

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第8期

Vol.37 No.8

**2016**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

中国地区二次有机气溶胶的时空分布特征和来源分析 ..... 陈卓,刘峻峰,陶玮,陶澍 (2815)

中国民用煤燃烧排放细颗粒物中重金属的清单 ..... 刘海彪,孔少飞,王伟,严沁 (2823)

基于长时间序列的北京 PM<sub>2.5</sub>浓度日变化及气象条件影响分析 ..... 苗蕾,廖晓农,王迎春 (2836)

2004~2015年北京市清洁点臭氧浓度变化特征 ..... 程念亮,李云婷,张大伟,陈添,魏强,孙彤卉,王步英,富佳明,何乐为,程兵芬,皮帅,马立光,崔继宪,孟凡 (2847)

抗战胜利70周年大阅兵期间石家庄大气细颗粒物在线来源解析 ..... 周静博,李治国,路娜,徐曼,杨鹏,高康宁,王建国,靳伟 (2855)

成都平原大气颗粒物中无机水溶性离子污染特征 ..... 蒋燕,贺光艳,罗彬,陈建文,王斌,杜云松,杜明 (2863)

嘉兴市春季一次持续雾霾过程中气象条件与污染物变化特征分析 ..... 沈利娟,王红磊,李莉,吕升,袁婧,张孝寒,章国骏,王翡 (2871)

泉州市大气降尘中金属元素污染特征及来源解析 ..... 张棕巍,胡恭任,于瑞莲,刘贤荣,胡起超,王晓明 (2881)

城市室内灰尘重金属水平、影响因素及健康风险:以贵阳市为例 ..... 李晓燕,汪浪,张舒婷 (2889)

桂林市酸雨变化特征及来源分析 ..... 郭雅思,于爽,黎泳珊,孙平安,何若雪 (2897)

农田土壤施用系列新型氮肥后气态氮(NH<sub>3</sub>和N<sub>2</sub>O)减排效果比较:以夏玉米季为例 ..... 范会,姜姗姗,魏茨,蒋静艳 (2906)

青海南部高原积雪期与生长季高寒草甸土壤CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>O通量的观测 ..... 吴建国,周巧富 (2914)

三峡库区香溪河秋末至中冬CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>分压特征分析 ..... 张军伟,雷丹,肖尚斌,张成,穆晓辉,刘佳,李迎晨 (2924)

气候变化对于桥水库总磷与溶解氧的潜在影响分析 ..... 张晨,刘汉安,高学平,张文娜 (2932)

三峡库区小流域土地利用结构变化及其氮素输出控制效应:以兰陵溪小流域为例 ..... 吴东,黄志霖,肖文发,曾立雄,韩黎阳 (2940)

入湖河流水质对土地利用时空格局的响应研究:以洱海北部流域为例 ..... 项颂,庞燕,储昭升,胡小贞,孙莉,薛力强 (2947)

库湾营养盐循环对三峡库区营养盐运输的影响:以草堂河为例 ..... 王晓彤,罗光富,操满,王雨春,汪福顺,邓兵 (2957)

农田溪流人工深潭地貌格局暂态存储特征分析 ..... 李如忠,黄青飞,钱靖,殷晓曦,韦林 (2964)

农田排水沟渠水体-底泥中溶质氮分布特征试验研究 ..... 李强坤,胡亚伟,宋常吉,彭聪 (2973)

三峡库区典型消落带土壤微生物生物量碳、氮的变化特征及其影响因素探讨 ..... 柴雪思,雷利国,江长胜,黄哲,范志伟,郝庆菊 (2979)

重金属在河口区潮汐界面与盐度界面响应规律研究 ..... 刘静,郑丙辉,刘录三,马迎群,林岗璇,汪星,夏阳 (2989)

深圳地区全氟辛酸磺酸的环境多介质迁移和归趋行为研究 ..... 崔晓宇,张鸿,罗骥,张若冰 (3001)

柘林湾表层沉积物中有机氯农药的分布特征及生态风险评价 ..... 卫亚宁,潘佳钊,宋玉梅,郭鹏然,王毅 (3007)

北运河水体中荧光溶解性有机物空间分布特征及来源分析 ..... 陈永娟,胡玮璇,庞树江,王晓燕 (3017)

昌邑滨海湿地沉积物的放射性核素水平与环境指示意义 ..... 王启栋,宋金明,李学刚,袁华茂,李宁,曹磊 (3026)

甾醇对南山老龙洞地下水粪便污染的指示 ..... 廖昱,孙玉川,王尊波,梁作兵,张远瞩 (3034)

漳沱河冲洪积扇地下水中酞酸酯的污染现状与分布特征 ..... 昌盛,赵兴茹,刘琰,耿梦娇,乔翠琴 (3041)

雨季不同土地利用下表层岩溶泉中脂肪酸来源分析 ..... 张媚,孙玉川,谢正兰,余琴,赵瑞一,梁作兵 (3049)

Zn系LDHs覆膜改性人工湿地沸石基质除磷机制 ..... 张翔凌,黄华玲,郭露,陈巧珍,阮聪颖,冷玉洁 (3058)

Ce<sup>3+</sup>与Cu<sup>2+</sup>协同强化芬顿体系氧化苯酚的效能与机制研究 ..... 张剑桥,迟惠中,宋阳,罗从伟,江进,马军 (3067)

Pt/生物炭电极反应器处理水中腐殖酸的研究 ..... 丁文川,向星光,曾晓岚,厉晓宇,梁国强, M. M. Mian (3073)

石墨烯-TiO<sub>2</sub>光催化剂复合板制备及其对五氯酚的催化降解 ..... 徐琪,周泽宇,王洪涛 (3079)

单偶氮染料AY17的光催化降解动力学及机制 ..... 阳海,魏宏庆,胡乐天,胡倩,阳立平,刘华杰,易翔,易兵 (3086)

硫自养反硝化处理高含氟光伏废水可行性 ..... 马航,朱强,朱亮,李祥,黄勇,魏凡凯,杨朋兵 (3094)

膜曝气-生物膜反应器生物强化处理阿特拉津废水运行性能 ..... 刘春,于长富,张静,陈晓轩,张磊,杨景亮 (3101)

ABR工艺ANAMMOX耦合短程硝化协同脱氮处理城市污水 ..... 吴鹏,张诗颖,宋吟玲,徐乐中,沈耀良,张婷 (3108)

