

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第11期

Vol.37 No.11

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

承德市大气污染源排放清单及典型行业对 PM _{2.5} 的影响	陈国磊,周颖,程水源,杨孝文,王晓琦 (4069)
浙江省木制品行业挥发性有机物排放特征及排放系数	姚轶,王浙明,何志桥,徐志荣,顾震宇 (4080)
山西省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献	闫雨龙,彭林 (4086)
某化工区典型高污染过程 VOCs 污染特征及来源解析	高松,崔虎雄,伏晴艳,高爽,田新愿,方方,衣学文 (4094)
加油 VOCs 排放因子测试方法研究与应用	黄玉虎,常耀卿,任碧琪,秦建平,胡玮,刘明宇 (4103)
北京市生活垃圾填埋场氨排放特征研究	崔彤,李金香,杨妍研,程刚 (4110)
西安市人为源大气氨排放清单及特征	苏航,闫东杰,黄学敏,宋文斌,王惠琴,宋雪娟 (4117)
佛山市冬夏季非甲烷烃污染特征研究	周雪明,项萍,段菁春,贺克斌,马永亮,邓思欣,司徒淑婷,谭吉华 (4124)
天津市道路环境大气颗粒物水溶性无机离子分析	赵梦雪,吴琳,方小珍,杨志文,李凤华,毛洪钧 (4133)
戴云山国家级自然保护区大气氮沉降特点	袁磊,李文周,陈文伟,张金波,蔡祖聪 (4142)
青岛近海冬季大气生物气溶胶中微生物活性研究	孟祥斌,李孟哲,李鸿涛,高冬梅,祁建华 (4147)
玉米秸秆烟尘中正构脂肪酸的分子与碳同位素组成	刘刚,孙丽娜,徐慧,李久海,李中平,李立武 (4156)
极低风速条件下水-气界面甲烷气体传输速率分析	张成,吕新彪,龙丽,张军伟,穆晓辉,李迎晨,王圣瑞,张文丽,肖尚斌 (4162)
典型水库型湖泊中 CDOM 吸收及荧光光谱变化特征: 基于沿岸生态系统分析	陈雪霜,江韬,卢松,白薇扬,张成,王定勇,魏世强 (4168)
西苕溪支流河口水体营养盐的特征及源贡献分析	陈诗文,袁旭音,金晶,李正阳,许海燕 (4179)
周村水库主库区热分层初期氮素降低的驱动因子分析	张春华,黄廷林,方开凯,周石磊,夏超 (4187)
太湖湖泛易发区沉积物中有机磷形态分布特征	董丹萍,章婷曦,张丁予,王巧云,李德芳,王国祥 (4194)
多重扰动对湖泊内源磷迁移转化的影响	蔡顺智,李大鹏,王忍,刘焱见,徐垚,于胜楠,黄勇 (4203)
丹江口库区覆膜耕作土壤氮素淋失随夏玉米生长期的变化	王伟,于兴修,汉强,刘航,徐苗苗,任瑞,张家鹏 (4212)
营养盐恢复对氮磷饥饿铜绿微囊藻生长的影响	岳冬梅,李洁,肖琳 (4220)
氯灭活地下水源中 3 种优势真菌的效能与机制	文刚,朱红,黄廷林,赵建超,任崑,徐向前 (4228)
净水工艺对饮用水中微生物多重耐药性的影响与分析	马晓琳,陆洋,王钰,侯誉,白晓慧 (4235)
单过硫酸氢钾复合粉在饮用水消毒过程中的副产物生成特性及遗传毒性变化	敖秀玮,李豪杰,刘文君,余京儒 (4241)
三维有序介孔 Co ₃ O ₄ 非均相活化单过硫酸氢钾降解罗丹明 B	冯善方,邓思萍,杜嘉雯,马晓雁,卢遇安,高乃云,邓靖 (4247)
调控絮体形态强化电絮凝减缓膜污染	赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志 (4255)
初始 pH 值对序批式 CANON 工艺脱氮效果和 N ₂ O 释放的影响	付昆明,王会芳,苏雪莹,周厚田 (4261)
3DBER-S-Fe 同步脱氮除磷及去除邻苯二甲酸酯的工艺特性	张娅,郝瑞霞,徐鹏程,徐忠强 (4268)
基于反硝化脱氮的硫铁复合填料除磷机制	范军辉,郝瑞霞,李萌,朱晚霞,万京京 (4275)
基于 ABR-MBR 组合工艺优化反硝化除磷性能的研究	程朝阳,赵诗惠,吕亮,吴鹏,沈耀良 (4282)
中常温变化对 PN-ANAMMOX 联合工艺脱氮效果的影响	袁硯,朱亮 (4289)
生物活性炭对不同 C/N 比废水同步硝化反硝化脱氮效果的影响	崔延瑞,邱鑫,张庆荣,王琦,吴青,孙剑辉 (4296)
ANAMMOX 菌利用零价铁还原硝酸盐脱氮研究	周健,完颜德卿,黄勇,刘忻,袁怡,李祥,姚鹏程,杨朋兵,薛鹏程 (4302)
间歇曝气 SBR 与传统 SBR 处理养猪沼液的比较研究	董宝刚,宋小燕,刘锐,川岸朋树,张永明,陈吕军 (4309)
应用解蛋白菌生物预水解剩余污泥	何晶晶,王颖,胡洁,吕凡,邵立明 (4317)
应用环境多介质逸度模型研究废旧电器拆解区多溴联苯醚的迁移及归趋	薛南冬,陈宣宇,杨兵,秦普丰,龙雨 (4326)
南宁市多环境介质中多环芳烃分布特征	苗迎,孔祥胜 (4333)
杭州城区室内灰尘中多溴联苯醚的含量及人体暴露水平	金漫彤,滕丹丹,郑艳霞,胡张璇,沈学优,金赞芳 (4341)
应用线性自由能关系估算药用活性化合物的生物碳质-水吸附系数	王佳怡,毕二平 (4349)
表流湿地细菌群落结构特征	魏佳明,崔丽娟,李伟,雷茵茹,于菁菁,秦鹏,穆泳林,梁钊瑞 (4357)
城市污水中硝化菌群落结构与性能分析	于莉芳,杜倩倩,傅学焘,张茹,李文江,彭党聪 (4366)
DNA 和 cDNA 水平对比研究施肥对稻田土壤细菌多样性的影响	王聪,吴讷,侯海军,汤亚芳,沈健林,秦红灵 (4372)
培养条件下双酚 A 对稻田土壤微生物群落特征的影响	刘畅,黄雅丹,张莹,靳振江,梁月明,宋昂,王腾,郭佳怡,李强 (4380)
1 株兼具好、厌氧汞甲基化能力细菌的分离鉴定	陶兰兰,向玉萍,王定勇,黄曼琳,申鸿 (4389)
北京地区菜田土壤抗生素抗性基因的分布特征	张兰河,王佳佳,哈雪姣,邱孟超,高敏,仇天雷,王旭明 (4395)
梅花鹿养殖场抗生素抗性基因分布特征	黄福义,安新丽,陈青林,任红云,苏建强 (4402)
几种高硅质矿物细颗粒的 A549 细胞毒性对比	霍婷婷,董发勤,邓建军,张青碧,贺小春,孙东平 (4410)
添加复合吸附剂对土壤吸附菲和 Cr(VI) 的影响	李文斌,孟昭福,吴琼,许绍娥,刘泽 (4419)
生物炭对西北黄土吸附壬基酚的影响	张振国,蒋煜峰,慕仲锋,孙航,周琦,展惠英 (4428)
集雨种植下不同沟垄比对土壤呼吸的影响及其对水热因子的响应	王昌江,施成晓,冯帆,陈婷,张磊,吕晓康,王伟,廖允成 (4437)
秸秆还田与化肥减量配施对稻-菜轮作下土壤养分及酶活性的影响	黄容,高明,万毅林,田冬,陶睿,王芳丽 (4446)
《环境科学》征稿简则 (4161)	《环境科学》征订启事 (4365)
信息 (4123,4132,4409)	

