层相互作用形成羟基,还可以渗入电极内层形成一OH

基团。而BDD电极只含有C元素,电极表面光滑,C元素以sp³杂化为主,只在电极表面有部分sp²杂化的碳原子,水无法进入电极内部发生水化反应,因而一OH基团以C—OH的形式仅存在于BDD电极的最外层。与PbO₂电极相比,虽然BDD电极表面一OH基团活性位点较少,但其吸附层更薄,·OH越自由。因此,BDD电极在电场作用下催化产生的·OH能迅速扩散进入电极附近的溶液层与有机物进行反应,较少发生析氧反应;而PbO₂电极表面虽然一OH含量多,但由于一OH深入电极内部,吸附层较厚,产生的·OH难以扩散到溶液中与有机物反应,更容易发生析氧反应。这与Vatistas^[27]采用模型推断BDD电极上·OH的扩散效率大于PbO₂电极的结论一致,同时也较好地解释了两种电极析氧电位的差异。综上所述,BDD电极表面吸附层更薄,·OH为自由态,PbO₂电极表面吸附层厚,·OH多为吸附态,且BDD电极表面吸附氧活性大于PbO₂电极,故BDD对有机物的矿化效果更强。因此,从电极材料的角度来看,具有较好矿化能力的电极应是具有较高的表面吸附氧活性以及较薄吸附层厚度的电极。

3 结论

- (1)BDD 和 PbO₂ 电极均对 BTA 有非常好的降解效果,但 BDD 电极的矿化能力明显强于 PbO₂。
- (2)BDD 电极虽然矿化能力强于 PbO₂,但产生的·OH数量少于 PbO₂ 电极,表明 BDD 电极表面的

活性位点数量少于 PbO₂ 电极, ·OH 产生量(或活性位点数量)不是影响电极矿化能力的关键因素。

(3) ·OH 形态是影响电极矿化能力大小的关键。·OH 形态主要与电极表面吸附氧的活性以及吸附层厚度有关。BDD 电极表面吸附氧活性更大, 其表面吸附层更薄, 产生的 ·OH 为自由态, 更易扩散进入溶液与有机物充分反应; 而 PbO₂ 电极表面的吸附氧活性小, 吸附层厚度大, ·OH 主要为吸附态。

参考文献:

- [1] Weiss S, Jakobs J, Reemtsma T. Discharge of three benzotriazole corrosion inhibitors with municipal wastewater and improvements by membrane bioreactor treatment and ozonation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (23): 7193-7199.
- [2] Giger W, Schaffner C, Kohler H P E. Benzotriazole and tolyltriazole as aquatic contaminants. 1. Input and occurrence in rivers and lakes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (23): 7186-7192.
- [3] Ding Y B, Yang C Z, Zhu L H, *et al.* Photoelectrochemical activity of liquid phase deposited TiO₂ film for degradation of benzotriazole [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **175** (1-3): 96-103.
- [4] Liang X F, Wang M, Chen X, *et al.* Endocrine disrupting effects of benzotriazole in rare minnow (*Gobiocypris rarus*) in a sex-dependent manner [J]. *Chemosphere*, 2014, **112**: 154-162.
- [5] Cermenati L, Pichat P, Guillard C, *et al.* Probing the TiO₂ photocatalytic mechanisms in water purification by use of quinoline, photo-fenton generated OH· radicals and superoxide dismutase [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1997, **101** (14): 2650-2658.
- [6] Vel Leitner N K, Roshani B. Kinetic of benzotriazole oxidation by ozone and hydroxyl radical [J]. *Water Research*, 2010, **44** (6): 2058-2066.
- [7] Schwell M, Jochims H W, Baumgärtel H, *et al.* VUV photophysics and dissociative photoionization of pyrimidine, purine, imidazole and benzimidazole in the 7-18 eV photon energy range [J]. *Chemical Physics*, 2008, **353** (1-3): 145-162.
- [8] Wallace L, Cronin M P, Day A I, *et al.* Electrochemical method applicable to treatment of wastewater from nitrotriazolone production [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (6): 1993-1998.
- [9] 冯玉杰, 崔玉虹, 孙雨欣, 等. 电化学废水处理技术及高效电催化电极的研究与进展 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2004, **36** (4): 450-455.
- [10] Iniesta J, Michaud P A, Panizza M, *et al.* Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, **46** (23): 3573-3578.
- [11] Cañizares P, Sáez C, Lobato J, *et al.* Electrochemical oxidation of polyhydroxybenzenes on boron-doped diamond anodes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, **43** (21): 6629-6637.
- [12] Rodrigo M A, Michaud P A, Duo I, *et al.* Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, **148** (5): D60-D64.
- [13] Cañizares P, Sáez C, Lobato J, *et al.* Electrochemical treatment of 4-nitrophenol-containing aqueous wastes using boron-doped diamond anodes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, **43** (9): 1944-1951.
- [14] Chaplin B P, Schrader G, Farrell J. Electrochemical oxidation of n-nitrosodimethylamine with boron-doped diamond film electrodes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (21): 8302-8307.
- [15] Li H N, Zhu X P, Jiang Y, *et al.* Comparative electrochemical degradation of phthalic acid esters using boron-doped diamond and Pt anodes [J]. *Chemosphere*, 2010, **80** (8): 845-851.
- [16] Panizza M, Michaud P A, Cerisola G, *et al.* Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **507** (1-2): 206-214.
- [17] Iniesta J, Michaud P A, Panizza M, *et al.* Electrochemical oxidation of 3-methylpyridine at a boron-doped diamond electrode: application to electroorganic synthesis and wastewater treatment [J]. *Electrochemistry Communications*, 2001, **3** (7): 346-351.
- [18] Muruganathan M, Yoshihara S, Rakuma T, *et al.* Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154** (1-3): 213-220.
- [19] Fernandes A, Morão A, Magrinho M, *et al.* Electrochemical degradation of C. I. acid orange 7 [J]. *Dyes and Pigments*, 2004, **61** (3): 287-296.
- [20] Ei-Ghenymy A, Arias C, Cabot P L, *et al.* Electrochemical incineration of sulfanilic acid at a boron-doped diamond anode [J]. *Chemosphere*, 2012, **87** (10): 1126-1133.
- [21] Ei-Ghenymy A, Cabot P L, Centellas F, *et al.* Electrochemical incineration of the antimicrobial sulfamethazine at a boron-doped diamond anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, **90** (15): 254-264.
- [22] Xing X, Zhu X P, Li H N, *et al.* Electrochemical oxidation of nitrogen-heterocyclic compounds at boron-doped diamond electrode [J]. *Chemosphere*, 2012, **86** (4): 368-375.
- [23] 卓琼芳, 邓述波, 许振成, 等. 电化学氧化 PFOA 阳极材料筛选及其机制研究 [J]. *环境科学*, 2014, **35** (5): 1810-1816.
- [24] Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment [J]. *Electrochimica Acta*, 1994, **39** (11-12): 1857-1862.
- [25] 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.

[26]

Zhao G H, Zhang Y G, Lei Y Z, *et al.* Fabrication and electrochemical treatment application of a novel lead dioxide anode with superhydrophobic surfaces, high oxygen evolution potential, and oxidation capability[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(5): 1754-1759.

[27]

Vatistas N. Adsorption layer and its characteristic to modulate the electro-oxidation runway of organic species [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, **40**(10): 1743-1750.

[28]

Chaplin B P, Hubler D K, Farrell J. Understanding anodic wear at boron doped diamond film electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2013, **89**(1): 122-131.

[29]

耿榕, 赵国华, 刘梅川, 等. 掺硼金刚石膜电极表面产生羟基自由基的原位 ESR 研究 [J]. 物理化学学报, 2010, **26**(6): 1493-1498.

[30]

Wu T, Zhao G H, Lei Y Z, *et al.* Distinctive tin dioxide anode fabricated by pulse electrodeposition: high oxygen evolution potential and efficient electrochemical degradation of fluorobenzene[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, **115**(10): 3888-3898.