活性污泥厌氧Fe(III)还原氨氧化现象初探 ..... 李祥,林兴,杨朋兵,黄勇,刘恒蔚 (3114)

低浓度氨氮废水单级自养脱氮EGSB反应器的快速启动 ..... 顾书军,方芳,李凯,刘勇,郭劲松,陈猷鹏,蒋甫阳 (3120)

超低溶解氧条件下的EBPR系统除磷性能 ..... 马娟,宋璐,俞小军,李璐,孙雷军,孙洪伟,李光银 (3128)

活性污泥表面性质对絮凝沉降性能与出水悬浮物的影响 ..... 何志江,赵媛,张源凯,王洪臣,齐鲁,尹训飞,张晓军 (3135)

山东省典型金矿区土壤重金属空间特征分析与环境风险评估 ..... 王菲,吴泉源,吕建树,董玉龙,曹文涛,康日斐,曹见飞 (3144)

电子垃圾拆解区土壤重金属空间异质性及分布特征 ..... 赵科理,傅伟军,叶正钱,戴巍 (3151)

我国18种不同理化性质的土壤对硒酸盐的吸附解吸作用研究 ..... 冯璞阳,李哲,者渝芸,黄杰,梁东丽 (3160)

流动搅动法研究针铁矿对亚砷酸盐的吸附特征 ..... 李鑫,杨军,饶伟,王代长,杜光辉,化党领,刘世亮,刘红恩 (3169)

聚羟基铝柱撑硅藻土的制备及其对水溶液中Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的吸附特性 ..... 朱健,雷明婧,王平,张伟丽,陈仰 (3177)

新型污泥基吸附材料制备及其氨氮去除性能评价 ..... 王文东,刘荟,张银婷,杨生炯 (3186)

纳米复合水凝胶的制备及其对重金属离子的吸附 ..... 朱倩,李正魁,张一品,韩华杨,王浩 (3192)

鼠李糖脂与β-环糊精复合提取预测污染土壤中PAHs的生物有效性 ..... 张亚楠,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,王芳,王代长,蒋新 (3201)

不同磷水平下丛枝菌根真菌对纳米氧化锌生物效应的影响 ..... 景新新,苏志忠,邢红恩,王发园,石兆勇,刘雪琴 (3208)

中美水生生物基准受试物种敏感性差异研究 ..... 王晓南,闫振广,余若祯,王婉华,陈丽红,刘征涛 (3216)

贫营养和痕量抗生素对质粒抗生素抗性适应度代价的影响 ..... 林文芳,陈胜,万堃,王春明,林惠荣,于鑫 (3224)

不同氨水平下间作对玉米土壤硝化势和氨氧化微生物数量的影响 ..... 吕玉,周龙,龙光强,汤利 (3229)

《环境科学》征订启事(3025) 《环境科学》征稿简则(3057) 信息(3072, 3085, 3143)

# Ce<sup>3+</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 协同强化芬顿体系氧化苯酚的效能与机制研究

张剑桥, 迟惠中, 宋阳, 罗从伟, 江进, 马军

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

**摘要:** 研究了 Ce<sup>3+</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 协同强化芬顿体系在不同初始条件下对水中苯酚的氧化效能与机制。结果表明, 在 pH 适用范围的宽度和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度变化方面, Ce<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系比传统的芬顿体系更具有优势, 该体系在 pH = 5.0、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 2.0 mmol·L<sup>-1</sup> 的条件下, 仍可以对苯酚保持相对较高的氧化效能; Cu<sup>2+</sup> 可能会借助反应过程中的中间产物(醌类物质)生成 Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup> 催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解生成 ·OH, Ce<sup>3+</sup> 可能促进体系内醌类物质的形成, 加快 Fe<sup>3+</sup> 与 Fe<sup>2+</sup> 的循环效能, 在一定程度上提高了芬顿体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解生成 ·OH 的速率, 说明 Cu<sup>2+</sup> 与 Ce<sup>3+</sup> 对芬顿体系的强化作用具有协同性; 自由基终止剂依然可以抑制 Ce<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 强化的芬顿体系对苯酚的降解, 由此说明体系中起到氧化作用的活性物种仍然是羟基自由基(·OH)。

**关键词:** 三金属芬顿体系; 铈离子; 苯酚; 羟基自由基; 协同强化; 醌类物质

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)08-3067-06 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.08.030

## Synergistic Enhancement on Oxidation of Phenol by Fenton Processes by Adding Ce<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> Ions

ZHANG Jian-qiao, CHI Hui-zhong, SONG Yang, LUO Cong-wei, JIANG Jin, MA Jun

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** Synergistic effect of Ce<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup> on the oxidation efficiency of phenol in different initial pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations by Fenton processes was studied. The experiment results illustrated that Ce<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system had a wider scope of application than Fenton process in the aspect of pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration. Phenol was still efficiently degraded by Ce<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at a higher pH (pH = 5.0) and a higher H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration (2.0 mmol·L<sup>-1</sup>). In addition, Cu<sup>2+</sup> could react with quinone-like substrates, the oxidation intermediates of phenol, to produce Cu<sup>+</sup>, which could catalyze the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to form ·OH, while Ce<sup>3+</sup> could accelerate the formation of quinone-like substrates and facilitate the cycling of Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>2+</sup>, to enhance the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to form ·OH, the mechanism analysis illuminated the synergy of Ce<sup>3+</sup> and Cu<sup>2+</sup>. The reactive species in Ce<sup>3+</sup>/Cu<sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system was still proved to be ·OH, resulting from the scavenging experiments by adding different radical scavengers.

