

# 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)

甯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)

聚羧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)

不同氮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)

# 单偶氮染料 AY17 的光催化降解动力学及机制

阳海<sup>1,2</sup>, 魏宏庆<sup>1</sup>, 胡乐天<sup>1</sup>, 胡倩<sup>1</sup>, 阳立平<sup>3</sup>, 刘华杰<sup>1,2</sup>, 易翔<sup>1</sup>, 易兵<sup>1</sup>

(1. 湖南工程学院化学化工学院, 生态纺织材料及染整新技术湖南省高校重点实验室, 湘潭 411104; 2. 湘潭大学化工学院, 湘潭 411105; 3. 深圳市环境科学研究院, 深圳 518001)

**摘要:** 为了研究水体环境中单偶氮染料酸性黄 17 (AY17) 有效地去除方式及其可能的降解途径、转化和归趋等, 实验首先探索了 AY17 在不同深度氧化体系中降解的可行性, 研究发现其去除效率的大小按照  $UV/H_2O_2 < UV/Na_2S_2O_8 \approx UV/FeSO_4 \cdot 7H_2O < UV/KHSO_5 < UV/TiO_2$  排列。然后选取  $UV/TiO_2$  体系, 研究了催化剂用量, 反应温度, 底物浓度以及溶液初始 pH 值等因素对其光催化降解动力学的影响, 结果表明 AY17 的光催化降解遵循假一级动力学, 其降解速率常数为  $0.0112 \text{ min}^{-1}$ ; 当催化剂  $TiO_2$  用量为  $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时其降解效果最好; 高温有利于 AY17 的光催化降解, 而随着底物浓度和溶液初始 pH 值的升高, 其降解速率常数显著下降。最后利用 GC/MS 对 AY17 光催化降解中间产物进行了初步鉴定, 研究发现在  $\cdot OH$  等活性氧物种的作用下偶氮键的断裂、羟基自由基对芳香环上基团的取代以及吡唑环的裂解是其主要降解途径。

**关键词:** 酸性黄 17 (AY17); 光催化; 活性氧物种; 动力学; 降解机制

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)08-3086-08 DOI: 10.13227/j.hjcx.2016.08.033

## Photocatalytic Degradation Kinetics and Mechanism of Monoazo Dye Acid Yellow 17 by $UV/TiO_2$ in Aqueous Solution

YANG Hai<sup>1,2</sup>, WEI Hong-qin<sup>1</sup>, HU Le-tian<sup>1</sup>, HU Qian<sup>1</sup>, YANG Li-ping<sup>3</sup>, LIU Hua-jie<sup>1,2</sup>, YI Xiang<sup>1</sup>, YI Bing<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Ecological Textile Material & Novel Dying and Finishing Technology, Hunan Provincial Education Department, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China; 2. College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411005, China; 3. Shenzhen Academy of Environmental Science, Shenzhen 518001, China)

**Abstract:** In order to explore the removal methods, transformation, environmental fate, effect and potential risk of dyes in environmental water, monoazo dye acid yellow 17 (AY17) was selected as model compound to investigate the degradation possibility in different advance oxidation processes (AOPs), and the degradation efficiencies followed the order of  $UV/H_2O_2 < UV/Na_2S_2O_8 \approx UV/FeSO_4 \cdot 7H_2O < UV/KHSO_5 < UV/TiO_2$ . Subsequently, the different parameters such as catalyst amounts, reaction temperature, substrate concentration and initial pH values affected the degradation rate significantly in the system of  $UV/TiO_2$ . The results indicated that the degradation of AY17 followed the pseudo-first-order kinetics, and the rate constant was  $0.0112 \text{ min}^{-1}$ . Additionally, the highest degradation rate constant was obtained when the catalyst dosage was  $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , higher reaction temperature was more beneficial to the degradation of AY17, and the degradation rate constants decreased with increasing substrate concentration and initial pH values. Lastly, the degradation intermediates were also identified by GC/MS, and the degradation pathways were also proposed at the initial stage of photocatalytic process, including the breakage of azo bonds, groups substitution of  $\cdot OH$  on aromatic ring and cleavage of pyrazol ring.

**Key words:** acid yellow 17 (AY17); photocatalytic; reactive oxygen species (ROSs); kinetics; degradation mechanism

酸性黄 17 (AY17) 是一种典型的弱酸性阴离子单偶氮染料, 其不但被广泛地运用到纺织、皮革、食品、造纸等行业, 也是洗发水、洗面奶、香水等普通家居产品的一种常见添加剂<sup>[1-3]</sup>, 其通过工业生产以及日常生活的途径最终进入水体环境, 在中国, 日本, 澳大利亚和欧美等国家和地区的工业废水等水体环境中均检测到该物质的存在<sup>[4,5]</sup>。存在于水体环境中的 AY17 一部分通过吸附<sup>[6-8]</sup>、水解<sup>[9]</sup>、光解<sup>[10]</sup>等方式得到部分去除, 但是其大部分以母体化合物的形式在水体环境中。存在于水体环境中的 AY17 通过吸附、水解、光解等方式能产生毒性更

强的芳香胺类物质<sup>[11-13]</sup>, 进而危害人类和生物体的呼吸及神经系统<sup>[14,15]</sup>。因此, 研究 AY17 有效地去除方式及其在水体环境中降解、转化、归趋具有重要的现实意义。

高级氧化技术 (AOPs) 是利用一系列氧化性极强的活性氧物种 (ROSs) 氧化分解有机污染物的新

收稿日期: 2016-02-05; 修订日期: 2016-03-11

基金项目: 湖南省自然科学基金项目 (2015JJ3056); 湖南省教育厅创新平台项目 (14K030); 国家自然科学基金项目 (21207034)

作者简介: 阳海 (1981~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水体环境有机污染物控制, E-mail: yanghai1001@163.com

