

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第3期

Vol.36 No.3

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

重庆市 PM_{2.5} 浓度空间分异模拟及影响因子 吴健生, 廖星, 彭建, 黄秀兰 (759)

2012 ~ 2013 年间北京市 PM_{2.5} 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 陈圆圆, 周健楠, 梁云平 (768)

南京地区大气 PM_{1.1} 中 OC、EC 特征及来源解析 姜文娟, 郭照冰, 刘凤玲, 芮茂凌, 石磊, 曾钢, 郭子研 (774)

太原市大气 PM_{2.5} 中碳质组成及变化特征 张桂香, 闫雨龙, 郭利利, 何秋生, 陈来国 (780)

朔州市市区 PM_{2.5} 中元素碳、有机碳的分布特征 刘凤娟, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 刘效峰, 李丽娟, 刘欣 (787)

中国 2013 年 1 月 PM_{2.5} 重污染过程卫星反演研究 薛文博, 武卫玲, 付飞, 王金南, 韩宝平, 雷宇 (794)

高空偏北风背景下北京地区高污染形成的环境气象机制研究 廖晓农, 孙兆彬, 唐宜西, 蒲维维, 李梓铭, 卢冰 (801)

重庆缙云山降水中不同形态汞的含量及其沉降量 覃蔡清, 王永敏, 彭玉龙, 王定勇 (809)

海南五指山大气气态总汞含量变化特征 雷育涛, 刘明, 陈来国, 谢东海, 林道征, 赵明江, 张毅强, 孙家仁 (817)

树叶烟尘中的有机碳和元素碳 陈惠雨, 刘刚, 徐慧, 李久海, 吴丹 (824)

介质阻挡放电对氯苯的降解特性及其产物分析 姜理英, 曹书岭, 朱润晔, 陈建孟, 苏飞 (831)

长江口及浙江近岸海域表层沉积物中多环芳烃分布、来源与风险评价 母清林, 方杰, 邵君波, 张庆红, 王晓华, 黄备 (839)

河流沉积物对典型 PPCPs 的吸附特性及其影响因素 王凯, 李侃竹, 周亦圆, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (847)

岩溶地下河表层沉积物多环芳烃的污染及生态风险研究 蓝家程, 孙玉川, 师阳, 梁作兵 (855)

岩溶地下河系统多介质中多环芳烃污染特征及来源解析 卢丽, 王喆, 裴建国 (862)

两江交汇处水体溶解性有机质的吸收和荧光光谱特征: 以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江为例 闫金龙, 江韬, 高洁, 魏世强, 卢松, 刘江 (869)

三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外-可见及荧光特征 王齐磊, 江韬, 赵铮, 木志坚, 魏世强, 闫金龙, 梁俭 (879)

夏、冬季降水中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析 梁俭, 江韬, 魏世强, 卢松, 闫金龙, 王齐磊, 高洁 (888)

南水北调丹江口水库原水有机物分子组成规律及其强化混凝处理的效能对比 程拓, 徐斌, 朱贺振, 夏圣骥, 楚文海, 胡广新 (898)

夏季大辽河口区水体反硝化及其影响因素 杨丽标, 雷坤, 孟伟 (905)

太湖入湖河流溶解性有机碳来源及碳水化合物生物可利用性 叶琳琳, 吴晓东, 孔繁翔, 刘波, 闫德智 (914)

汉丰湖夏季浮游植物群落与环境因子的典范对应分析 王宇飞, 赵秀兰, 何丙辉, 黄琪 (922)

三峡蓄水期间汉丰湖消落区营养状态时间变化 黄祺, 何丙辉, 赵秀兰, 王宇飞 (928)

太湖水华期营养盐空间分异特征与赋存量估算 金颖薇, 朱广伟, 许海, 朱梦圆 (936)

贝江浮游藻类群落特征及富营养化风险分析 苟婷, 马千里, 许振成, 王丽, 李杰, 赵学敏 (946)

物理和摇蚊幼虫组合扰动对内源磷再生和形态转化的协同作用 史晓丹, 李大鹏, 王忍, 黄勇 (955)