三维有序介孔 Co_3O_4 非均相活化单过硫酸氢钾降解罗丹明 B

冯善方¹, 邓思萍¹, 杜嘉雯¹, 马晓雁¹, 卢遇安¹, 高乃云², 邓靖^{1*}

(1. 浙江工业大学建筑工程学院, 杭州 310014; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 以多孔硅 KIT-6 为模板, 采用纳米浇筑法制备三维有序介孔 Co_3O_4 , 利用比表面积测试仪 (BET)、高倍投射电子显微镜 (H-TEM)、X 射线衍射光谱 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 等方法进行表征, 并首次将其应用于催化单过硫酸盐降解罗丹明 B。结果表明, 三维有序介孔 Co_3O_4 具有丰富的空间介孔结构和巨大的比表面积, 对单过硫酸盐的催化活性远强于传统纳米级 Co_3O_4 。较高的催化剂投加量和较高的单过硫酸盐浓度有利于罗丹明 B 的脱色。在反应体系中出现 Cl^- 和 H_2PO_4^- 能够加速罗丹明 B 的脱色, 而出现 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 则会抑制罗丹明 B 的去除。通过自由基鉴定实验发现, 硫酸自由基是导致罗丹明 B 脱色的主导活性自由基。三维有序介孔 Co_3O_4 经过多次重复使用后仍表现出良好的催化活性。

关键词: 三维有序介孔 Co_3O_4 ; 单过硫酸盐; 硫酸自由基; 罗丹明 B; 降解

中图分类号: X131; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)11-4247-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201604186

Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate with Three-dimensional Ordered Mesoporous Co_3O_4 for the Degradation of Rhodamine B

FENG Shan-fang¹, DENG Si-ping¹, DU Jia-wen¹, MA Xiao-yan¹, LU Yu-an¹, GAO Nai-yun², DENG Jing^{1*}

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Three-dimensional ordered mesoporous Co_3O_4 was prepared by nanocasting method with porous silicon KIT-6 as the hard template and firstly used to activate peroxymonosulfate for the degradation of rhodamine B. The structural properties were characterized by BET, H-TEM, XRD, XPS, FT-IR. The results showed that three-dimensional ordered mesoporous Co_3O_4 presented far superior catalytic activity over conventional nanoscale Co_3O_4 due to its abundant space mesoporous channel structure and the large specific surface areas. Higher catalyst dosage and higher peroxymonosulfate concentration favored the decolorization of rhodamine B. The removal of rhodamine B could be accelerated in the presence of Cl^- and H_2PO_4^- ; however, the decolorization of rhodamine B would be inhibited in the presence of NO_3^- , SO_4^{2-} and HCO_3^- . Sulfate radicals were identified as the dominant active species for the decolorization of rhodamine B through radicals quenching experiments. Three-dimensional ordered mesoporous Co_3O_4 showed excellent catalytic activity even after five consecutive cycles.

Key words: three-dimensional ordered mesoporous Co_3O_4 ; peroxymonosulfate; sulfate radicals; rhodamine B; degradation

近年来, 基于硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 的高级氧化技术受到学者的广泛关注。与 $\cdot\text{OH}$ 相比, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 不仅具有更高的标准还原电位, 适用于更宽的 pH 值范围, 而且具备更长的半衰期, 增加了与目标污染物的持续接触时间, 从而能够更高程度地矿化水中的有机污染物^[1]。目前, 单过硫酸盐 (peroxymonosulfate, PMS) 可以通过多种方式活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 包括过渡金属活化^[2]、紫外活化^[3]、超声活化^[4] 和阴离子活化^[5] 等。

过渡金属离子活化 PMS 的反应在室温下即可快速进行, 无需额外提供能量 (热源和光源), 受到了研究者们的青睐。Anipsitakis 等^[6] 研究发现, 不同过渡金属中 Co^{2+} 对 PMS 的活化性能最强。然而, 由于均相过硫酸盐催化体系存在催化剂回收困难以及易引发次生环境污染等问题, 近年来研究重点逐渐

转向非均相钴系活化体系。据报道, 构筑具备有序介孔结构的 Co_3O_4 能够显著提高催化性能。Tuysuz 等^[7] 研究发现, 以多孔硅 KIT-6 为模板制备的有序介孔 Co_3O_4 在低温 CO 氧化方面表现出优异的催化性能。Bai 等^[8] 发现, 不同空间构型 Co_3O_4 催化氧化甲醛的性能符合三维有序介孔 Co_3O_4 > 二维有序介孔 Co_3O_4 > 传统纳米级 Co_3O_4 的规律。Ahn 等^[9] 发现, 有序介孔 Co_3O_4 具有较大的比表面积和更丰富

收稿日期: 2016-04-23; 修订日期: 2016-06-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51508509); 浙江省自然科学基金项目 (LY15E080019); 中国博士后科学基金项目 (2015M581936); 天津市水质科学与技术重点实验室开放基金项目 (TJKLAST-ZD-2014-01)

作者简介: 冯善方 (1990 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: fengshanfang@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zjut_djing@163.com

的孔隙结构,使其表现出更优异的催化活性.然而,目前还没有研究报道三维有序介孔 Co_3O_4 对 PMS 的催化活性.

基于此,采用简单的纳米浇筑法制备三维有序介孔 Co_3O_4 (three-dimensional ordered mesoporous Co_3O_4 , TOM- Co_3O_4),以罗丹明 B (rhodamine B, RhB)为目标污染物,通过建立反应动力学模型评价其对 PMS 的催化活性.考察催化剂投加量、PMS 浓度和共存阴离子对 TOM- Co_3O_4 /PMS 反应体系降解 RhB 的影响.通过自由基淬灭实验鉴别反应体系中的主导活性自由基类型.最后,通过重复利用实验评估其实际应用的可行性,以期对该新型高级氧化技术应用于实际提供一定的理论依据和技术支持.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

多孔硅模板 KIT-6 购自南京先丰纳米科技有限公司, RhB 和 PMS 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,其它化学试剂包括六水硝酸钴、氨水、无水乙醇、叔丁醇、苯酚、氢氧化钠、亚硝酸钠、硝酸钠、氯化钠、碳酸氢钠、硫酸钠和磷酸二氢钾均为分析纯,购自上海国药集团化学试剂有限公司.

实验配制溶液的超纯水源自上海优普超纯水机;恒温水浴装置 (SHA-C) 购自江苏省金坛市江南仪器厂;紫外分光光度计 (TU-1901) 购自北京普析通用仪器有限公司.

1.2 催化剂制备与表征

TOM- Co_3O_4 的制备是以三维孔道结构的 KIT-6 为模板,用无水乙醇为溶剂.合成步骤为:称取 1.0 g KIT-6 模板投加到以乙醇为溶剂的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中 ($0.84 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 10 mL) 搅拌 1 h,于 80°C 条件下烘干;之后将干燥后的固体在 200°C 下焙烧 6 h (升温速度 $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),重复以上投加和蒸发步骤后,将干燥后的固体在空气中 450°C 温度下焙烧 6 h (升温速度 $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$),使用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 于 80°C 水浴条件下搅拌 12 h 去除焙烧后的固体粉末中的模板 (以上去模板步骤重复两次),采用离心方法得到固体粉末,将固体粉末用乙醇和去离子水反复清洗至中性,将清洗后的黑色粉末于 80°C 条件下烘干备用.传统纳米 Co_3O_4 颗粒采用共沉淀法制备^[10],所得的黑色粉末定义为 Nano- Co_3O_4 .