型氧化技术,一方面它可以针对有机污染物无选择性的矿化降解<sup>[16,17]</sup>,另一方面深度氧化过程中产生的 ROSs 可以模拟水体环境中有机污染物在自由基离子作用下的迁移转化机制<sup>[18,19]</sup>. 近年来,部分科研工作者已经利用 AOPs 开展了水体环境中 AY17 的降解去除工作,如 Rakhshae<sup>[20]</sup>报道了 Fe<sup>0</sup> 纳米颗粒对 AY17 的具有较好的还原降解作用, Ranjithkumar 等<sup>[21]</sup>在此基础上则进一步开发了磁性活性炭/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料,研究发现该材料对 AY17 具有较好的吸附和降解的协同功效. Shigwedha 等<sup>[22]</sup>则利用光催化技术着重探讨了反应过程中·OH和偶氮染料反应速率的大小顺序,其结果表明反应速率的大小取决于·OH和该偶氮染料反应的区域选择性. 而臭氧也能有效地降解水体环境中 AY17,其降解过程遵循假一级动力学<sup>[23,24]</sup>. 综上所述,目前利用深度氧化技术对 AY17 的降解主要集中新型催化剂材料的开发以及 AY17 的降解动力学上,然而对 AOPs 过程中不同因素对其降解动力学的影响研究并不系统,并且在 AOPs 过程中·OH对 AY17 转化机制的研究还未见相关报道.

因此,本文以单偶氮染 AY17 (如图 1)为研究目标,利用光催化技术为研究手段探索了 AOPs 过程中·OH等 ROSs 与 AY17 反应的可行性,并系统地分析了不同因素对其降解动力学的影响. 同时借助 GC/MS 等色谱分离手段对降解中间产物进行了检测,并分析了 AY17 在自由基离子作用下可能的降解途径,试图为实际水体环境中 AY17 的迁移、转化、归趋和光催化降解提供了详细的理论和实验依据,并且对利用深度氧化技术处理含 AY17 的染料废水提供了一定的指导.

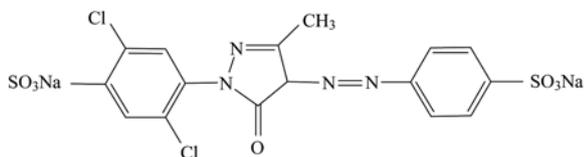


图 1 AY17 化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of AY17

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

光催化反应仪 (BL-GHX-V, 上海比朗仪器有限公司) 配备主波长 365 nm, 功率 300 W 的高压汞灯为光源; 反应器为 150 mL 双层夹空派克玻璃器皿, 光源与反应器的距离为 15 cm, 反应器中心光强 1.72 mW·cm<sup>-2</sup>; PHS-3B 精密酸度计 (上海雷磁仪

器厂); AY17 (Sigma-Aldrich); 盐酸、氢氧化钠、过氧化氢、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 和过硫酸钠等均为 AR 级; 甲醇和乙腈为 GR 级; 光催化剂 TiO<sub>2</sub> (Degussa P25).

### 1.2 光催化实验

AY17 水溶液浓度为 100 μmol·L<sup>-1</sup>, 光催化反应器为一个 150 mL 的双层派瑞克玻璃. 高压汞灯与反应器平行放置, 并通过循环水冷却保持反应器恒温. 开启磁力搅拌, 在 100 mL AY17 水溶液中加入一定量的催化剂, 制得悬浮液. 继续搅拌 30 min, 使其达到吸附-脱附平衡. 打开高压汞灯, 在预先设定的时间间隔中取出少量的悬浮液体, 用 0.22 μm 滤膜过滤, 备用分析. 而 AY17 降解中间产物样品分析采用以下方法制备: 开启磁力搅拌, 在 100 mL AY17 水溶液中加入 1 g·L<sup>-1</sup> 的 P25 TiO<sub>2</sub> 催化剂, 制得悬浮液. 继续搅拌 30 min, 使其达到吸附-脱附平衡. 打开高压汞灯, 反应 90 min 后停止反应, 取出悬浊液过滤, 二组平行实验分别用 50 mL 二氯甲烷 (DCM) 和乙酸乙酯 (EA) 萃取 3 次, 合并有机相, 用无水硫酸钠干燥, 过滤, 旋转蒸发除去溶剂, 用 1 mL 萃取剂定容, 备用分析.

### 1.3 分析方法

AY17 的光催化降解动力学分析是在 Cometro 6000 系列的 HPLC (kromasil C18, 250×4.6 mm, 5 μm) 上完成, 流动相 A (乙腈): B (H<sub>2</sub>O) = 70: 30 (体积比), 柱温为 26℃, 流速为 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, 进样量为 20 μL, 检测器波长为 400 nm. AY17 的光催化降解产物的分析在日本岛津公司 GCMS-QP2010 气质联用仪上进行, 分析条件如下: 色谱柱为 HP-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm; 温度条件是进样口 260℃, 连接杆 260℃, 离子源 200℃; 柱温条件是 60℃ 保持 2 min, 以 10℃·min<sup>-1</sup> 升温至 200℃ 保持 1 min, 再以 10℃·min<sup>-1</sup> 升至 275℃, 保持 10 min; 载气为 He 气, 总流量 1.5 mL·min<sup>-1</sup>, 分流比 1:50; 离子源为 70 eV 的 EI 源; 在正离子模式下对 m/z 范围为 50~600 进行全扫; AOC-20I 自动注射器进样, 进样量为 1.0 μL. 最后通过比对标准谱库 NIST 从而确定降解中间产物的结构式.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同氧化体系下 AY17 降解可行性研究

首先固定高压汞灯为光源, 探索了基于·OH 的 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 和 UV/TiO<sub>2</sub> 以及基于·SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的 UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 和 UV/KHSO<sub>5</sub> 等 5 种 AOPs 体

系下 AY17 的降解情况,结果如图 2. 当底物浓度为  $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 催化剂用量为  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的情况下, AY17 在 5 种催化体系下降解效果差异明显,其去除率大小分别按照如下顺序排列:  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \approx \text{UV}/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} < \text{UV}/\text{KHSO}_5 < \text{UV}/\text{TiO}_2$ .  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系下催化降解效果最差,反应 90 min AY17 的去除率仅为 10.58%, 而同样的反应时间  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  体系下 AY17 降解效果最为明显,其去除率达到 69.86%.