**Key words:** trimetal Fenton system; cerium ion; phenol; hydroxyl radical; synergistic enhancement; quinone-like substrates

高级氧化技术是以产生高活性的氧化物种羟基自由基(·OH)为基础, 依靠其相对较高的氧化还原电位( $E = 2.8\text{ V}$ ), 从而将水体中通过常规工艺难以降解的有机物去除的一种水处理技术<sup>[1]</sup>。作为产生·OH的常用试剂, 过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)被广泛应用于各种高级氧化技术中<sup>[2-4]</sup>。芬顿体系是常见的一种产生羟基自由基的途径而被广泛地运用于水处理技术中<sup>[4-6]</sup>。决定芬顿体系氧化效率的主导因素在于三价铁(Fe<sup>3+</sup>)还原到二价铁(Fe<sup>2+</sup>)的过程<sup>[7]</sup>。目前, 紫外(UV), 引入羟胺等技术的应用可以提高芬顿体系的氧化效能<sup>[4, 8, 9]</sup>。而水体中的一些无机离子会降低芬顿体系的氧化效能, 如氯离子等可以和·OH反应生成氯自由基<sup>[10, 11]</sup>, 碳酸根以及重碳酸根则会和·OH反应生成碳酸根自由基<sup>[11, 12]</sup>等。然而关于一些过渡金属离子对芬顿体系反应过程产生影响的

程度是很难推测的, 这些金属离子可能会和超氧自由基(HO<sub>2</sub>·/O<sub>2</sub><sup>-</sup>)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或·OH反应(或其它途径)从而影响体系链反应的进程, 针对这方面的研究还鲜见报道<sup>[13]</sup>。本研究选取水体中常见的铈离子(Ce<sup>3+</sup>)和铜离子(Cu<sup>2+</sup>), 以苯酚为目标物, 分别考察 Cu<sup>2+</sup> 和 Ce<sup>3+</sup> 及二者协同作用对芬顿体系氧化效能的影响, 并用实验现象与结果推测其潜在的反应机制。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试剂

硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>)、硫酸亚铈[Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]、硫

收稿日期: 2015-12-24; 修订日期: 2016-03-21

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAC05B02)

作者简介: 张剑桥(1985~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水体深度处理技术, E-mail: zhangjianqiao@hit.edu.cn

酸铜( $\text{CuSO}_4$ )、过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、苯酚(phenol)、莠去津(ATZ)、苯甲酸(BA)、乙醇、甲醇、叔丁醇等均为分析纯,使用超纯水(Milli-Q)配置贮备液.硫酸亚铁溶液在每次实验前配置,并加入高氯酸( $\text{HClO}_4$ )防止铁的水解.

### 1.2 分析方法

苯酚、莠去津以及苯甲酸的测定均采用高效液相色谱(型号:Waters 2695)进行分析测定,柱温设置为 $35^\circ\text{C}$ ,流动相为甲醇以及0.05%的乙酸溶液,流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .各有机物的最低检测限 $<0.2\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,测定苯酚及苯甲酸的流动相比比例为甲醇:乙酸=45:55,检测波长分别为270 nm以及225 nm;莠去津测定的流动相比比例为甲醇:乙酸=65:35,检测波长为230 nm.

### 1.3 实验步骤

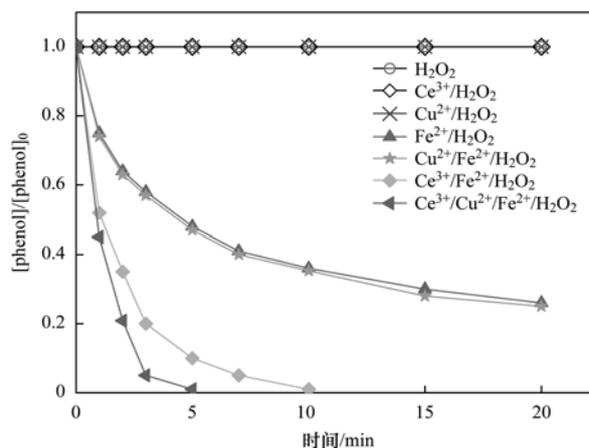
反应在250 mL的锥形瓶中进行,反应液体积为100 mL.实验的温度通过恒温槽控制在 $(25 \pm 0.04)^\circ\text{C}$ ,在设定的时间点取1 mL的溶液放入样品瓶中进行测定,所有实验重复4次,取均值进行结果分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 及 $\text{Cu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ 对芬顿体系氧化苯酚效能的影响

由图1可知,反应进行20 min时, $\text{Ce}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 及 $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系几乎不能氧化降解苯酚;与芬顿体系相比, $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系氧化降解苯酚的效能并没有明显提高,而 $\text{Ce}^{3+}$ 的引入则明显地提高了芬顿体系氧化苯酚的效能.在3 min的反应时间内, $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对苯酚的降解只有50%左右(相对缓慢,20 min时为70%左右), $\text{Ce}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对苯酚的降解为80%左右(10 min时氧化效能可达99%),而 $\text{Ce}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对苯酚的氧化效能可达99%( $\text{Cu}^{2+}$ 提高了 $\text{Ce}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系氧化苯酚的效能).实验表明,在 $\text{pH}_0 = 3.0$ 时, $\text{Ce}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系氧化降解苯酚的效能最高.

由图2可知,当初始 $\text{pH} = 3.0$ 时, $\text{Ce}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系氧化苯酚的效能可达到99%;而当初始 $\text{pH} = 5.0$ 时,氧化苯酚的效能仍可达80%左右,说明该体系具有较好的 $\text{pH}$ 值适用宽度,而其余体系则对苯酚的去除能力十分有限.随着 $\text{pH}$ 值的升高各个体系的氧化效能逐渐降低,当 $\text{pH} = 6.0$ 时,各个体系几乎失去了对苯酚的氧化能力.当初

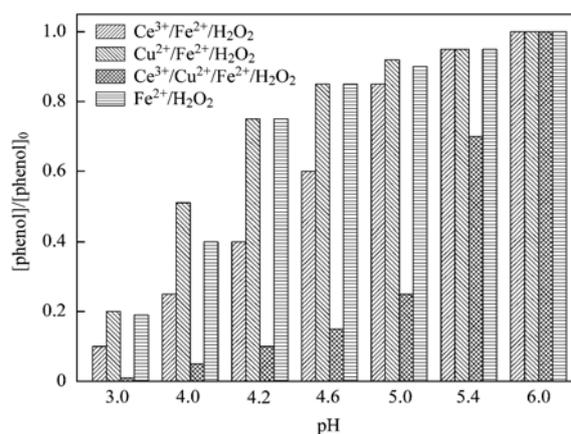


实验条件: $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Ce}^{3+}]_0 = [\text{Cu}^{2+}]_0 = 20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
 $[\text{phenol}]_0 = 20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0 = 3.0$

图1 不同体系氧化苯酚的效能

Fig. 1 Oxidation efficiency of phenol in different systems

始 $\text{pH}$ 值分别为3.0/4.0/4.2/4.6/5.0时,4种体系氧化苯酚的效能排序为: $\text{Ce}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{Ce}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .



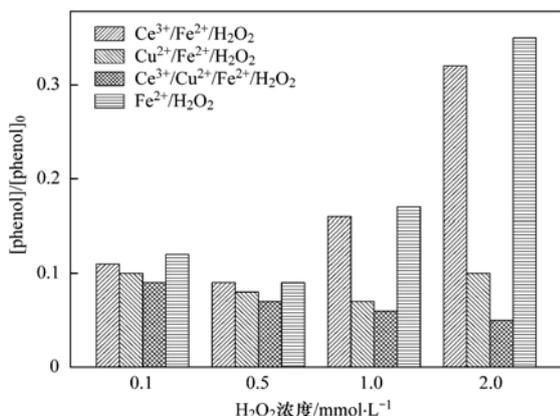
实验条件: $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Ce}^{3+}]_0 = [\text{Cu}^{2+}]_0 = 20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
 $[\text{phenol}]_0 = 20\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
 反应时间=5 min

图2 pH值对不同体系氧化苯酚效能的影响

Fig. 2 Influence of pH on phenol oxidation efficiency in different systems

由图3可知在 $\text{pH}_0 = 3.0$ 时, $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度从 $0.1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $0.5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,各个体系对苯酚的氧化效能都出现了小幅的提升;当 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度从 $1.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $2.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,相对过量的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 对 $\cdot\text{OH}$ 起到了较强的捕获作用,致使有效的氧化活性物种( $\cdot\text{OH}$ )的减少<sup>[14,15]</sup>,在一定程度上抑制了(除 $\text{Ce}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系外)各个体系对苯酚的氧化降解。 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度从 $0.1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $2.0\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,只有 $\text{Ce}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系

氧化苯酚的效能逐渐升高,并优于其它体系. 在 5min 的反应过程中,相较于其它体系,  $Ce^{3+}/Cu^{2+}/Fe^{2+}/H_2O_2$  体系对苯酚的氧化效能最好,其效能可升高至 95% 左右.



实验条件:  $[Fe^{2+}]_0 = [Ce^{3+}]_0 = [Cu^{2+}]_0 = 20 \mu mol \cdot L^{-1}$ ,  $[phenol]_0 = 20 \mu mol \cdot L^{-1}$ ,  $pH_0 = 3.0$ , 反应时间 = 5 min

图 3  $H_2O_2$  浓度对不同体系氧化苯酚效能的影响

Fig. 3 Influence of  $H_2O_2$  concentration on phenol oxidation efficiency in different systems

上述现象及结果说明:在 pH 适用范围的宽度及  $H_2O_2$  浓度变化等方面,  $Ce^{3+}/Cu^{2+}/Fe^{2+}/H_2O_2$  体系氧化苯酚的效能相较于其它体系均体现出了应用上的优势. 初步推测  $Ce^{3+}$  与  $Cu^{2+}$  对芬顿体系具有一定的协同强化作用.

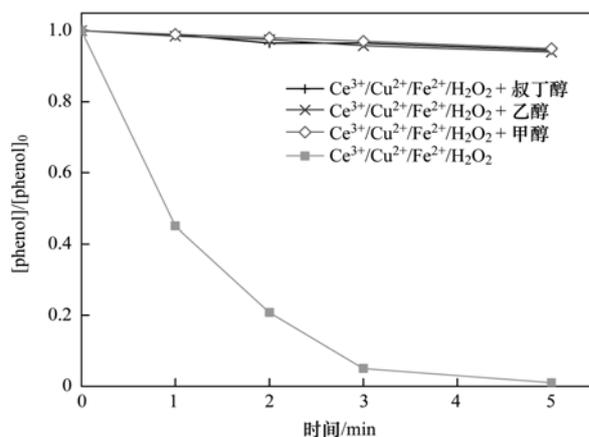
## 2.2 $Ce^{3+}/Cu^{2+}/Fe^{2+}/H_2O_2$ 体系内产生的活性物种分析

为了研究  $Ce^{3+}$  和  $Cu^{2+}$  强化芬顿体系氧化苯酚的反应机制,向  $Ce^{3+}/Cu^{2+}/Fe^{2+}/H_2O_2$  体系中投加过量的  $\cdot OH$  捕获剂(甲醇、乙醇以及叔丁醇),进一步对该体系氧化苯酚过程中所产生的活性物种进行分析.

由图 4 可知,引入  $\cdot OH$  捕获剂后,  $Ce^{3+}/Cu^{2+}/Fe^{2+}/H_2O_2$  体系对苯酚的降解几乎受到了完全的抑制,说明在  $Ce^{3+}/Cu^{2+}/Fe^{2+}/H_2O_2$  体系中  $\cdot OH$  仍是氧化苯酚的主要活性物种. 结合图 1 的结论可预测,引入  $Ce^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$  可提高芬顿体系产生  $\cdot OH$  的速率.  $Ce^{3+}$  和  $Cu^{2+}$  可能是提高了  $Fe^{3+}$  和  $Fe^{2+}$  的循环效能,促进了体系内的  $\cdot OH$  生成<sup>[16,17]</sup>,进而在一定程度上提高了  $Ce^{3+}/Cu^{2+}/Fe^{2+}/H_2O_2$  对苯酚的氧化效能.

## 2.3 $Ce^{3+}/Cu^{2+}/Fe^{2+}/H_2O_2$ 体系氧化有机物的机制分析

上述研究表明,  $Ce^{3+}$  和  $Cu^{2+}$  均没有催化  $H_2O_2$  降解苯酚的效能,而  $Cu^{2+}$  强化芬顿体系氧化苯酚的效



实验条件:  $[Fe^{2+}]_0 = [Ce^{3+}]_0 = [Cu^{2+}]_0 = 20 \mu mol \cdot L^{-1}$ ,  $[phenol]_0 = 20 \mu mol \cdot L^{-1}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 2 mmol \cdot L^{-1}$ ,  $[甲醇] = [乙醇] = [叔丁醇] = 50 mmol \cdot L^{-1}$ ,  $pH_0 = 3.0$