催化剂的晶相结构采用荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行分析;催化剂的形貌采用荷兰飞利浦公司生产的 Tecnai G² F30

型透射电镜进行观察;催化剂表面元素的化学价态采用日本壳瑞托斯公司生产的 Ultra DLD 型 X 射线光电能谱仪 (XPS) 进行表征;催化剂的表面积和孔径分布采用美国麦克默瑞提克公司生产 ASAP 2010 分析仪进行测定.

1.3 实验方法

催化反应在一系列 250 mL 棕色硼硅酸盐玻璃瓶中进行,以避免 PMS 光照分解的影响.在玻璃瓶中加入 200 mL 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ RhB 溶液,在加入一定质量的 TOM- Co_3O_4 后放入恒温水浴装置搅拌 30 min.待吸附饱和后,向玻璃瓶中加入一定体积 PMS 溶液 ($100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 开始反应.在反应进行至 0、5、10、15、20、25 和 30 min 时取样 4 mL,加入 100 μL NaNO_2 溶液 ($100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 以淬灭反应.将所取的溶液经 0.22 μm 的滤头过滤后,使用紫外可见光光度计在波长为 554 nm 处测定 RhB 浓度.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

通过 XRD 分析 Nano- Co_3O_4 和 TOM- Co_3O_4 的晶相结构,结果见图 1.在图 1(a) 大角 XRD 衍射图谱

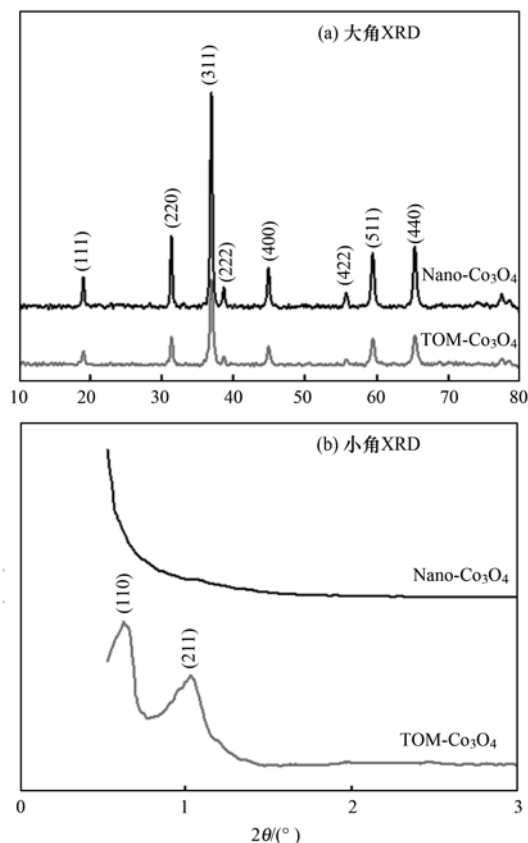


图 1 不同 Co_3O_4 催化剂的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of different Co_3O_4 catalysts

中,衍射峰出现的位置为 18.5° 、 31° 、 36.8° 、 38.6° 、 45° 、 55.5° 、 59.5° 和 65.3° ,对应的晶面衍射分别为(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440),与标准 XRD 数据库中尖晶石 Co_3O_4 的衍射图谱一致(JCPDS No. 42-1467)^[11]. 值得注意的是,TOM- Co_3O_4 的 XRD 衍射峰强度低于 Nano- Co_3O_4 ,说明形成的 TOM- Co_3O_4 具备更低的结晶度和更小的晶粒度. 通过谢乐公式[公式(1)]计算可得,Nano- Co_3O_4 和 TOM- Co_3O_4 的晶粒度分别为 23.26 nm 和 17.43 nm. 在图 1(b)小角 XRD 衍射图谱中,TOM- Co_3O_4 在 $2\theta = 1.05^\circ$ 检测到一个衍射峰(211),表明有序介孔结构成功复制到 Co_3O_4 中^[12]. 在 Nano- Co_3O_4 中没有检测到任何衍射峰,说明 Nano- Co_3O_4 不具备孔隙结构.

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad (1)$$

式中, K 为谢乐常数,取 0.89; λ 为 X 射线波长,为 0.154 nm; B 为衍射峰半高宽度; θ 为衍射角.

通过 TEM 和 HR-TEM 观察 Nano- Co_3O_4 和

TOM- Co_3O_4 的微观形态结构. 由图 2(a)可以看到,Nano- Co_3O_4 呈空间立方尖晶石结构,粒径尺寸在 30 nm 左右. 由于其较高的表面能,Nano- Co_3O_4 极易团聚,减小了比表面积. 由图 2(c)可知,TOM- Co_3O_4 的微观形态继承了多孔硅模板 KIT-6 的高度有序介孔特性,纳米颗粒分布均匀构成空间框架,形成了丰富的介孔孔道,粒径尺寸仅为 10 nm 左右,孔道直径在 15 nm 左右,极大地增加了比表面积. 在 HR-TEM 图[图 2(b)和 2(d)]中,两种 Co_3O_4 催化剂中均可以明显观察到晶格条纹. 晶格条纹间距为 0.467 nm 和 0.285 nm,分别与对应于(111)和(220)晶面. 据报道,(220)晶面主要包含 Co^{3+} ,而(111)晶面由 Co^{2+} 组成,能够为 PMS 活化提供有效部位^[13].

通过 N_2 吸附/脱附等温线测量 Nano- Co_3O_4 和 TOM- Co_3O_4 比表面积、孔径的大小及其分布,结果见图 3. TOM- Co_3O_4 呈 IV 型吸附等温线,毛细管凝聚现象发生在相对压力较低的区域(0.6~0.8),且脱附支较为平缓,表明 TOM- Co_3O_4 的孔径较小,孔