$\text{UV}/\text{TiO}_2$  体系下,进一步对光催化剂  $\text{TiO}_2$  的吸附以及 UV 光解进行了进一步的研究,结果如图 3 (a). 从中可以看出光催化剂的暗吸附和光解对 AY17 的去除效率并不高,经过 90 min 反应两者对 AY17 去除率分别为 11.68% 和 8.54%. 利用 L-H 的简化方程式  $-dc/dt = k_1c$  对 AY17 的光催化降解过程进行模拟,其中  $k_1$  为假一级动力学常数,  $c$  为

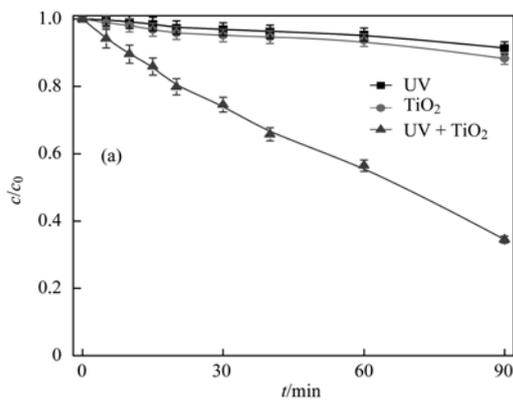


图 3 AY17 暗吸附、光解与光催化降解曲线

Fig. 3 Dark adsorption, photo- and photocatalytic degradation curves of AY17

## 2.2 不同催化剂用量对 AY17 光催化降解动力学的影响

为了探索不同催化剂浓度对 AY17 降解动力学的影响,选取 AY17 底物浓度为  $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 反应温度为  $25^\circ\text{C}$ , 考察了降解速率常数的变化情况,结果如图 4. 图 4(a) 给出了 AY17 在催化剂用量  $0.2 \sim 5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  范围的降解曲线,图 4(b) 则说明 AY17 的降解速率常数随着催化剂用量的增加其降解速率常数增大,在催化剂用量为  $3.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的时候其降解速率常数达到最大值为  $0.0170 \text{ min}^{-1}$ , 然而进一步增大催化剂用量其降解速率常数反而降低. 随着催化剂用量的增加其降解速率常数增加可能是由于更多催化剂提供了较多的反应活性位点,因此提高了 AY17 的光催化降解速率; 然而当催化剂量的进一步增加时溶液的透光性降低,导致催化剂不能完全激活,从而导致了较低的 AY17 光催化降解速率

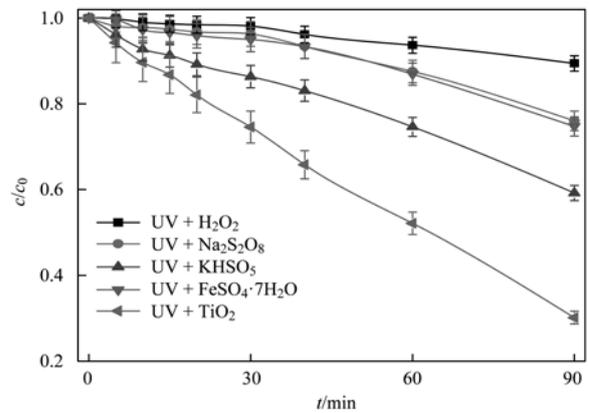
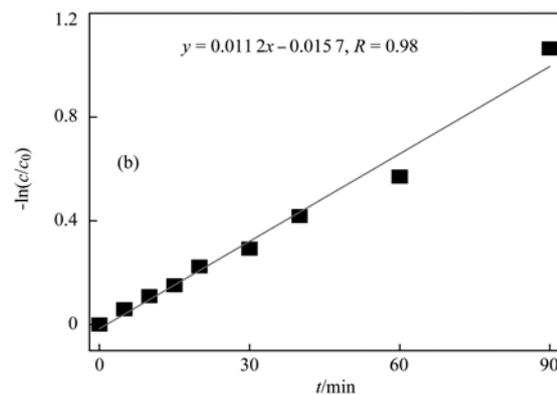


图 2 在不同的氧化体系下 AY17 降解情况

Fig. 2 Degradation possibility of AY17 in different oxidative systems

AY17 溶液的浓度<sup>[25]</sup>. 然后根据  $-\ln(c/c_0)$  对时间作图,如图 3(b), 得出 AY17 的光催化降解符合假一级动力学,其动力学常数  $k_1$  为  $0.0112 \text{ min}^{-1}$ .



常数<sup>[26,27]</sup>. 但是由于考虑到催化剂用量过多造成悬浊液透光性明显下降,吸附作用明显增加. 因此,在接下来的实验中,选择  $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的催化剂用量.