磷限制下光照和温度对水华鱼腥藻生长动力学的影响 殷志坤, 李哲, 王胜, 郭劲松, 肖艳, 刘静, 张萍 (963)

矿物基多孔颗粒材料净化石英纯化废水研究 王恩文, 雷绍民, 张世春, 黄腾 (969)

PAA 改性纳米铁强化还原降解水中亚甲基蓝 和婧, 王向宇, 王培, 刘坤乾 (980)

微球负载双核锰配合物作为新型非均相 CWPO 催化剂对活性蓝 P-3R 的脱色应用 宋敏, 张琳萍, 钟毅, 徐红, 毛志平 (989)

生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究 汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 施瑛, 郑冠宇, 周立祥 (995)

污泥厌氧产酸发酵液作碳源强化污水脱氮除磷中试研究 罗哲, 周光杰, 刘宏波, 聂新宇, 陈宇, 翟丽琴, 刘和 (1000)

高含固污泥水热预处理中碳、氮、磷、硫转化规律 卓杨, 韩芸, 程瑶, 彭党聪, 李玉友 (1006)

MBR 与 SMBR 脱氮除磷特性及膜污染控制 郭小马, 赵焱, 王开演, 赵阳国 (1013)

基质 COD 浓度对单室微生物电解池产甲烷的影响 滕文凯, 刘广立, 骆海萍, 张仁铎, 符诗雨 (1021)

天然沸石中离子交换平衡的离子特异性研究 何云华, 李航, 刘新敏, 熊海灵 (1027)

开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价 李一蒙, 马建华, 刘德新, 孙艳丽, 陈彦芳 (1037)

不同种植模式对土壤团聚体及有机碳组分的影响 邱晓蕾, 宗良纲, 刘一凡, 杜霞飞, 罗敏, 汪润池 (1045)

种植花椒对喀斯特石漠化地区土壤有机碳矿化及活性有机碳的影响 张文娟, 廖洪凯, 龙健, 李娟, 刘云飞 (1053)

江西铜矿及冶炼厂周边土壤和农作物稀土元素含量与评价 金姝兰, 黄益宗, 王斐, 徐峰, 王小玲, 高柱, 胡莹, 乔敏, 李季, 向猛 (1060)

镉与 S-异丙甲草胺对斜生栅藻的联合毒性作用 章小强, 胡晓娜, 陈彩东, 刘惠君 (1069)

高寒灌丛退化演替过程对生态系统呼吸温度敏感性的影响 李东, 罗旭鹏, 曹广民, 吴琴, 胡启武, 卓玛措, 李惠梅 (1075)

黄土高原纸坊沟流域不同植物叶片及枯落物的生态化学计量学特征研究 李鑫, 曾全超, 安韶山, 董扬红, 李娅芸 (1084)

单斜相纳米氧化钴基低温 SCR 催化剂脱硝机制研究 叶飞, 刘荣, 管昊, 贡湘君, 季凌晨 (1092)

不同有机物料中的磷形态特征研究 邓佳, 胡梦坤, 赵秀兰, 倪九派, 谢德体 (1098)

北京电动出租车与燃油出租车生命周期环境影响比较研究 施晓清, 孙赵鑫, 李笑诺, 李金香, 杨建新 (1105)

燃煤电厂排放细颗粒物的水溶性无机离子特征综述 段雷, 马子轸, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥 (1117)

菌根真菌金属耐性机制研究进展 陈保冬, 孙玉青, 张莘, 伍松林 (1123)

亚硝酸盐型甲烷厌氧氧化微生物特性研究进展 沈李东 (1133)

《环境科学》征订启事 (830) 《环境科学》征稿简则 (846) 信息 (838, 861, 913, 935)

介质阻挡放电对氯苯的降解特性及其产物分析

姜理英, 曹书岭, 朱润晔, 陈建孟, 苏飞

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032)