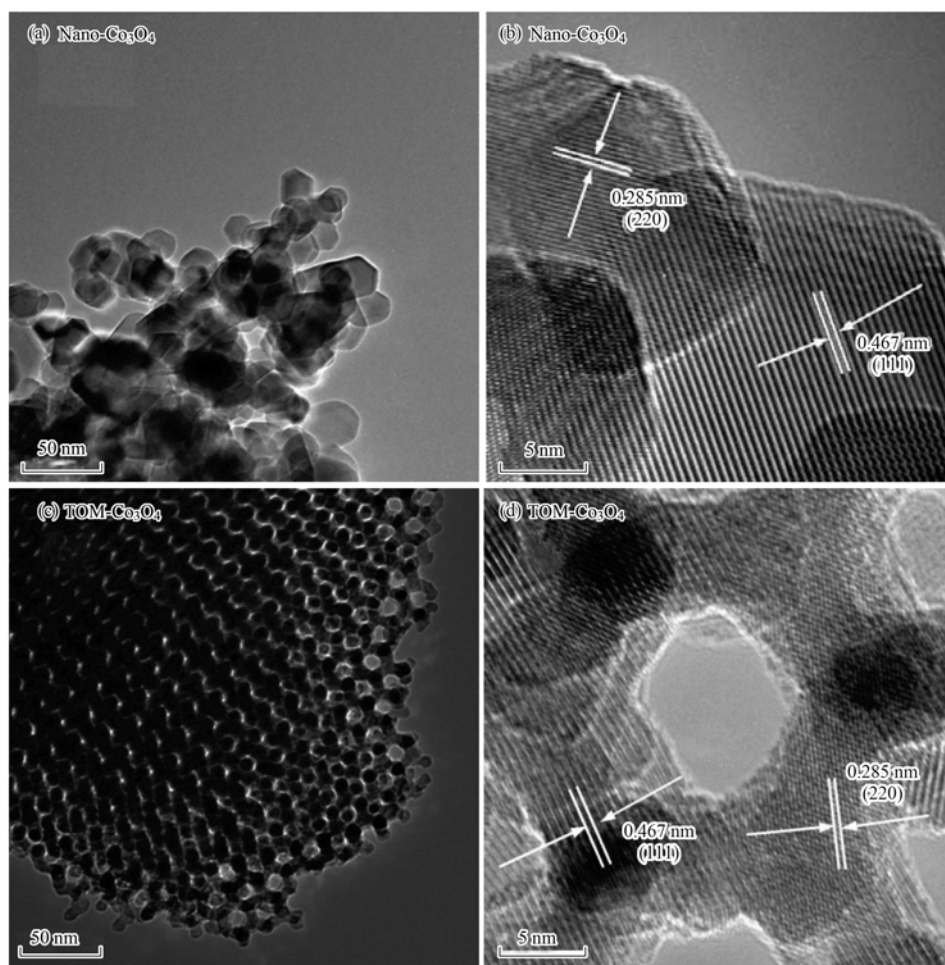


图 2 不同 Co_3O_4 催化剂的 TEM 和 HR-TEM

Fig. 2 TEM and HR-TEM images of different Co_3O_4 catalysts

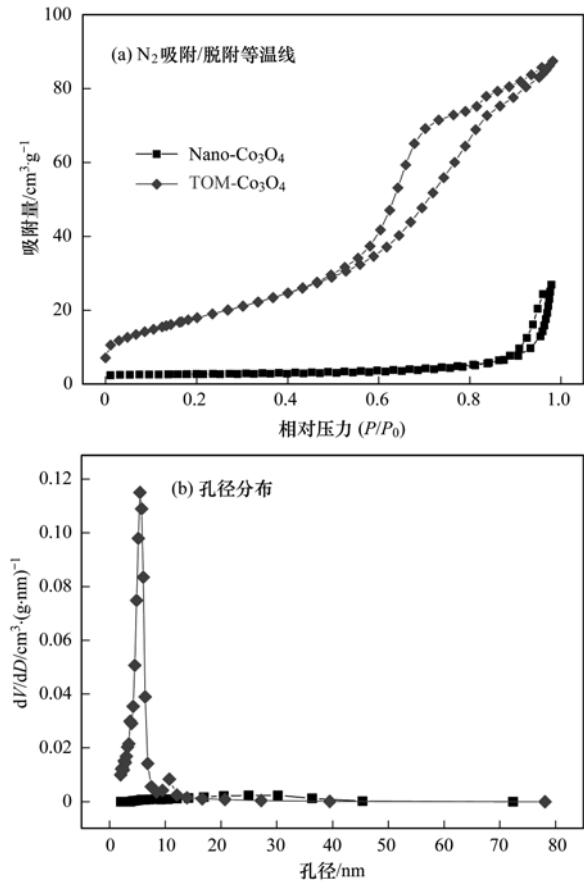


图3 不同 Co_3O_4 催化剂的 N_2 吸附/脱附等温线和孔径分布
Fig. 3 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distributions of different Co_3O_4 catalysts

径分布较宽. $\text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 毛细管凝聚现象发生在相对压力较高的区域(0.9 ~ 1.0),且脱附支非常陡峭,说明 $\text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 具有较大的介孔孔径(表1). 根据 BET 和 BJH 孔径分布可知, $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 的比表面积 ($66.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 是 $\text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 的 7 倍 ($9.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),孔容 ($0.135 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 是 $\text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 的 3.2 倍 ($0.042 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),这与小角 XRD 和 TEM 的特征结果一致. 以上结果表明,通过构筑空间有序的介孔结构可以显著提高 Co_3O_4 的比表面积和孔隙体积.

通过 XPS 分析 $\text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 表面元素的化学价态和成分比例,结果见图 4. 图 4(a) 为 $\text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 的全谱扫描结果,两种 Co_3O_4 表面主要化学元素成分均含有 Co 和 O. 图 4(b) 为 Co 2p 的能级图谱,Co 2p 的两峰之间的能级差 15.03 eV,与标准图谱数据一致^[14]. 经分峰处理后,对 PMS 其催化作用的 Co^{2+} 位于 780.6 eV,而 Co^{3+} 位于 779.4 eV. 在 $\text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 中, Co^{2+} 的含量分别为 53.81% 和 63.01%,而 Co^{3+} 的含量分别为 46.19% 和 36.99%. 以上数据表明, $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 能够为 PMS 活化提供更多的 Co^{2+} . 图 4(c) 为 O 1s 的能级图谱,其能级峰值响应较高,位于 529.8 eV 的能级峰为表面晶格氧 (O_2^-) 而位于 531.2 eV 的能级峰为表面吸附氧(可能为

表 1 不同 Co_3O_4 催化剂的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of different Co_3O_4 catalysts

催化剂	XRD 微晶尺寸 /nm	N_2 吸附/脱附			XPS			
		比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	孔径 /nm	Co^{2+} /%	Co^{3+} /%	O_{ads} /%	O_{latt} /%
$\text{Nano-Co}_3\text{O}_4$	23.26	9.50	0.042	17.55	53.81	46.19	42.03	57.97
$\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$	17.43	66.9	0.135	8.08	63.01	36.99	50.86	49.14

CoOH^+). 在 $\text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 中,表面晶格氧的含量分别为 57.97% 和 49.14%,表面吸附氧的含量分别为 42.03% 和 50.86%. 以上数据说明, $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 表面含有丰富的表面吸附氧和表面氧空缺.

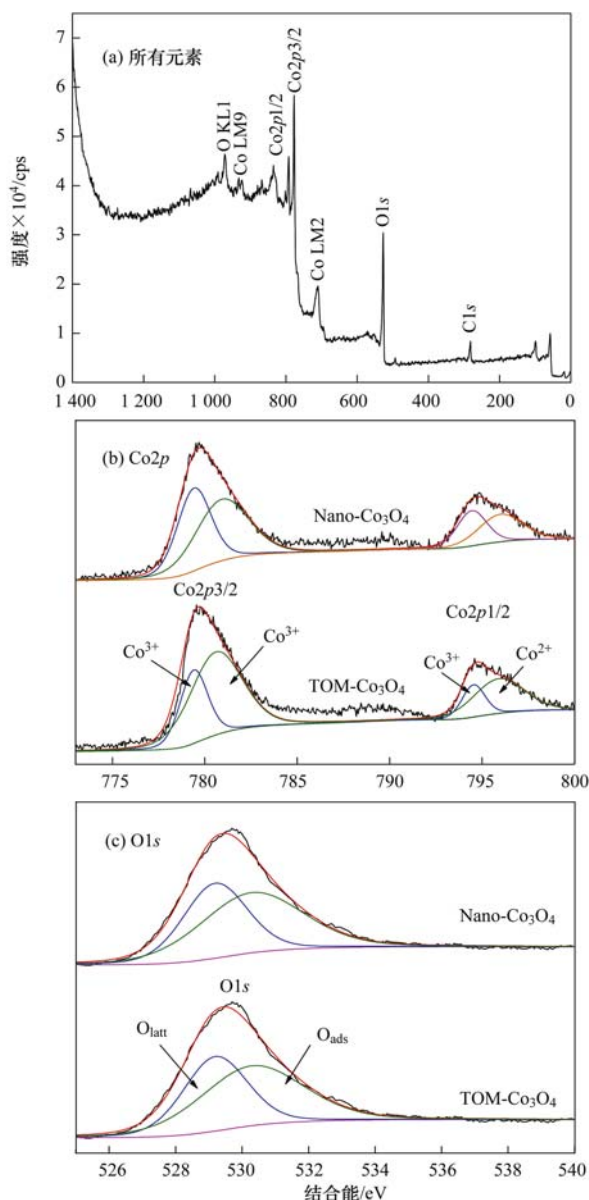
2.2 催化性能

实验首先考察了不同实验条件下 RhB 的去除效果. 如图 5(a) 所示,单独投加 PMS 对 RhB 并没有明显的氧化效果,反应 30 min RhB 的去除率仅为 10% 左右,这主要归因于 PMS 较低的氧化能力 ($E^0 = +1.82 \text{ V/SHE}$). 单独投加 Co_3O_4 对 RhB 几乎没有去除效果,因此,可以忽略 Co_3O_4 吸附作用对 RhB 去除的影响. $\text{Nano-Co}_3\text{O}_4$ 与 PMS 联用可以在一定程度上提高 RhB 的去除效果,30 min 内 RhB 的去除