## 2.3 不同温度对 AY17 光催化降解动力学的影响

水体环境中温度是影响光催化降解效率的一个重要因素,为了探讨 AY17 光催化降解在实际运用中的可行性,考察了不同温度对 AY17 光催化降解动力学的影响. 在底物初始浓度为  $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 催化剂浓度为  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下探讨了 AY17 在反应温度为  $5^\circ\text{C}$ 、 $15^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$  和  $45^\circ\text{C}$  的条件下对其光催化降解动力学的影响,结果如图 5. 图 5(a) 为不同温度下 AY17 光催化降解曲线,图 5(b) 则说明当反应温度由  $5^\circ\text{C}$  升高至  $45^\circ\text{C}$  时,降解速率常数由  $0.0097 \text{ min}^{-1}$  增大到  $0.0213 \text{ min}^{-1}$ . 当反应温度升高到  $45^\circ\text{C}$  时,AY17 的去除率达到了 86.7%. AY17 的光催化降解速率常数随着反应温度增大而逐渐增

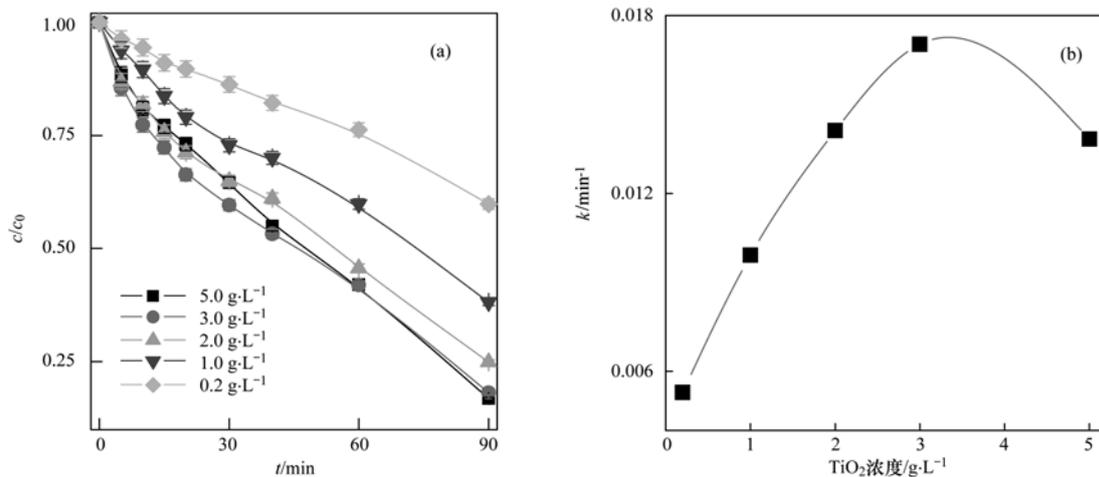


图 4 不同催化剂用量对 AY17 光催化降解动力学的影响

Fig. 4 Effects of different catalyst dosages on photocatalytic degradation kinetics of AY17

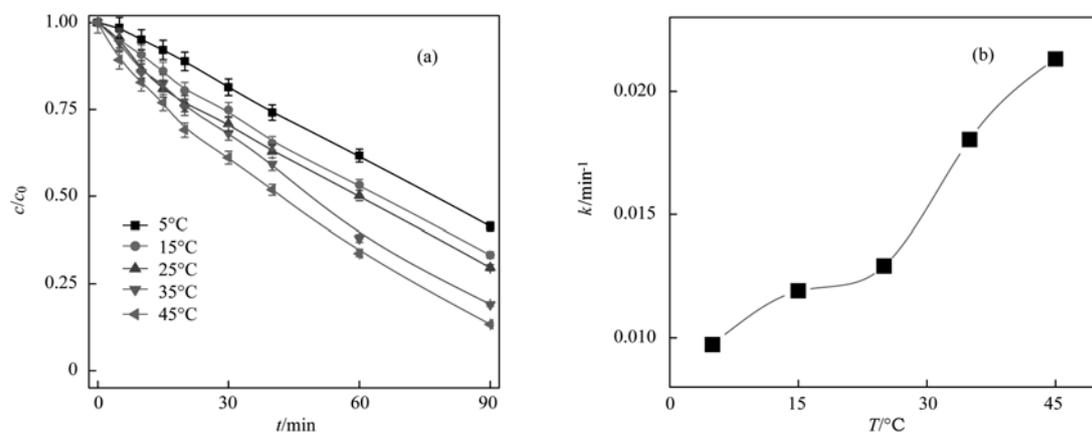


图 5 不同温度对 AY17 光催化降解动力学的影响

Fig. 5 Effects of different reaction temperature on photocatalytic degradation kinetics of AY17

大,主要是由于随着反应温度的升高 AY17 和光催化过程中产生的 ROSs 的反应更加剧烈<sup>[28~30]</sup>,从而导致了较大的降解速率常数。

#### 2.4 不同底物初始浓度对 AY17 光催化降解动力学的影响

反应温度为 25 °C 和催化剂浓度为 1 g·L<sup>-1</sup> 的条件下,探讨了 AY17 初始浓度在 25、50、100、200 和 400 μmol·L<sup>-1</sup> 条件下其降解动力学变化情况,结果如图 6。图 6(a) 是 AY17 在不同底物浓度下的降解曲线,图 6(b) 则表明当底物初始浓度由 25 升高至 400