摘要: 鉴于生物法对难生物降解性、低水溶性的 VOCs 去除效果不佳, 因此开发高效的前处理技术来提高生物法的净化能力已成为新的热点. 本实验以生物可降解性差的氯苯为目标污染物, 以介质阻挡放电低温等离子体 (DBD) 为生物法的前处理技术, 通过调节 DBD 反应器的工艺参数, 研究其对氯苯的降解效果, 考察了进气浓度、停留时间、湿度、峰值电压等因素对去除率的影响, 并对尾气进行初步分析. 结果表明, DBD 能有效去除氯苯废气, 氯苯去除率随峰值电压的升高而增大; 当电压 ≥ 12 kV 时, 停留时间对氯苯的降解影响较小; 65% ~ 75% 为氯苯降解的最佳湿度范围. 通过产物分析, 发现产物的种类和浓度随着放电电压的升高而增多, 主要是以有机酸类和氯代烃为主. 产物的水溶性较好; 可生化性随着电压升高而增强; 随电压升高, 小球藻受到的生长抑制作用越来越小, 当电压达到 20 kV 时, 反而有促进作用. 降解过程中产生的 O_3 量随着电压的升高而增多, 并且在同一电压下臭氧产生量随着湿度的增大而增多.

关键词: 介质阻挡放电; 氯苯; 降解特性; 产物分析

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)03-0831-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2015.03.011

Analysis of Characteristics and Products of Chlorobenzene Degradation with Dielectric Barrier Discharge

JIANG Li-ying, CAO Shu-ling, ZHU Run-ye, CHEN Jian-meng, SU Fei

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: For non-biodegradable volatile organic compounds (VOCs) with low water solubility, the tradition biological method can not achieve a satisfactory removal efficiency, so development of high efficiency pre-treatment technology is a hot issue of research. In this experiment, using poor biodegradable chlorobenzene as the target pollutant and dielectric barrier discharge (DBD) non-thermal plasma as the pretreatment technology for biotrickling filter (BTF), the effect of DBD on the degradation of chlorobenzene was studied by adjusting the technical parameters of DBD. The effects of the inlet concentration, residence time, humidity and peak voltage on decomposition efficiency were investigated and the decomposition products of chlorobenzene were analyzed. Experimental results showed that DBD could effectively remove waste gaseous chlorobenzene, the removal rate of chlorobenzene increased with the increasing peak voltage. When the peak voltage was ≥ 12 kV, less effect of residence time on the degradation of chlorobenzene was found. The optimal humidity range of degradation chlorobenzene was 65% - 75%. Through the analysis of degradation products, the species and concentrations of degradation products increased with the increase of discharge voltage. The products were mainly consisted of organic acids and chlorinated hydrocarbons. The water solubility of degradation products was preferable. Furthermore, with the increase of discharge voltage, the biodegradability of degradation products became higher and higher and the biological toxicity was reduced. It had a promoting effect on the degradation of chlorobenzene when the voltage reached 20 kV. Meanwhile, the O_3 concentration increased with the increasing discharge voltage and also enhanced with the rising humidity under the same voltage.

Key words: dielectric barrier discharge; chlorobenzene; characteristics of degradation; product analysis

随着我国的化工、石油等产业的快速发展, 它们向大气中排放多种挥发性有机污染物 (VOCs), VOCs 是仅次于颗粒污染物的又一大类污染物. 氯苯作为一种工业溶剂、氧化/还原剂以及一些化工、农药和燃料的中间体, 是一类污染面积广、毒性较大、难以生物降解的化合物. 因此被许多国家列为优先污染物或者“黑名单”中^[1]. 氯苯常规的处理方法主要有: 物理吸收、化学催化和生物降解^[2-4]. 由于氯苯有较强的稳定性, 不容易发生化学反应. 因此简单工艺在去除率、费用和二次污染方面都会有不足, 急需有新型的技术出现.