率增加至 20%; 而 $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 与 PMS 联用能够显著提高 RhB 的脱色率,30 min 内超过 95% RhB 被去除. 如图 5(b) 所示, $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 氧化体系对 RhB 具备良好的脱色效果. RhB 在两种高级氧化体系中的降解过程还可以通过拟一级动力学方程进行描述.

$$\ln\left(\frac{[\text{RhB}]}{[\text{RhB}]_0}\right) = -k_{\text{app}}t \tag{2}$$

式中, $[\text{RhB}]_0$ 和 $[\text{RhB}]$ 分别为 RhB 的初始浓度和在 t 时刻的浓度; k_{app} 为拟一级动力学常数; t 为时间. 通过拟合计算, RhB 在 $\text{Nano-Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 和 $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 氧化体系中的降解速率分别为 0.006 min^{-1} 和 0.107 min^{-1} . 通过构筑有序介孔结

图4 不同 Co_3O_4 催化剂的 XPS 图Fig. 4 XPS spectra of different Co_3O_4 catalysts

构可以将 Co_3O_4 对 PMS 的催化性能提高近 18 倍. $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 对 PMS 较强的催化活性源于其独特的结构特征. 大比表面积能够增强 RhB 的吸附, 并且催化剂表面有更多活性部位能够与 PMS 分子接触^[15]; 其次, 有序介孔通道可以加速催化剂内部 RhB 分子及其氧化产物的转移, 从而加快催化反应的进行^[16]; 最后, $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 中更高的 Co^{2+} 含量能够在其表面形成更多的 Co-OH 复合体, 而它的形成被认为是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 产生的关键步骤^[17].

2.3 主导活性自由基鉴定

在 $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 反应体系中可能产生多种活性自由基, 如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 等. 由于较低的

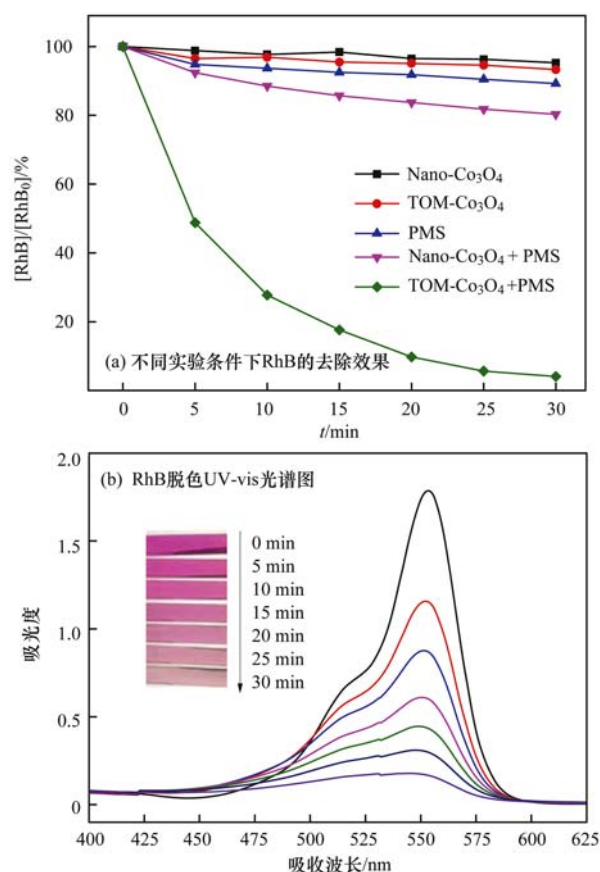
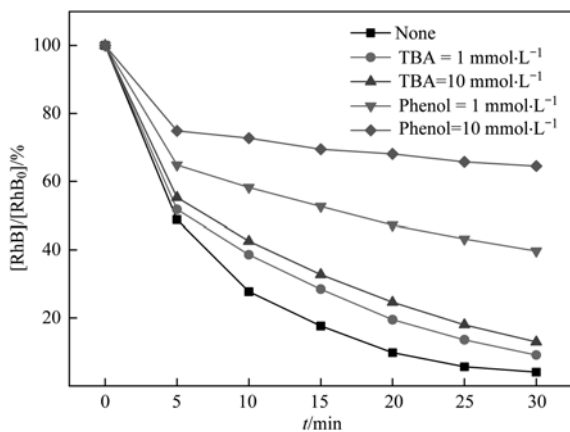
实验条件: $[\text{RhB}] = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{PMS}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; [催化剂] 为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

图5 不同实验条件下 RhB 的去除效果和 UV-vis 光谱图

Fig. 5 RhB removal under different experimental conditions and UV-vis spectra

氧化能力, 首先将 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 排除在外^[18]. 通过一系列淬灭实验来鉴定对 RhB 脱色起主导作用的活性自由基类型. TBA 能够快速地与 $\cdot\text{OH}$ [$k_{\cdot\text{OH}}$ 为 $3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 发生反应, 而以相对较低的速率与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [$k_{\text{SO}_4^{\cdot-}}$ 为 $4 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 发生反应^[19]. 苯酚能够以接近的反应速率与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [$k_{\text{SO}_4^{\cdot-}} = 8.8 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; $k_{\cdot\text{OH}} = 6.6 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 快速发生反应^[7]. 图6表示不同淬灭剂对 RhB 在 $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 反应体系中脱色的影响. 从中可知, 在不投加任何淬灭剂时, 30 min 内 RhB 的脱色率为 95.93%. 当向反应体系中投加 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ TBA 时, RhB 的脱色率分别为 90.88% 和 87.07%, 并没有出现明显的下降. 而当苯酚的投加量为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, RhB 的脱色率分别为 60.3% 和 35.4%, 去除效果受到较大的抑制. 以上数据表明, 在 $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 反应体系中对 RhB 脱色起主要作用的是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$.