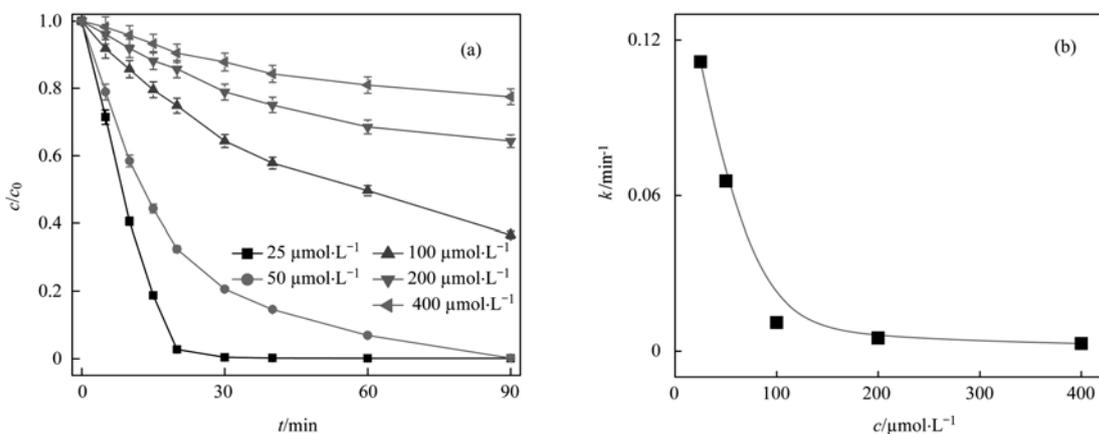


图 6 不同底物浓度对 AY17 光催化降解动力学的影响

Fig. 6 Effects of different substrate concentrations on photocatalytic degradation kinetics of AY17

$\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其降解速率常数由 $0.1117\text{ min}^{-1}$ 降低至 $0.0029\text{ min}^{-1}$ . AY17 光催化降解速率常数随着其浓度增大而逐渐减小,这可能是由于在一定  $\text{TiO}_2$  光催化剂的浓度下其活性位点以及在溶液体系中产生的 ROSs 的量都是相对固定的<sup>[31~33]</sup>,因此反应体系中过高的底物浓度导致了相对较低的降解速率.

## 2.5 不同溶液初始 pH 对 AY17 光催化降解动力学的影响

溶液初始 pH 值是影响水体环境中有机污染光催化降解动力学的一个重要因素. 在温度为  $25^\circ\text{C}$ , 催化剂浓度为  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  和底物浓度为  $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下,考察了反应初始 pH 值在  $3.0\sim 12.8$  范围内,AY17 光催化降解动力学的变化情况,结果如

图 7. 图 7(a) 是 AY17 在不同溶液初始 pH 值下的降解动力学曲线,图 7(b) 则说明 AY17 的降解速率常数随着溶液初始 pH 值的升高而变小,当溶液的初始 pH 值由  $3.0$  升高至  $12.8$  时,反应速率常数由  $0.0206\text{ min}^{-1}$  降低至  $0.0082\text{ min}^{-1}$ . 酸性条件下 AY17 具有较高的降解速率常数可能是由于 AY17 分子中磺酸根负离子以及偶氮键中 N 原子上的孤电子对易于吸附在带正电荷的光催化剂表面,从而导致了较高的降解速率常数. 然而随着溶液的初始 pH 值增大光催化剂表面逐渐以负电荷为主导,其与同样带负电荷的 AY17 分子相互排斥从而导致其在光催化剂表面的吸附量降低<sup>[25,26]</sup>. 因此,碱性条件下 AY17 具有相对较低的降解速率常数.

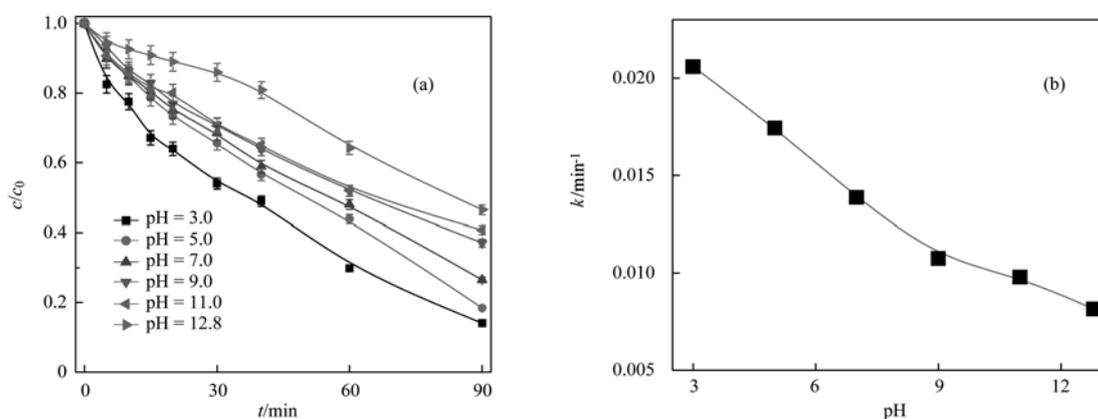


图 7 不同溶液初始 pH 对 AY17 光催化降解动力学的影响

Fig. 7 Effects of different initial pH values on photocatalytic degradation kinetics of AY17

## 2.6 AY17 光催化降解机制的研究

光催化过程中产生的  $\cdot\text{OH}$  等 ROSs 是引起 AY17 降解的主要因素<sup>[34,35]</sup>,为了模拟 AY17 在水体环境中自由基离子的作用下的迁移转化途径,进一步考察了 AY17 光催化降解中间产物及其可能的转

化途径.

利用 GC/MS 对 AY17 降解 90 min 的 DCM 萃取液和 EA 萃取液进行了检测,结果如图 8 和图 9. 从中可以看出在两种萃取液中一共检测到 13 种降解中间产物 P1 ~ P13,而每一个峰的对应的质谱裂

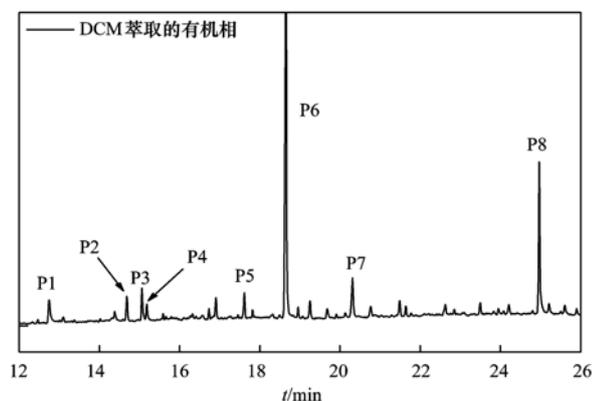


图 8 DCM 萃取液中 AY17 降解产物的 TIC 图谱

Fig. 8 TIC chromatographic spectrum of degradation intermediates of AY17 in DCM extract