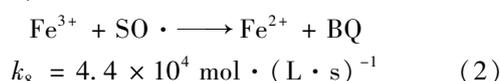
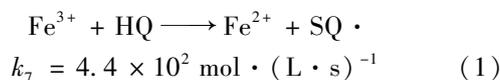
图 4  $\cdot OH$  捕获剂对  $Ce^{3+}/Cu^{2+}/Fe^{2+}/H_2O_2$  体系氧化苯酚效能的影响

Fig. 4 Influence of  $\cdot OH$  scavengers on the oxidation efficiency of phenol in  $Ce^{3+}/Cu^{2+}/Fe^{2+}/H_2O_2$  system

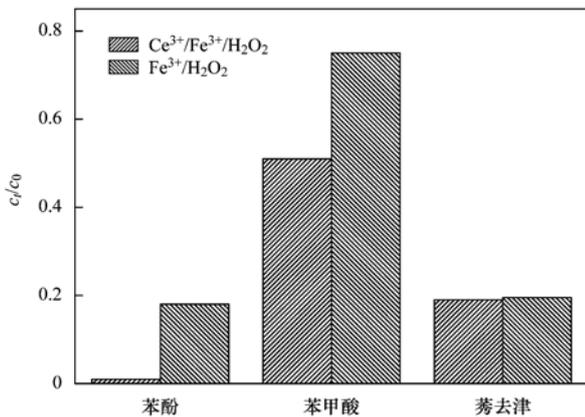
能也十分有限,但同时引入  $Ce^{3+}$  和  $Cu^{2+}$  却可以提高芬顿体系氧化苯酚的效能. 为了研究  $Ce^{3+}$  和  $Cu^{2+}$  在  $Ce^{3+}/Cu^{2+}/Fe^{2+}/H_2O_2$  体系中的机制,需分别对  $Ce^{3+}$  和  $Cu^{2+}$  在芬顿体系中的作用进行深入分析.

### 2.3.1 $Ce^{3+}$ 在 $Ce^{3+}/Cu^{2+}/Fe^{2+}/H_2O_2$ 体系氧化有机物过程中的作用

由图 1 可知,  $Ce^{3+}$  对芬顿体系氧化苯酚起到了促进作用,但有研究表明  $Ce^{3+}$  单独催化  $H_2O_2$  生成  $\cdot OH$  的能力并不明显<sup>[18,19]</sup>,由此推测  $Ce^{3+}$  可能是通过加快  $Fe^{3+}$  的还原进而促进了芬顿体系产生  $\cdot OH$  的效能. 一方面,  $Ce^{3+}$  可影响  $Fe^{3+}$  的还原,促进  $Fe^{3+}$  和  $Fe^{2+}$  的循环,进而提高芬顿体系产生  $\cdot OH$  的效能;另一方面,苯酚在氧化的过程中会产生醌类的中间产物(如 HQ、SQ·等),它们具有很强的还原能力<sup>[20~23]</sup>[式(1)、(2)],  $Ce^{3+}$  可有效加快醌类中间产物的生成,进而提高  $\cdot OH$  的生成效能. 为推测  $Ce^{3+}$  的作用,考察了在  $Ce^{3+}/Fe^{3+}/H_2O_2$  及  $Fe^{3+}/H_2O_2$  体系下不同结构有机物(莠去津、苯甲酸及苯酚作为目标物)的氧化机制. 莠去津是杂环有机物,在反应过程中并不产生醌类中间产物;而苯甲酸与苯酚属于芳香族产物,在  $\cdot OH$  作用下会产生醌类的中间产物.



由图 5 可知,与  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系相比,苯酚及苯甲酸在  $\text{Ce}^{3+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系中的去除效能分别提高了 18% 与 28%; 而莠去津的去除效能却几乎一致. 由此推测,可能是由于引入  $\text{Ce}^{3+}$  之后促进了体系内醌类有机物的生成,加速了  $\text{Fe}^{3+}$  还原到  $\text{Fe}^{2+}$  的循环,有助于提高  $\cdot\text{OH}$  的产量,在一定程度上强化了芬顿体系对目标物的氧化能力.



实验条件:  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Ce}^{3+}]_0 = 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
 $[\text{phenol}]_0 = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{BA}]_0 = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
 $[\text{ATZ}]_0 = 200 \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
 $\text{pH}_0 = 3.0$ , 反应时间 = 5 min

图 5  $\text{Ce}^{3+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系氧化 3 种有机物的效能比较

Fig. 5 Comparison of the oxidation efficiency of three organic compounds in  $\text{Ce}^{3+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  system

### 2.3.2 $\text{Cu}^{2+}$ 在 $\text{Ce}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系氧化莠去津过程中的作用

$\text{Cu}^{2+}$  可以和 HQ 反应生成对  $\text{H}_2\text{O}_2$  有很强的催化作用的  $\text{Cu}^+$  [式(3)]<sup>[24,25]</sup>, 由此推测  $\text{Cu}^{2+}$  是通过与 HQ 反应生成  $\text{Cu}^+$ , 从而对  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解生成  $\cdot\text{OH}$  起到了强化的作用. 为了验证此推测, 考察了  $\text{Cu}^{2+}/\text{HQ}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系氧化莠去津的效能, 结果如图 6 所示.

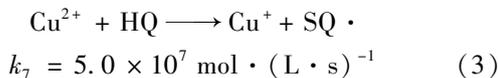
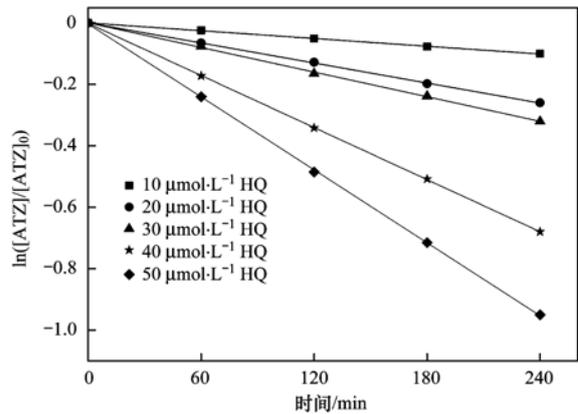


图 6 可知,在  $\text{Cu}^{2+}/\text{HQ}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系中,莠去津的氧化速率随着 HQ 浓度的升高而呈现了加快的趋势,由此推测  $\text{Cu}^{2+}$  能与醌类中间产物反应生成  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  对  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解生成  $\cdot\text{OH}$  有促进的作用,在一定程度上强化了芬顿体系对目标物的氧化能力.