实验条件: $[\text{RhB}] = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{PMS}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
[催化剂]为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; [淬灭剂]为 1 或者 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

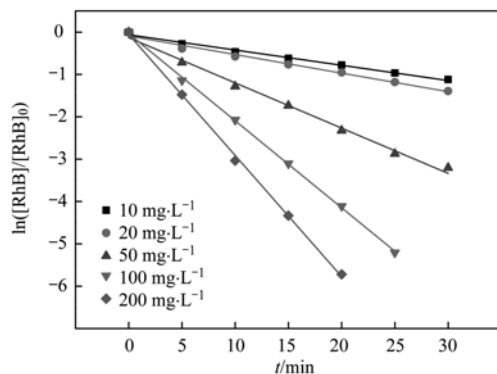
图 6 不同淬灭剂对 RhB 脱色的影响

Fig. 6 Effect of different radicals quenchers on decolorization of RhB

2.4 影响因素分析

2.4.1 催化剂投加量影响

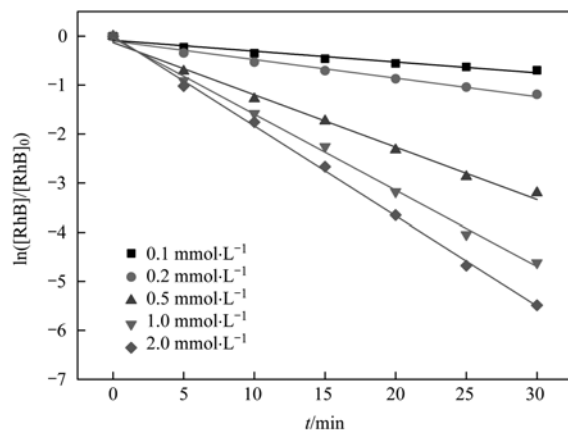
图 7 为催化剂投加量对 RhB 降解效果的影响。



实验条件: $[\text{RhB}] = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{PMS}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; [催化剂]为 $10 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

图 7 催化剂投加量对 RhB 降解效果的影响

Fig. 7 Effect of catalyst dosage on RhB degradation



实验条件: $[\text{RhB}] = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{PMS}]$ 为 $0.1 \sim 2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; [催化剂]为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

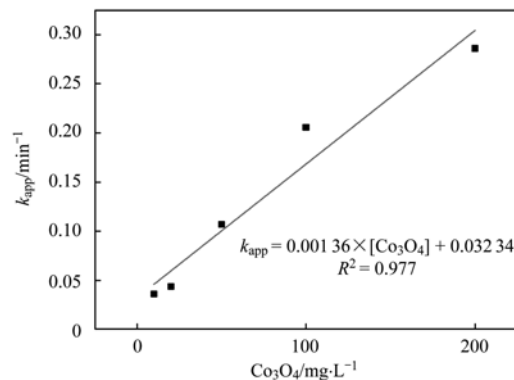
图 8 PMS 浓度对 RhB 降解效果的影响

Fig. 8 Effect of PMS concentration on RhB degradation

从中可知, RhB 的降解速率常数随着催化剂投加量的增加而增大。当催化剂投加量分别为 10、20、50、100 和 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解速率常数分别为 0.036、0.044、0.107、0.206 和 0.286 min^{-1} 。投加更多的催化剂意味着在反应体系中引入了更多的活性部位, 从而产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 。在降解速率常数和催化剂投加量之间可以建立良好的线性关系: $k_{\text{app}} = 0.0014 [\text{Co}_3\text{O}_4] + 0.032$, $R^2 = 0.977$ 。在采用 CuFe_2O_4 活化 PMS 降解四溴双酚 A 和采用 CoFe_2O_4 活化 PMS 降解双氯芬酸的过程中均发现这种线性关系^[2,20]。

2.4.2 PMS 浓度影响

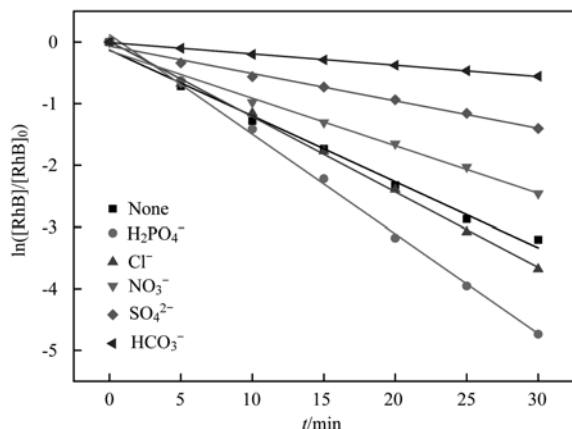
图 8 为 PMS 浓度对 RhB 降解效果的影响。从中可知, RhB 的降解速率常数随着 PMS 浓度的增加而增大。当 PMS 浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1.0 和 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解速率常数分别为 0.022、0.038、0.107、0.155 和 0.183 min^{-1} 。PMS 作为活性自由基的产生源, 能够与 $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 表面的 Co^{2+}



不断作用产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$. 与催化剂投加量的影响不同, 降解速率常数与 PMS 浓度并没有呈现出线性关系. 在高浓度 PMS 条件下, RhB 的降解速率出现了一定程度的抑制, 这可能源于反应体系中 PMS 对过量 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的淬灭并转化为反应活性较低的 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ [21]. 这一现象也可以在纳米级 Fe_3O_4 活化 PMS 降解扑热息痛的过程中发现 [22].

2.4.3 共存阴离子影响

图 9 为共存阴离子对 RhB 降解效果的影响. 从中可知, 不投加任何阴离子条件下 RhB 的降解速率常数为 0.107 min^{-1} , 而在向反应体系中加入 H_2PO_4^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 后, 降解速率常数分别为 0.162 、 0.122 、 0.077 、 0.045 和 0.018 min^{-1} . H_2PO_4^- 可以水解产生 H^+ , 与 OH^- 反应生成 H_2O , 减少反应体系中的 OH^- 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的消耗 [23]; 高浓度 Cl^- 存在条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和氯自由基氧化 RhB 使其褪色的同时, Cl^- 还能够通过链式反应产生 Cl_2 和 HOCl , 它们具有漂白作用会加快染料的脱色 [24]. 因此, H_2PO_4^- 和 Cl^- 均能够有效地提高 RhB 的降解速率. 在 NO_3^- 存在条件下, NO_3^- 会消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 产生氧化还原电位较低的 $\text{NO}_3^{\cdot}$ [25]; SO_4^{2-} 的存在会严重降低 $\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-}$ 体系的氧化还原电位 [26]; 在 HCO_3^- 存在条件下, HCO_3^- 会水解产生 OH^- 消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 降低了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 RhB 反应的浓度 [27]. 因此, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 会抑制 RhB 的降解速率, 抑制率分别为 27.88% 、 58.37% 和 82.79% .



实验条件: $[\text{RhB}] = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{PMS}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{催化剂}] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{阴离子}] = 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

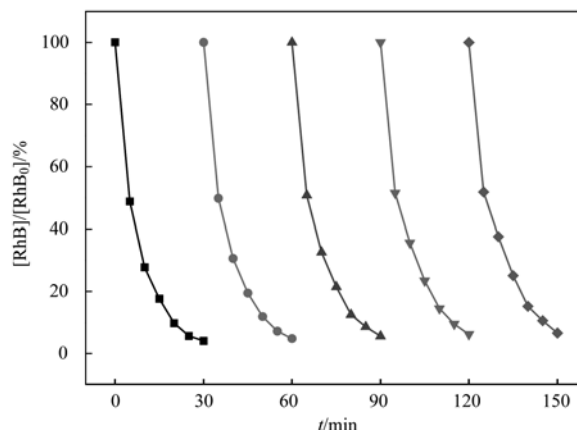
图 9 共存阴离子对 RhB 降解效果的影响

Fig. 9 Effect of coexisting anions on RhB degradation

2.5 催化剂的回用性

采用高速离心法回收反应后的 $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$, 并使用去离子水和乙醇清洗数次, 于 70°C 条件下干燥

备用. 通过多次回收重复使用, 评估 $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 经过重复使用后的催化效能. 如图 10 所示, $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 经过 5 次重复使用, 30 min 内 RhB 的脱色率分别为 95.93% 、 95.18% 、 94.38% 、 93.78% 、 93.38% , 催化能力仅有略微的下降, 这可能源于 $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 表面部分钴离子溶出以及表面吸附氧的消耗所致. 综上所述, $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 具备良好的稳定性和回用性, 在水处理领域具备良好的应用前景.