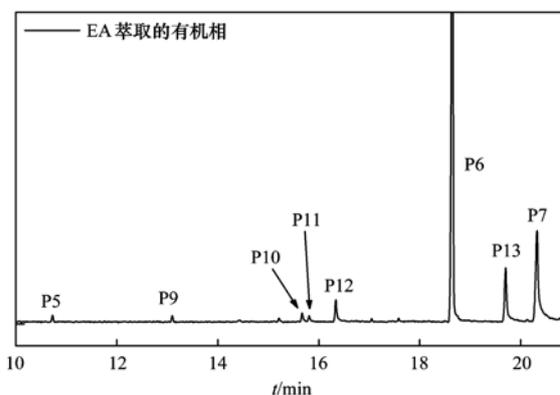


图 9 EA 萃取液中 AY17 降解产物的 TIC 图谱

Fig. 9 TIC chromatographic spectrum of degradation intermediates of AY17 in EA extract

解碎片和可能的降解产物则总结在表 1 中. 对比标准谱库 NIST 并根据其质谱的裂解碎片,  $m/z$  为 180 降解产物 P1 可能对应着二氯苯二酚,  $m/z$  为 342 降解产物 P2 则对应着 AY17 分子中偶氮键断裂而生成的产物,  $m/z$  为 212 降解产物 P3 则为 4-氨基-2-羟基苯磺酸钠,  $m/z$  为 158 降解产物 P4 则可能是多羟基苯胺,  $m/z$  为 431 降解产物 P5 可能是对应着 AY17 分子中氯原子和磺酸基被羟基自由基取代的产物,  $m/z$  为 148 降解产物 P6 和  $m/z$  为 245 降解产物 P7 在两种有机溶剂的萃取液中均被检测到, 它们可能对应着 4H 吡唑衍生物和多羟基苯磺酸.  $m/z$

为 326 降解产物 P8 则可能是由于降解中间产物 P5 偶氮键的进一步断裂而产生的, 而  $m/z$  为 281 降解产物 P9 则对应着多氯苯磺酸. 降解产物 P10、P11 和 P12 具有相同的  $m/z$  为 213, 它们则可能对应着二羟基苯磺酸. 降解产物 P13 和 P7 两者具有相同的  $m/z$ , 它可能对应着多羟基苯磺酸.

根据 GC/MS 对 AY17 降解中间产物的鉴定结果, 本研究发现其在深度氧化过程中  $\cdot\text{OH}$  等 ROSs 作用下主要有 3 条降解途, 如图 10 所示. 降解途径 I 为 AY17 分子中偶氮键的断裂, 在这条路径中由偶氮键断裂而生成 P2 和 P8 均被检测