### 2.3.3 $\text{Ce}^{3+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 的协同作用

上述分析表明,  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  强化芬顿体系氧化有机物的机制不同,  $\text{Ce}^{3+}$  可能是促进体系内醌类有机物的生成,有助于  $\text{Fe}^{3+}$  还原到  $\text{Fe}^{2+}$  的循环,在一



实验条件:  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{ATZ}]_0 = 1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0 = 3.0$

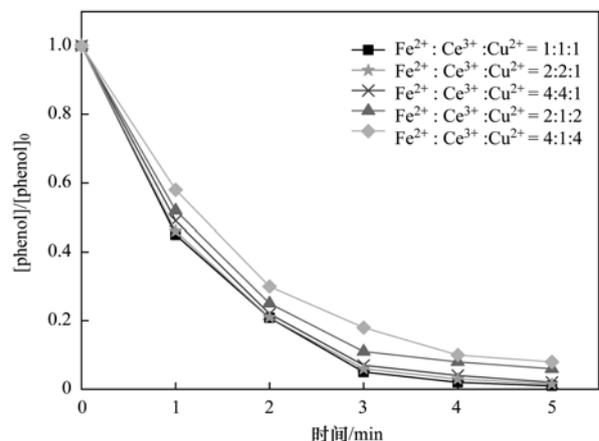
图 6  $\text{Cu}^{2+}/\text{HQ}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系氧化莠去津的效能

Fig. 6 Oxidation efficiency of atrazine in  $\text{Cu}^{2+}/\text{HQ}/\text{H}_2\text{O}_2$  system

定程度上促进了芬顿体系氧化效能的提升. 而  $\text{Cu}^{2+}$  则可能是利用了体系生成的醌类有机物产生  $\text{Cu}^+$ , 有助于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的催化分解产生  $\cdot\text{OH}$ .  $\text{Cu}^{2+}$  可有效地利用 HQ, 生成对  $\text{H}_2\text{O}_2$  有催化分解作用的  $\text{Cu}^+$  (同时生成  $\text{SQ}\cdot$ ), 而  $\text{Fe}^{3+}$  更倾向利用  $\text{SQ}\cdot$  还原生成  $\text{Fe}^{2+}$  [式(1)、(2)、(3)].  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{3+}$  在利用中间产物方面并不发生竞争关系, 由此推测  $\text{Ce}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系中  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  可能具有协同作用.

### 2.3.4 主要控制因素分析

由图 7 可知,保持  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 调整  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的浓度比例 ( $\text{Fe}:\text{Ce}:\text{Cu}$  的比例分别为 1:



实验条件:  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{phenol}]_0 = 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_0 = 3.0$

图 7 不同金属离子投加比例对  $\text{Ce}^{3+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系氧化苯酚的影响

Fig. 7 Influence of the ratio of  $\text{Fe}:\text{Ce}:\text{Cu}$  on the oxidation of phenol in  $\text{Ce}^{3+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  system

1:1、2:2:1、4:4:1、2:1:2及4:1:4),在3min内5种不同浓度比例的体系( $\text{Ce}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )氧化苯酚的速率呈现了逐步放缓的趋势,3~5min内氧化速率进一步降低,其氧化苯酚的效率分别为:99%、98.5%、98%、93%及90%,当3种金属中 $\text{Ce}^{3+}$ 浓度比例降低时, $\text{Ce}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系氧化苯酚的速率明显降低,而当 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度比例降低时,苯酚的氧化速率几乎不变,由此推测 $\text{Ce}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系氧化有机物的过程中, $\text{Ce}^{3+}$ 浓度是相对主控的影响因素之一。

### 3 结论

(1) $\text{Ce}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对苯酚具有较高的氧化效能,在pH值为3.0~5.0时、 $\text{H}_2\text{O}_2$ (2.0 mmol·L<sup>-1</sup>)浓度较高的条件下,该体系比传统芬顿体系及双金属芬顿体系更具有适用性,实验结果可为实际应用提供一定的技术支持。

(2)投加 $\text{Ce}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 对芬顿体系的催化效能大于其它金属的组合体系,但 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 的作用机制不同,氧化规律也不同。由实验结果推测: $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 的引入对体系氧化目标物具有协同强化的作用,在一定适用条件下 $\text{Ce}^{3+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系相较于其它体系在有机物的氧化效能方面更具优势。

#### 参考文献:

- [1] Avetta P, Pensato A, Minella M, *et al.* Activation of persulfate by irradiated magnetite: implications for the degradation of phenol under heterogeneous photo-Fenton-like conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(2): 1043-1050.
- [2] 沈吉敏, 陈忠林, 李学艳, 等.  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  去除水中硝基苯效果与机理[J]. *环境科学*, 2006, **27**(9): 1791-1797.
- [3] 冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 等.  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2129-2137.
- [4] 陈丽玮, 马军, 李旭春, 等. 一种新型的类芬顿体系对苯甲酸的降解效果研究(英文)[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2012, **29**(1): 110-116.
- [5] 李春娟, 马军, 余敏, 等. EDTA 催化  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  降解水中孔雀石绿[J]. *环境科学*, 2008, **29**(5): 1255-1260.
- [6] 王翼, 吴昌永, 周岳溪, 等. Fenton 氧化深度处理石化废水厂二级出水研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(7): 2597-2603.
- [7] 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.
- [8] Chen L W, Li X C, Zhang J, *et al.* Production of hydroxyl radical via the activation of hydrogen peroxide by hydroxylamine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(17): 10373-10379.
- [9] Qin Y X, Song F H, Ai Z H, *et al.* Protocatechuic acid promoted alachlor degradation in  $\text{Fe}(\text{III})/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(13): 7948-7956.
- [10] Yang Y, Pignatello J J, Ma J, *et al.* Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(4): 2344-2351.
- [11] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ ) in Aqueous Solution [J]. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*, 1988, **17**(2): 513-886.
- [12] Vione D, Khanra S, Man S C, *et al.* Inhibition vs. enhancement of the nitrate-induced phototransformation of organic substrates by the  $\cdot\text{OH}$  scavengers bicarbonate and carbonate [J]. *Water Research*, 2009, **43**(18): 4718-4728.
- [13] Oturan N, Zhou M H, Oturan M A. Metomyl degradation by electro-Fenton and electro-Fenton-like processes: a kinetics study of the effect of the nature and concentration of some transition metal ions as catalyst [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **114**(39): 10605-10611.
- [14] Huang W Y, Brigante M, Wu F, *et al.* Assessment of the  $\text{Fe}(\text{III})$ -EDDS complex in Fenton-like processes: from the radical formation to the degradation of bisphenol A [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(4): 1952-1959.
- [15] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. ChemInform abstract: photochemical processes for water treatment [J]. *ChemInform*, 1993, **24**(28), doi: 10.1002/chin.199328333.
- [16] Eberhardt M K, Ramirez G, Ayala E. Does the reaction of copper(I) with hydrogen peroxide give hydroxyl radicals? A study of aromatic hydroxylation [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1989, **54**(25): 5922-5926.
- [17] Sedlak D L, Hoigne J. Oxidation of S(IV) in atmospheric water by photooxidants and iron in the presence of copper [J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, **28**(11): 1898-1906.
- [18] Danileczuk M, Schlick S, Coms F D. Cerium(III) as a stabilizer of perfluorinated membranes used in fuel cells: in situ detection of early events in the ESR resonator [J]. *Macromolecules*, 2009, **42**(22): 8943-8949.
- [19] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(13): 3705-3712.
- [20] Nichela D, Carlos L, Einschlag F G. Autocatalytic oxidation of nitrobenzene using hydrogen peroxide and  $\text{Fe}(\text{III})$  [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **82**(1-2): 11-18.
- [21] Chen R Z, Pignatello J J. Role of quinone intermediates as

- electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(8): 2399-2406.
- [22] Duesterberg C K, Waite T D. Kinetic modeling of the oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent; implications of the role of quinones in the redox cycling of iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(11): 4103-4010.
- [23] Chen F, Ma W H, He J J, *et al.* Fenton degradation of malachite green catalyzed by aromatic additives[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, **106**(41): 9485-9490.
- [24] Yuan X, Pham A N, Miller C J, *et al.* Copper-catalyzed hydroquinone oxidation and associated redox cycling of copper under conditions typical of natural saline waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(15): 8355-8364.
- [25] Sedlak D L, Hoigné J, David M M, *et al.* The cloudwater chemistry of iron and copper at Great Dun Fell, U. K. [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(16): 2515-2526.
- 

## 《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2015年10月21日,中国科技论文统计结果发布会在北京举行,会议公布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单。《环境科学》连续14次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号。“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定。该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响。

## CONTENTS

Spatiotemporal Distribution and Source Attribution of SOA in China .....	CHEN Zhuo, LIU Jun-feng, TAO Wei, <i>et al.</i> (2815)
Emission Inventory of Heavy Metals in Fine Particles Emitted from Residential Coal Burning in China .....	LIU Hai-biao, KONG Shao-fei, WANG Wei, <i>et al.</i> (2823)
Diurnal Variation of PM <sub>2.5</sub> Mass Concentration in Beijing and Influence of Meteorological Factors Based on Long Term Date .....	MIAO Lei, LIAO Xiao-nong, WANG Ying-chun (2836)
Characteristics of Ozone Background Concentration in Beijing from 2004 to 2015 .....	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2847)
Online Sources about Atmospheric Fine Particles During the 70th Anniversary of Victory Parade in Shijiazhuang .....	ZHOU Jing-bo, LI Zhi-guo, LU Na, <i>et al.</i> (2855)
Pollution Characteristics of Inorganic Water-soluble Ions in Atmospheric Particulate Matter in Chengdu Plain .....	JIANG Yan, HE Guang-yan, LUO Bin, <i>et al.</i> (2863)
Observation Analysis on the Characteristics of Meteorological Elements and Pollutants During a Continuous Fog and Haze Episode in Spring in Jiaying City .....	..... SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, LI Li, <i>et al.</i> (2871)
Characteristics and Source Apportionment of Metals in the Dustfall of Quanzhou City .....	ZHANG Zong-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2881)
Level and the Courses of Heavy Metals and Its Risk Assessment in Indoor Dust of City: Take Guiyang as a Case .....	LI Xiao-yan, WANG Lang, ZHANG Shu-ting (2889)
Chemical Characteristics and Source of Acid Precipitation in Guilin .....	GUO Ya-si, YU Shi, LI Yong-shan, <i>et al.</i> (2897)
Assessment of Gaseous Nitrogen (NH <sub>3</sub> and N <sub>2</sub> O) Mitigation After the Application of a Range of New Nitrogen Fertilizers in Summer Maize Cultivation .....	..... FAN Hui, JIANG Shan-shan, WEI Ying, <i>et al.</i> (2906)
Soil CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> and N <sub>2</sub> O Fluxes from Alpine Meadows on the Plateau of Southern Qinghai Province During Snow Cover Period and Growing Seasons .....	WU Jian-guo, ZHOU Qiao-fu (2914)
Partial Pressure of Carbon Dioxide and Methane from Autumn to Winter in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir .....	ZHANG Jun-wei, LEI Dan, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2924)
Potential Impacts of Climate Change on Phosphorus and DO in Yuqiao Reservoir .....	ZHANG Chen, LIU Han-an, GAO Xue-ping, <i>et al.</i> (2932)
Land Use Structure Change and Its Control Effect of Nitrogen Output in a Small Watershed of Three Gorges Reservoir Area: A Case Study of Lanlingxi Watershed .....	..... WU Dong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (2940)
Response of Inflow Water Quality to Land Use Pattern in Northern Watershed of Lake Erhai .....	XIANG Song, PANG Yan, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (2947)
Effect of Nutrient Cycles in Tributaries on the Transport of Nutrient in the Three Gorge Reservoirs: A Case Study of Caotang River .....	WANG Xiao-tong, LUO Guang-fu, CAO Man, <i>et al.</i> (2957)
Transient Storage Characteristics of Artificial Pool Geomorphic Structure in an Agricultural Headwater Stream .....	LI Ru-zhong, HUANG Qing-fei, QIAN Jing, <i>et al.</i> (2964)
Distribution Characteristics of Solute Nitrogen in the Water-Sediment of Farmland Drainage Ditch .....	LI Qiang-kun, HU Ya-wei, SONG Chang-ji, <i>et al.</i> (2973)
Characteristics and Influencing Factors of Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir .....	..... CHAI Xue-si, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2979)
Response Behaviors of Heavy Metals at Tidal Currents Interface and Salinity Interface in the Estuary Area .....	LIU Jing, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (2989)
Simulation of Multimedia Transfer and Fate of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Shenzhen Region .....	CUI Xiao-yu, ZHANG Hong, LUO Ji, <i>et al.</i> (3001)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Surface Sediments of Zhelin Bay in Guangdong Province, China .....	..... WEI Ya-ning, PAN Jia-chuan, SONG Yu-mei, <i>et al.</i> (3007)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Dissolved Organic Matter in Beiyun River .....	CHEN Yong-juan, HU Wei-xuan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (3017)