[31]

Cong Y Q, Wu Z C. Electrocatalytic generation of radical intermediates over lead dioxide electrode doped with fluoride[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, **111**(8): 3442-3446.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2014 年 9 月 26 日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了 2013 年度中国科技论文统计结果. 统计结果显示 2013 年度《环境科学》多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.

《环境科学》综合评价总分 76.6,排名第一,总被引频次6 941,影响因子 1.266.

综合评价总分是根据中国科技期刊综合评价指标体系,计算多项科学计量指标(总被引频次、影响因子、他引率、基金论文比、引文率等),采用层次分析法确定重要指标的权重,分学科对每种期刊进行综合评定,计算出每个期刊的综合评价总分. 这项指标屏蔽了各个学科之间总体指标背景值的差异,使科技期刊可以进行跨学科比较. 根据发布的统计结果,2013 年度《环境科学》综合评价总分 76.6,在被统计的 33 种环境科学技术及资源科学技术类期刊中名列第一.

CONTENTS

Potential Source Contribution Analysis of the Particulate Matters in Shanghai During the Heavy Haze Episode in Eastern and Middle China in December, 2013	Li Li, CAI Jun-lin, ZHOU Min (2327)
Composition and Regional Characteristics of Atmosphere Aerosol and Its Water Soluble Ions over the Yangtze River Delta Region in a Winter Haze Period	WANG Man-ting, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (2337)
Chemical Species of PM _{2.5} in the Urban Area of Beijing	LIU Bao-xian, YANG Dong-yan, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2346)
Numerical Study on the Characteristics of Regional Transport of PM _{2.5} in Shandong Province During Spring in 2014	JIA Hai-ying, CHENG Nian-liang, HE You-jiang, <i>et al.</i> (2353)
Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} Emitted from Coal-Fired Power Plants	MA Zi-zhen, LI Zhen, JIANG Jing-kun, <i>et al.</i> (2361)
Direct Observation on the Temporal and Spatial Patterns of the CO ₂ Concentration in the Atmospheric of Nanjing Urban Canyon in Summer	GAO Yun-qiu, LIU Shou-dong, HU Ning, <i>et al.</i> (2367)
Emission Factors of Vehicle Exhaust in Beijing	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (2374)
Adsorption Capacity of the Air Particulate Matter in Urban Landscape Plants in Different Polluted Regions of Beijing	ZHANG Wei-kang, WANG Bing, NIU Xiang (2381)
Major Air Pollutant Emissions of Coal-Fired Power Plant in Yangtze River Delta	DING Qing-qing, WEI Wei, SHEN Qun, <i>et al.</i> (2389)
Estimation of N ₂ O Emission from Anhui Croplands by Using a Regional Nitrogen Cycling Model IAP-N	HAN Yun-fang, HAN Sheng-hui, YAN Ping (2395)
Evaluation on the Impacts of Different Background Determination Methods on CO ₂ Sources and Sinks Estimation and Seasonal Variations	ZHANG Fang, ZHOU Ling-xi, WANG Yu-zhao (2405)
Measured and Predicted Aquatic Life Criteria and Risk Assessment of Chromium (VI) in Liaohe River	WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, LIU Zheng-tao, <i>et al.</i> (2414)
Pollution and Potential Ecology Risk Evaluation of Heavy Metals in River Water, Top Sediments on Bed and Soils Along Banks of Bortala River, Northwest China	ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwalili, JIANG Feng-qing (2422)
Influencing Factors for Hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of Karst Springs	ZHAO Rui-yi, LÜ Xian-fu, LIU Zi-qi, <i>et al.</i> (2430)
Hydrochemical Characteristics and the Dissolved Inorganic Carbon Flux in Liuzhou Section of Liujiang Basin	YUAN Ya-qiong, HE Shi-yi, YU Shi, <i>et al.</i> (2437)
Characteristics of Total Nitrogen and Total Phosphorus Pollution and Eutrophication Assessment of Secondary River in Urban Chongqing	QING Xu-yao, REN Yu-fen, LÜ Zhi-qiang, <i>et al.</i> (2446)