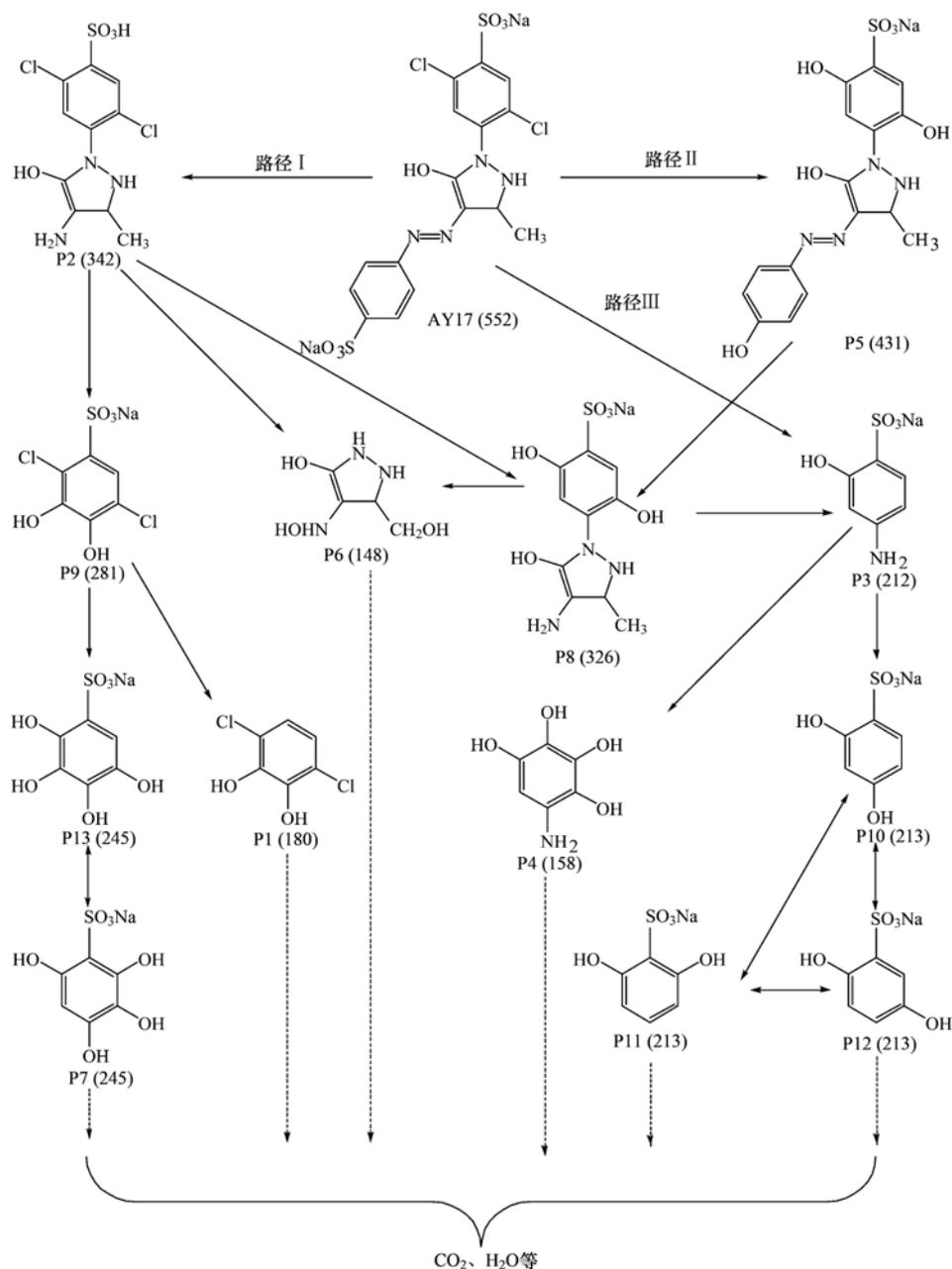


图 10 AY17 可能光催化降解途径

Fig. 10 Proposed photocatalytic degradation pathways of AY17

到;降解途径 II 为·OH对 AY17 分子中的 Cl 原子等基团的取代进而引起进一步地降解;降解途径 III 则为 AY17 分子中吡啶环的裂解,而在这过程

对应的裂解产物 P3 被检测到. 这些降解中间产物在 AOPs 过程再进一步的矿化裂解而最终转化为无毒无害的 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等.

表 1 AY17 降解中间产物的质谱裂解碎片及可能的结构推导

Table 1 Proposed structures of degradation intermediates of AY17 and their MS fragments

降解产物	<i>m/z</i>	保留时间 /min	质谱主要碎片	可能降解产物	谱库相似度 /%	萃取剂
P1	180	12.7	182,180, 160,142	二氯苯二酚	95	DCM
P2	342	14.7	342,304	AY17 偶氮键断裂产物	98	DCM
P3	212	15.1	212,195,187	4-氨基-2-羟基苯磺酸钠	94	DCM
P4	158	15.2	158,141,140	多羟基苯胺	91	DCM
P5	431	16.9	431,406, 220	AY17 羟基取代产物	83	DCM
P6	148	18.7	148,130,118	4H 吡啶衍生物	81	DCM/EA
P7	245	20.3	245,227	多羟基苯磺酸	89	DCM/EA
P8	326	25.0	326	AY17 偶氮键断裂、并羟基取代产物	76	DCM
P9	281	13.1	283,281	多氯苯磺酸	86	EA
P10	213	15.7	213,195	二羟基苯磺酸	81	EA
P11	213	15.8	213	二羟基苯磺酸	84	EA
P12	213	16.3	213,195	二羟基苯磺酸	81	EA
P13	245	19.7	245	多羟基苯磺酸	79	EA

### 3 结论

(1) 在不同的深度氧化体系中,AY17 具有不同的去除效率,其去除效率大小顺序为:UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> < UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ≈ UV/FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O < UV/KHSO<sub>5</sub> < UV/TiO<sub>2</sub>.

(2) 催化剂用量、反应温度、底物初始浓度和溶液初始 pH 等单因素下对 AY17 光催化降解动力学影响明显,研究表明 3 g·L<sup>-1</sup> 的 TiO<sub>2</sub> 催化剂用量其降解速率常数最大,过高或者过低的催化剂用量不利于其降解;温度越高越有利于 AY17 的光催化降解,并且 AY17 的降解速率常数随着底物浓度或初始 pH 的增加而降低.

(3) AY17 在 AOPs 过程中的·OH等 ROSs 作用下主要有 3 条降解途径,即偶氮键的断裂,·OH对 AY17 芳香环上基团的取代以及 AY17 分子中吡啶环的裂解,而这些降解中间产物经过一系列转化而最终完全矿化.

#### 参考文献:

[ 1 ] Guo J B, Zhou J T, Wang D, *et al.* Correlation of anaerobic biodegradability and the electrochemical characteristic of azo dyes [J]. *Biodegradation*, 2006, **17**(4): 341-346.

[ 2 ] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等. 染料废水处理技术研究进展 [J]. *化工学报*, 2013, **64**(1): 84-94.

[ 3 ] Shuai D M, Chaplin B P, Shapley J R, *et al.* Enhancement of oxyanion and diatrizoate reduction kinetics using selected azo dyes on Pd-based catalysts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(5): 1773-1779.

[ 4 ] Zhang X L, Hua M, Lv L, *et al.* Ionic polymer-coated laccase with high activity and enhanced stability: application in the decolourisation of water containing AO7[J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 8253.

[ 5 ] Sreelatha S, Nagendranatha Reddy C, Velvizhi G, *et al.* Reductive behaviour of acid azo dye based wastewater: biocatalyst activity in conjunction with enzymatic and bio-electro catalytic evaluation[J]. *Bioresource Technology*, 2015, **188**: 2-8.

[ 6 ] Yu T H, Dafre A L, de Aragão Umbuzeiro G, *et al.* CYP-dependent induction of glutathione S-transferase in *Daphnia similis* exposed to a disperse azo dye[J]. *Ecotoxicology*, 2015, **24**(1): 232-237.

[ 7 ] Guerrero-Coronilla I, Morales-barrera L, Cristiani-Urbina E. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of amaranth dye biosorption from aqueous solution onto water hyacinth leaves[J]. *Journal of Environment Management*, 2015, **152**: 99-108.

[ 8 ] Mezohegyi G, van der Zee F P, Font J, *et al.* Towards advanced aqueous dye removal processes: a short review on the versatile role of activated carbon [J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, **102**: 148-164.