Distribution and Environmental Significances of Radionuclides in the Sediment of the Changyi Coastal Wetland .....	WANG Qi-dong, SONG Jin-ming, LI Xue-gang, <i>et al.</i> (3026)
Fecal Contamination in Laolongdong Underground River as Measured by the Sterol Biomarkers .....	LIAO Yu, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (3034)
Distribution Characteristics and Pollution Status of Phthalate Esters in the Groundwater of Hutuo River Pluvial Fan .....	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, LIU Yan, <i>et al.</i> (3041)
Impacts of Land Use on the Source of Dissolved Fatty Acids in Epikarst Spring During Rainy Season .....	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3049)
Mechanisms of Phosphorus Removal by Modified Zeolites Substrates Coated with Zn-LDHs in Laboratory-scale Vertical-flow Constructed Wetlands .....	..... ZHANG Xiang-ling, HUANG Hua-ling, GUO Lu, <i>et al.</i> (3058)
Synergistic Enhancement on Oxidation of Phenol by Fenton Processes by Adding Ce <sup>3+</sup> and Cu <sup>2+</sup> Ions .....	ZHANG Jian-qiao, CHI Hui-zhong, SONG Yang, <i>et al.</i> (3067)
Removal of Humic Acid from Water Using Pt/biochar Electrode Reactor .....	DING Wen-chuan, XIANG Xing-guang, ZENG Xiao-lan, <i>et al.</i> (3073)
Generation of Graphene-titanium Dioxide Nanotubes Catalytic Board and Its Photocatalysis Capability to Degrade Pentachlorophenol .....	XU Qi, ZHOU Ze-yu, WANG Hong-tao (3079)
Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Monoazo Dye Acid Yellow 17 by UV/TiO <sub>2</sub> in Aqueous Solution .....	YANG Hai, WEI Hong-qin, HU Le-tian, <i>et al.</i> (3086)
Feasibility of Sulfur-based Autotrophic Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine .....	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (3094)
Operation Performance of a Bioaugmented Membrane-aerated Biofilm Reactor Treating Atrazine Wastewater .....	LIU Chun, YU Chang-fu, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3101)
Nitrogen Removal of Municipal Wastewater by ANAMMOX Coupled Shortcut Nitrification in Anaerobic Baffled Reactor .....	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (3108)
Simultaneous Ferric Reduction with Ammonia Oxidation Phenomena in Activated Sludge in Anaerobic Environment .....	LI Xiang, LIN Xing, YANG Peng-bing, <i>et al.</i> (3114)
Rapid Start-up of One-stage Autotrophic Nitrogen Removal Process in EGSB Reactor for Wastewater with Low Concentration of Ammonia .....	GU Shu-jun, FANG Fang, LI Kai, <i>et al.</i> (3120)
Phosphorus Removal Performance in EBPR System under Extra-low Dissolved Oxygen Condition .....	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3128)
Influence of Activated Sludge Surface Properties on Flocculating Settling and Effluent Suspend Solid .....	HE Zhi-jiang, ZHAO Yuan, ZHANG Yuan-kai, <i>et al.</i> (3135)
Spatial Characteristics and Environmental Risk of Heavy Metals in Typical Gold Mining Area of Shandong Province .....	WANG Fei, WU Quan-yuan, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (3144)
Spatial Variation of Soil Heavy Metals in an E-waste Dismantling Area and Their Distribution Characteristics .....	ZHAO Ke-li, FU Wei-jun, YE Zheng-qian, <i>et al.</i> (3151)
Selenate Adsorption and Desorption in 18 Kinds of Chinese Soil with Their Physicochemical Properties .....	FENG Pu-yang, LI Zhe, ZHE Yu-yun, <i>et al.</i> (3160)
Adsorption Characteristics of Arsenite on Goethite by Flow Stirring Method .....	LI Xin, YANG Jun, RAO Wei, <i>et al.</i> (3169)
Preparation of Poly-hydroxy-aluminum Pillared Diatomite and Characteristics of Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> Adsorption on the Pillar in Aqueous Solutions .....	..... ZHU Jian, LEI Ming-jing, WANG Ping, <i>et al.</i> (3177)
Preparation and NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N Removal Performance of a Novel Filter Substrate Made from Sludges .....	WANG Wen-dong, LIU Hui, ZHANG Yin-ting, <i>et al.</i> (3186)
Preparation of Nanocomposite Hydrogel and Its Adsorption of Heavy Metal Ions .....	ZHU Qian, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (3192)
Prediction of PAHs Bioavailability in Spiked Soil by Composite Extraction with Hydroxypropyl-β-cyclodextrin and Rhamnolipid .....	ZHANG Ya-nan, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, <i>et al.</i> (3201)
Biological Effects of ZnO Nanoparticles as Influenced by Arbuscular Mycorrhizal Inoculation and Phosphorus Fertilization .....	JING Xin-xin, SU Zhi-zhong, XING Hong-en, <i>et al.</i> (3208)
Difference of Species Sensitivities for Aquatic Life Criteria in China and the USA .....	WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, YU Ruo-zhen, <i>et al.</i> (3216)
Effects of Low-level Nutrition and Trace Antibiotics on the Fitness Cost of Plasmids Bearing Antibiotic Resistance .....	LIN Wen-fang, CHEN Sheng, WAN Kun, <i>et al.</i> (3224)
Effect of Different Nitrogen Rates on the Nitrification Potential and Abundance of Ammonia-oxidizer in Intercropping Maize Soils .....	LÜ Yu, ZHOU Long, LONG Guang-qiang, <i>et al.</i> (3229)

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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  
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年8月15日 第37卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 8 Aug. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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