Static Migration and Release of Dibutyl-Phthalate in the Fluctuating Zone of Three Gorges Reservoir	WANG Fa, WANG Qiang, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (2453)
Effect of Drought and Subsequent Re-wetting Cycles on Transferable Nitrogen and Its Form Distribution in the Sediment of Water Level Fluctuating Zone in the Tributary of Three Gorge Reservoir Areas	LIN Jun-jie, ZHANG Shuai, YANG Zhen-yu, <i>et al.</i> (2459)
Distribution of Chlorophyll-a and Eutrophication State in Tianchi Lake of Tianshan Mountains in Summer	WANG Bin, MA Jian, WANG Yin-ya, <i>et al.</i> (2465)
Vertical Distribution Characteristics and Analysis in Sediments of Xidaihai Lake	DUAN Mu-chun, XIAO Hai-feng, ZANG Shu-ying (2472)
Phytoplankton Community Structure and Water Quality Assessment in Jialing River After the Impoundment of Caojie Reservoir	YANG Min, ZHANG Sheng, LIU Shuo-ru (2480)
Analysis of Prokaryotic Community Structure in River Waters of the Ningbo Sanjiang Mouth	HU An-yi, LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, <i>et al.</i> (2487)
Effects of Perfluoroalkyl Substances on the Microbial Community Structure in Surface Sediments of Typical River, China	SUN Ya-jun, WANG Tie-yu, PENG Xia-wei, <i>et al.</i> (2496)
Coupling Effects of Decomposed <i>Potamogeton crispus</i> and Growing <i>Ceratophyllum demersum</i> on Water Quality and Plant Growth	MA Yue, WANG Guo-xiang, CAO Xun, <i>et al.</i> (2504)
Bioretention Media Screening for the Removal of Phosphorus in Urban Stormwater	LI Li-qing, GONG Yan-fang, YAN Zi-qin, <i>et al.</i> (2511)
Treatment of Urban Runoff Pollutants by a Multilayer Biofiltration System	WANG Xiao-lu, ZUO Jian-e, GAN Li-li, <i>et al.</i> (2518)
Effect of Three Typical Disinfection Byproducts on Bacterial Antibiotic Resistance	LÜ Lu, ZHANG Meng-lu, WANG Chun-ming, <i>et al.</i> (2525)
Laboratory Investigation of DNAPL Migration Behavior and Distribution at Varying Flow Velocities Based on Light Transmission Method	GAO Yan-wei, ZHENG Fei, SHI Xiao-qing, <i>et al.</i> (2532)
Comparative Study of Benzotriazole Electrochemical Oxidation at Boron-doped Diamond and PbO ₂ Anodes	WU Juan-li, ZHANG Jia-wei, WANG Ting, <i>et al.</i> (2540)
Sorption of <i>o</i> -Phthalate onto Calcite in Open-System	LI Zhen-xuan, HUANG Li-dong, CHEN Yan-fang, <i>et al.</i> (2547)
Adsorption Behaviors of Lead on Multi-Walled Carbon Nanotube-Hydroxyapatite Composites	ZHANG Jin-li, LI Yu (2554)
Synthesis and Study on Adsorption Property of Congo Red Molecularly Imprinted Polymer Nanospheres	CHANG Zi-qiang, CHEN Fu-bin, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2564)
Simultaneous Removal of Cd(II) and Phenol by Titanium Dioxide-Titanate Nanotubes Composite Nanomaterial Synthesized Through Alkaline-Acid Hydrothermal Method	LEI Li, JIN Yin-jia, WANG Ting, <i>et al.</i> (2573)
Immobilization of Estrogen-degrading Bacteria to Remove the 17 β -estradiol and Diethylstilbestrol from Polluted Water and Cow Dung	LI Xin, LING Wan-ting, LIU Jing-xian, <i>et al.</i> (2581)
Optoelectronic PCB Wastewater Treatment by Partial Nitrification-ANAMMOX Integrative Reactor	YUAN Yan, LI Xiang, ZHOU Cheng, <i>et al.</i> (2591)
Treatment of Petrochemical Treatment Plant Secondary Effluent by Fenton Oxidation	WANG Yi, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (2597)