[ 9 ] Werawatganone P, Wurster D E. Determination of the hydrolysis kinetics of α-naphthyl acetate in micellar systems and the effect of HPMC (catalyst present) [J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2007, **96**(2): 448-458.

[ 10 ] Volkova A V, Nemeth S, Skorob E V, *et al.* Highly efficient photodegradation of organic pollutants assisted by sonoluminescence[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2015, **91**(1): 59-67.

[ 11 ] Pillai I M S, Gupta A K, Tiwari M K. Multivariate optimization for electrochemical oxidation of methyl orange: Pathway identification and toxicity analysis[J]. *Journal of Environmental*

- Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2015, **50**(3): 301-310.
- [12] Wang X Z, Cheng X, Sun D Z, *et al.* Fate and transformation of naphthylaminesulfonic azo dye reactive black 5 during wastewater treatment process [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, **21**(8): 5713-5723.
- [13] Meng X M, Liu G F, Zhou J T, *et al.* Effects of redox mediators on azo dye decolorization by *Shewanella algae* under saline conditions [J]. Bioresource Technology, 2014, **151**: 63-68.
- [14] Mansour H B, Mosrati R, Corroler D, *et al.* Mutagenicity and genotoxicity of acid yellow 17 and its biodegradation products [J]. Drug and Chemical Toxicology, 2009, **32**(3): 222-229.
- [15] Møller P, Wallin H. Genotoxic hazards of azo pigments and other colorants related to 1-phenylazo- 2-hydroxynaphthalene [J]. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 2000, **462**(1): 13-30.
- [16] An T C, Yang H, Song W H, *et al.* Mechanistic considerations for the advanced oxidation treatment of fluoroquinolone pharmaceutical compounds using TiO<sub>2</sub> heterogeneous catalysis [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, **114**(7): 2569-2575.
- [17] An T C, Yang H, Li G Y, *et al.* Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, **94**(3-4): 288-294.
- [18] Zeng J, Yang H, Deng J Y, *et al.* Common characteristic assessments of transformation mechanism for substituted phenylurea herbicides by reactive oxygen species (ROs) during photocatalytic process [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **273**: 519-526.
- [19] Yang H, Liu H J, Hu Z B, *et al.* Consideration on degradation kinetics and mechanism of thiamethoxam by reactive oxidative species (ROs) during photocatalytic process [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **245**: 24-33.
- [20] Rakhshae R. Rule of Fe<sup>0</sup> nano-particles and biopolymer structures in kinds of the connected pairs to remove Acid Yellow 17 from aqueous solution; simultaneous removal of dye in two paths and by four mechanisms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **197**: 144-152.
- [21] Ranjithkumar V, Sangeetha S, Vairam S. Synthesis of magnetic activated carbon/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite and its application in the removal of acid yellow 17 dye from water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **273**: 127-135.
- [22] Shigwedha N, Hua Z Z, Chen J. Order of photocatalytic degradation as ranked by critical photonic times (CPTs) indicates the composition of organic dye mixtures; selectivity of hydroxyl radicals [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2006, **41**(12): 2777-2787.
- [23] Lackey L W, Mines Jr R O, McCreanor P T. Ozonation of acid yellow 17 dye in a semi-batch bubble column [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **138**(2): 357-362.
- [24] Lackey L W, Mines Jr R O. Comparing two empirical models used to predict process parameter dynamics during ozonation of synthetic dye wastewater [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2009, **44**(2): 192-197.
- [25] Yang H, Li G Y, An T C, *et al.* Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>: a case of sulfa drugs [J]. Catalysis Today, 2010, **153**(3-4): 200-207.
- [26] Yang H, An T C, Li G Y, *et al.* Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>: a case of  $\beta$ -blockers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **179**(1-3): 834-839.
- [27] 王春英, 谷传涛, 朱清江, 等. 稀土 La<sup>3+</sup> 掺杂 Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 光催化降解活性艳红 X-3B 的研究 [J]. 中国环境科学, 2015, **35**(7): 2007-2013.
- [28] Wang X J, Wu Z, Wang Y, *et al.* Adsorption-photodegradation of humic acid in water by using ZnO coupled TiO<sub>2</sub>/bamboo charcoal under visible light irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **262**: 16-24.
- [29] 周文常, 阳海, 胡志斌, 等. 啉虫脒光催化降解动力学的优化及其降解产物的分析 [J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4678-4685.
- [30] Santiago-Morales J, Gómez M J, Herrera-López S, *et al.* Energy efficiency for the removal of non-polar pollutants during ultraviolet irradiation, visible light photocatalysis and ozonation of a wastewater effluent [J]. Water Research, 2013, **47**(15): 5546-5556.
- [31] 阳海, 周硕林, 尹明亮, 等. 克百威光催化降解动力学的研究 [J]. 中国环境科学, 2013, **33**(1): 82-87.
- [32] 阳海, 曾健, 黎源, 等. 氙灯/TiO<sub>2</sub> 体系下敌草隆光催化降解动力学的研究 [J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 3137-3142.
- [33] 邹寒, 王树涛, 尤宏, 等. 湿式过氧化氢催化氧化降解啉啉及其机理 [J]. 化工学报, 2014, **65**(11): 4400-4405.
- [34] Yang H, Zhou S L, Liu H J, *et al.* Photocatalytic degradation of carbofuran in TiO<sub>2</sub> aqueous solution; kinetics using design of experiments and mechanism by HPLC/MS/MS [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, **25**(8): 1680-1686.
- [35] Yang H, Deng J Y, Liu H J, *et al.* Kinetics and mechanism of photocatalytic degradation of metobromuron by TiO<sub>2</sub> in simulated sunlight [J]. Research on Chemical Intermediates, 2014, **40**(1): 225-238.

## 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