实验条件: $[\text{RhB}] = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{PMS}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{催化剂}] = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

图 10 $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ 连续回用 5 次后的催化活性

Fig. 10 Catalytic activity of $\text{TOM-Co}_3\text{O}_4$ after five consecutive cycles

3 结论

(1) 采用纳米浇筑法制备三维有序介孔 Co_3O_4 , 采用 XRD、TEM、HR-TEM、BET 和 XPS 等方法对其进行了表征. 结果表明, 三维有序介孔 Co_3O_4 具备高比表面积、丰富的孔隙结构、高 Co^{2+} 含量和高表面吸附氧等特征.

(2) 三维有序介孔 Co_3O_4 能够高效催化单过硫酸盐降解典型氧杂蒽有机染料罗丹明 B, 催化效能远胜于传统纳米级 Co_3O_4 .

(3) 较高的催化剂投加量和较高的单过硫酸盐浓度有利于罗丹明 B 的脱色; H_2PO_4^- 和 Cl^- 均能够有效地提高 RhB 的降解速率; NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 则会抑制 RhB 的降解速率.

(4) 三维有序介孔 Co_3O_4 表现出良好的回用性, 重复使用 5 次后依然具备良好的催化活性.

参考文献:

- [1] Hu P D, Long M C. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181: 103-117.
- [2] Deng J, Shao Y S, Gao N Y, et al. CoFe_2O_4 magnetic

- nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **262**: 836-844.
- [3] Deng J, Shao Y S, Gao N Y, *et al.* Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **222**: 150-158.
- [4] Cai C, Zhang H, Zhong X, *et al.* Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a bimetallic Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **283**: 70-79.
- [5] Luo X Y, Wu L X, Guo Y G, *et al.* Peroxymonosulfate activation by phosphate anion for organics degradation in water [J]. *Chemosphere*, 2014, **117**: 582-585.
- [6] 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.
- [7] Tuysuz H, Comotti M, Schüth F. Ordered mesoporous Co_3O_4 as highly active catalyst for low temperature CO-oxidation [J]. *Chemical Communication*, 2008, (34): 4022-4024.
- [8] Bai B Y, Arandiyana H, Li J H. Comparison of the performance for oxidation of formaldehyde on nano- Co_3O_4 , 2D- Co_3O_4 , and 3D- Co_3O_4 catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **142-143**: 677-683.
- [9] Ahn C L, Jeong D W, Cho J M, *et al.* Water gas shift reaction on the Mn-modified ordered mesoporous Co_3O_4 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **221**: 204-211.
- [10] 闫清云, 李新勇, 肇启东, 等. Co_3O_4 纳米棒的制备及其对气相甲苯的催化氧化 [J]. *环境科学*, 2011, **32** (12): 3689-3693.
- Yan Q Y, Li X Y, Zhao Q D, *et al.* Fabrication of Co_3O_4 nanorods and its catalytic oxidation of gaseous toluene [J]. *Environmental Science*, 2011, **32** (12): 3689-3693.
- [11] Liao Q Y, Li N, Jin S X, *et al.* All-solid-state symmetric supercapacitor based on Co_3O_4 nanoparticles on vertically aligned graphene [J]. *ACS Nano*, 2015, **9** (5): 5310-5317.
- [12] Tsoncheva T, Ivanova L, Rosenholm J, *et al.* Cobalt oxide species supported on SBA-15, KIT-5 and KIT-6 mesoporous silicas for ethyl acetate total oxidation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **89** (3-4): 365-374.
- [13] Wang X Y, Wen W, Mi J X, *et al.* The ordered mesoporous transition metal oxides for selective catalytic reduction of NO_x at low temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **176-177**: 454-463.
- [14] Qiu K W, Yan H L, Zhang D Y, *et al.* Hierarchical 3D mesoporous conch-like Co_3O_4 nanostructure arrays for high-performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **141**: 248-254.
- [15] Wang Y G, Li B, Zhang C L, *et al.* Ordered mesoporous CeO_2 - TiO_2 composites: highly efficient photocatalysts for the reduction of CO_2 with H_2O under simulated solar irradiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **130-131**: 277-284.
- [16] Liu Y X, Dai H X, Deng J G, *et al.* Mesoporous Co_3O_4 -supported gold nanocatalysts: highly active for the oxidation of carbon monoxide, benzene, toluene, and *o*-xylene [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, **309**: 408-418.
- [17] Zhang W, Tay H L, Lim S S, *et al.* Supported cobalt oxide on MgO : highly efficient catalysts for degradation of organic dyes in dilute solutions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **95** (1-2): 93-99.
- [18] Feng Y, Liu J H, Wu D L, *et al.* Efficient degradation of sulfamethazine with CuCo_2O_4 spinel nanocatalysts for peroxymonosulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **280**: 514-524.
- [19] Lindsey M E, Tarr M A. Inhibition of hydroxyl radical reaction with aromatics by dissolved natural organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34** (3): 444-449.
- [20] Ding Y B, Zhu L H, Wang N, *et al.* Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe_2O_4 as a heterogeneous catalyst of Peroxymonosulfate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **129**: 153-162.
- [21] Guan Y H, Ma J, Li X C, *et al.* Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/Peroxymonosulfate system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45** (21): 9308-9314.
- [22] Tan C Q, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Radical induced degradation of acetaminophen with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of Peroxymonosulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **276**: 452-460.
- [23] 陈晓阳, 陈景文, 杨萍, 等. 均相 Co/PMS 系统降解吡虫啉的影响因素及降解途径研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28** (12): 2816-2820.
- Chen X Y, Chen J W, Yang P, *et al.* Influential factors and degradation pathway of imidacloprid by homogeneous Co/PMS system [J]. *Environmental Science*, 2007, **28** (12): 2816-2820.
- [24] Yuan R X, Ramjaun S N, Wang Z H, *et al.* Effects of chloride ion on degradation of acid orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: implications for formation of chlorinated aromatic compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **196**: 173-179.
- [25] Ghauch A, Tuqan A M, Kibbi N. Naproxen abatement by thermally activated persulfate in aqueous systems [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **279**: 861-873.
- [26] Wu X L, Gu X G, Lu S G, *et al.* Strong enhancement of trichloroethylene degradation in ferrous ion activated persulfate system by promoting ferric and ferrous ion cycles with hydroxylamine [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, **147**: 186-193.
- [27] Sharma J, Mishra I M, Dionysiou D D, *et al.* Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **276**: 193-204.

CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory and Impact of Typical Industries on PM _{2.5} in Chengde	CHEN Guo-lei, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4069)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Woodwork-making Industry in Zhejiang Province	YAO Yi, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> (4080)
Emission Inventory of Anthropogenic VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Shanxi Province	YAN Yu-long, PENG Lin (4086)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs of High Pollution Process at Chemical Industrial Area in Winter of China	GAO Song, CUI Hu-xiong, FU Qing-yan, <i>et al.</i> (4094)
Study and Application of Test Method for VOCs Emission Factor of Refueling in Service Station	HUANG Yu-hu, CHANG Yao-qing, REN Bi-qi, <i>et al.</i> (4103)
NH ₃ Emission Characteristics in Landfill Sites in Beijing	CUI Tong, LI Jin-xiang, YANG Yan-yan, <i>et al.</i> (4110)
Inventory and Characteristics of Anthropogenic Ammonia Emission in Xi'an	SU Hang, YAN Dong-jie, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (4117)
Pollution Characteristics of Non-methane Hydrocarbons During Winter and Summer in Foshan City	ZHOU Xue-ming, XIANG Ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (4124)
Water-soluble Inorganic Ions in the Road Ambient Atmospheric Particles of Tianjin	ZHAO Meng-xue, WU Lin, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4133)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Daiyun Mountain National Nature Reserve	YUAN Lei, LI Wen-zhou, CHEN Wen-wei, <i>et al.</i> (4142)
Microbial Activity in Bioaerosols in Winter at the Coastal Region of Qingdao	MENG Xiang-bin, LI Meng-zhe, LI Hong-tao, <i>et al.</i> (4147)
Molecular and Carbon Isotopic Compositions of <i>n</i> -Alkanoic Acids in Smoke from Maize Straw Combustion	LIU Gang, SUN Li-na, XU Hui, <i>et al.</i> (4156)
Gas Transfer Velocity of CH ₄ at Extremely Low Wind Speeds	ZHANG Cheng, LÜ Xin-biao, LONG Li, <i>et al.</i> (4162)
Spectral Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake from Inland of Three Gorges Reservoir Areas: In the View of Riparian Ecosystem Analysis	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (4168)
Characteristics and Pollution Source Analysis of Nutrients in Tributary Outlets of Xitaoxi Watershed	CHEN Shi-wen, YUAN Xu-yin, JIN Jing, <i>et al.</i> (4179)
Analysis of Driving Factors on the Nitrogen Decrease in the Early Stage of the Thermal Stratification in Main Area of Zhoucun Reservoir	ZHANG Chun-hua, HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, <i>et al.</i> (4187)
Characteristics of Organic Phosphorus Fractions in the Sediments of the Black Water Aggregation in Lake Taihu	DONG Dan-ping, ZHANG Ting-xi, ZHANG Ding-yu, <i>et al.</i> (4194)
Impacts of Multiple Disturbance on Migration and Transformation of Endogenous Phosphorus in Lake	CAI Shun-zhi, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> (4203)
Change of Soil Nitrogen Leaching with Summer Maize Growing Periods Under Plastic Film Mulched Cultivation in Danjiangkou Reservoir Area, China	WANG Wei, YU Xing-xiu, HAN Qiang, <i>et al.</i> (4212)
Nutrients Recovery on the Growth of Nitrogen and Phosphorus Starved <i>Microcystis aeruginosa</i>	YUE Dong-mei, LI Jie, XIAO Lin (4220)
Inactivation Efficiency and Mechanism of Three Dominant Fungal Spores in Drinking Groundwater by Chlorine	WEN Gang, ZHU Hong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (4228)
Effect of Water Treatment Process on the Bacterial Multidrug Resistance in Drinking Water	MA Xiao-lin, LU Yang, WANG Yu, <i>et al.</i> (4235)
Characteristics of Disinfection By-products and Genotoxicity During Drinking Water Disinfection with Potassium Monopersulfate Compound Powder	AO Xiu-wei, LI Hao-jie, LIU Wen-jun, <i>et al.</i> (4241)
Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate with Three-dimensional Ordered Mesoporous Co ₃ O ₄ for the Degradation of Rhodamine B	FENG Shan-fang, DENG Si-ping, DU Jia-wen, <i>et al.</i> (4247)
Enhanced Mitigation of Membrane Fouling by Regulations on Floc Morphology in Electrocoagulation	ZHAO Kai, YANG Chun-feng, SUN Jing-qiu, <i>et al.</i> (4255)
Effect of Initial pH on Nitrogen Removal Performance and N ₂ O Emission of a Sequencing Batch CANON Reactor	FU Kun-ming, WANG Hui-fang, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (4261)
Operational Characteristics of the Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal and Removal of Phthalate Esters by Three-dimensional Biofilm-electrode Coupled with Iron/Sulfur Reactor	ZHANG Ya, HAO Rui-xia, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> (4268)
Phosphorus Removal Mechanism of Sulfur/Sponge Iron Composite Fillers Based on Denitrification	FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, LI Meng, <i>et al.</i> (4275)
Optimization of Denitrifying Phosphorus Removal Performance Based on ABR-MBR Combined Process	CHENG Chao-yang, ZHAO Shi-hui, LÜ Liang, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Moderate and Room Temperature on Nitrogen Removal in PN-ANAMMOX Process	YUAN Yan, ZHU Liang (4289)
Influence of Biological Activated Carbon on Simultaneous Nitrification and Denitrification in Inflow with Different C/N Ratios	CUI Yan-ni, QIU Xin, ZHANG Qing-rong, <i>et al.</i> (4296)
Biotransformation of Nitrate to Nitrogen Gas Driven by ANAMMOX Microbes via Zero-valent Iron Under Anaerobic Conditions	ZHOU Jian, WANYAN De-qing, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4302)
A Comparative Study on Performance of an Intermittent Aeration SBR and a Traditional SBR for Treatment of Digested Piggery Wastewater	DONG Bao-gang, SONG Xiao-yan, LIU Rui, <i>et al.</i> (4309)
Biological Pre-treatment of Surplus Sludge Using the Protease-secreting Bacteria	HE Pin-jing, WANG Ying, HU Jie, <i>et al.</i> (4317)
Transfer and Fate of Polybrominated Diphenyl Ethers in an Electrical Equipment Dismantling Area Using a Multimedia Fugacity Model	XUE Nan-dong, CHEN Xuan-yu, YANG Bing, <i>et al.</i> (4326)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Media in Nanning City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng (4333)
PBDEs Levels in House Dust and Human Exposure to PBDEs via Dust Ingestion in Hangzhou	JIN Man-tong, TENG Dan-dan, ZHENG Yan-xia, <i>et al.</i> (4341)
Evaluating Biochar-Water Sorption Coefficients of Pharmaceutically Active Compounds by Using a Linear Free Energy Relationship	WANG Jia-yi, BI Er-ping (4349)
Characteristics of Bacterial Communities in Surface-flow Constructed Wetlands	WEI Jia-ming, CUI Li-juan, LI Wei, <i>et al.</i> (4357)
Community Structure and Activity Analysis of the Nitrifiers in Raw Sewage of Wastewater Treatment Plants	YU Li-fang, DU Qian-qian, FU Xue-tao, <i>et al.</i> (4366)
Effects of Fertilization on Soil Microbial Abundance and Community Structure at DNA and cDNA Levels in Paddy Soils	WANG Cong, WU Ne, HOU Hai-jun, <i>et al.</i> (4372)
Effects of Bisphenol A on Characteristics of Paddy Soil Microbial Community Under Different Cultural Conditions	LIU Chang, HUANG Ya-dan, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (4380)
Identification of a Facultative Bacterium Strain with the Ability to Methylate Mercury Under Both Aerobic and Anaerobic Conditions	TAO Lan-lan, XIANG Yu-ping, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4389)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Vegetable Soils in Beijing	ZHANG Lan-he, WANG Jia-jia, HA Xue-jiao, <i>et al.</i> (4395)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Sika Deer Farm	HUANG Fu-yi, AN Xin-li, CHEN Qing-lin, <i>et al.</i> (4402)
Comparison of Toxic Effect of Siliceous Mineral Dusts on Lung Epithelial A549 Cells	HUO Ting-ting, DONG Fa-qin, DENG Jian-jun, <i>et al.</i> (4410)
Effect of Adding Compound Adsorbent on Phenanthrene and Cr(VI) Absorption by Lou Soil	LI Wen-bin, MENG Zhao-fu, WU Qiong, <i>et al.</i> (4419)
Effect of Biochar on Adsorption Behavior of Nonylphenol onto Loess Soil in Northwest China	ZHANG Zhen-guo, JIANG Yu-feng, MU Zhong-feng, <i>et al.</i> (4428)
Soil Respiration in Response to Different Ridge/Furrow Ratios and Its Relationship with Soil Moisture and Temperature Under Ridge-Furrow Planting Patterns	WANG Chang-jiang, SHI Cheng-xiao, FENG Fan, <i>et al.</i> (4437)
Effects of Straw in Combination with Reducing Fertilization Rate on Soil Nutrients and Enzyme Activity in the Paddy-Vegetable Rotation Soils	HUANG Rong, GAO Ming, WAN Yi-lin, <i>et al.</i> (4446)

《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11月15日 第37卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 11 Nov. 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