Comprehensive Toxicity Evaluation and Toxicity Identification Used in Tannery and Textile Wastewaters	HUANG Li, CHEN Wen-yan, WAN Yu-shan, <i>et al.</i> (2604)
Carbon/nitrogen Removal and Bacterial Community Structure Change in an A/O Activated Sludge System Under Different Dissolved Oxygen Conditions	CHEN Yan, LIU Guo-hua, FAN Qiang, <i>et al.</i> (2610)
ORP in the Main Anoxic Stage as the Control Parameter for Nitrogen and Phosphorus Removal in the Single Sludge System with a Continuous Flow	WANG Xiao-ling, SONG Tie-hong, YIN Bao-yong, <i>et al.</i> (2617)
Cultivation of Aerobic Granular Sludge with Real Low Concentration Domestic Wastewater and Its Denitrification Performances Under the Continuous Flow	YAO Li, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (2626)
Heavy Metal Contamination in Farmland Soils at an E-waste Disassembling Site in Qingyuan, Guangdong, South China	ZHANG Jin-lian, DING Jiang-feng, LU Gui-ning, <i>et al.</i> (2633)
Residues and Spatial Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides DDTs in Soil of Linyi City, Shandong Province	YU Chao, WANG Zeng-hui, WANG Hong-jin, <i>et al.</i> (2641)
Assessment of Soil Fluorine Pollution in Jinhua Fluorite Ore Areas	YE Qun-feng, ZHOU Xiao-ling (2648)
Response of Straw and Straw Biochar Returning to Soil Carbon Budget and Its Mechanism	HOU Ya-hong, WANG Lei, FU Xiao-hua, <i>et al.</i> (2655)
Changes of Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors of Apple Orchards and Black Locusts in the Small Watershed of Loess Plateau, China	LI Ru-jian, WANG Rui, LI Na-na, <i>et al.</i> (2662)
Impacts of Land Use Changes on Soil Light Fraction and Particulate Organic Carbon and Nitrogen in Jinyun Mountain	LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2669)
Soil Enzyme Activities and Their Relationships to Environmental Factors in a Typical Oasis in the Upper Reaches of the Tarim River	ZHU Mei-ling, GONG Lu, ZHANG Long-long (2678)
Effects of Different Residue Part Inputs of Corn Straws on CO ₂ Efflux and Microbial Biomass in Clay Loam and Sandy Loam Black Soils	LIU Si-yi, LIANG Ai-zhen, YANG Xue-ming, <i>et al.</i> (2686)
Isolation, Identification of a <i>p</i> -tert-Butylcatechol-Degrading Strains and Optimization for Its Degradation by Response Surface Methodology	HE Qiang-li, LIU Wen-bin, YANG Hai-jun, <i>et al.</i> (2695)
Isolation, Identification and Characteristic Analysis of an Oil-producing <i>Chlorella</i> sp. Tolerant to High-strength Anaerobic Digestion Effluent	YANG Chuang, WANG Wen-guo, MA Dan-wei, <i>et al.</i> (2707)
Coupled Cytotoxicity of C ₆₀ Nano-Crystal Particle with Cu ²⁺ to the Mouse Peritoneal Microphage RAW 264. 7	YU Ye, BIAN Wei-lin, ZHANG Hui-min, <i>et al.</i> (2713)
Simultaneous Analysis of 18 Glucocorticoids in Surface Water	GUO Wen-jing, CHANG Hong, SUN De-zhi, <i>et al.</i> (2719)

《环境科学》第 6 届编辑委员会

主 编：欧阳自远
副主编：赵景柱 郝吉明 田 刚
编 委：（按姓氏笔画排序）

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976 年 8 月创刊)

2015 年 7 月 15 日 第 36 卷 第 7 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 7 Jul. 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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail : journal@ mail. sciencecp. 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 国内邮发代号 : 2-821
CN 11-1895/X

国 内 定 价 : 120.00 元 国外发行代号 : M 205

国 内 外 公 开 发 行