对于各种浓度 VOCs 气体, 生物技术由于工艺

简单、操作方便、运行费用低和二次污染低等优点而广泛受到应用^[5-8]. 但是生物技术在实际应用中存在一定的局限性: 对难生物降解的物质处理效果差、生物降解速率有限、占地面积大等问题. 为了弥补生物技术的这些局限性, 人们开始研究一些预处理方法如光氧化和臭氧氧化, 并且和生物技术联用来处理水中 VOCs. 研究发现, 预处理能够显著地

收稿日期: 2014-08-04; 修订日期: 2014-10-31

基金项目: 浙江省科技厅国际科技合作专项项目 (2013C24003); 浙江省自然科学基金项目 (LY14E080009); 国际科技合作项目 (2011DFA92660)

作者简介: 姜理英 (1977 ~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境生物技术, E-mail: jiangly@zjut.edu.cn

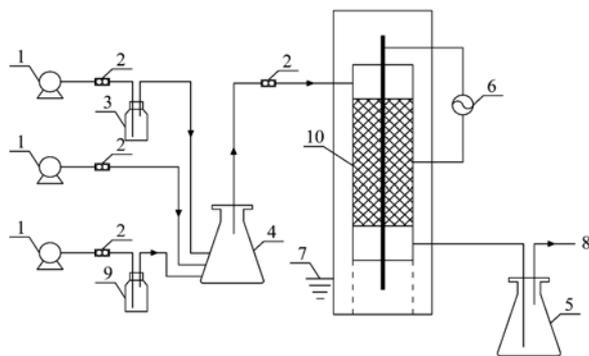
提高 VOCs 的去除性能^[9~12]. 文献[13~15]提出采用光氧化法预处理难溶难生物降解的 VOCs, 提高其水溶性和可生物降解性, 为后续生物法高效净化提供可能. 但是 UV 光氧化往往需要较长的一段时间 (>1 000s) 才能彻底降解 VOCs, 并且随着污染物浓度的增加降解效果会明显降低^[16]. 而近几年发展起来的低温等离子体技术 (non-thermal plasmas, NTP) 处理 VOCs, 有其独特的优点: 可在常温常压下操作; 有机化合物最终产物为 CO₂、CO、H₂O 和氯化物 (若有机物是氯代物); 运行管理方便、占地面积小; 对 VOCs 的去除率高等^[17,18]. 竹涛等^[19]采用非平衡等离子体降解甲苯气体, 结果显示: 甲苯去除率随着电场强度增大而增大, 最高可达到 95%. Aerts 等^[20]利用等离子体研究乙烯气体的去除, 表明乙烯的去除率和 CO、CO₂ 选择性受到湿度影响较大. 介质阻挡放电 (dielectric barrier discharge, DBD) 是低温等离子体的放电形式之一. Kim 等^[21]提出用介质阻挡放电与生物滴滤塔 (biotrickling filter, BTF) 耦合去处理 VOCs 气体, 取得显著的成果. 两者的耦合不仅提高对污染物的去除效果, 而且避免单一技术的不足, 减少二次污染物的产生, 是一种很有前景的污染物处理技术.

本实验主要是针对 DBD 对氯苯处理的工艺情况以及降解产物的分析, 以期 DBD 和 BTF 的耦合提供理论指导.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验所用 DBD 装置由浙江大学生产制造, 放电管由石英玻璃制成, 外径为 1.76 cm, 内径为 1.60 cm, 长为 39.94 cm, 有效体积为 90 cm³. 实验装置主要是由配气系统和介质阻挡放电系统两部分组成. 配气系统由三路气路组成, 一路是由气泵连接着含有氯苯液体的 3 号吹脱瓶, 带着挥发出来的氯苯气体进入 4 号混合瓶; 一路是由气泵连接着装有水的 9 号吹脱瓶, 带着水蒸气气体进入 4 号混合瓶; 最后一路是气泵带着空气直接至混合瓶. 三路气路是由转子流量计控制氯苯的浓度和气体的湿度. 气体从混合瓶中出来直接通入到 DBD 上面的进口中, 通过调节 DBD 的放电电压和放电频率, 气体在不同条件下反应, 再由 DBD 下面的出口出来, 尾气进入尾气吸收瓶中, 进行后续测定. 工艺流程如图 1.



1. 气泵; 2. 转子流量计; 3. 氯苯; 4. 混合瓶;
5. 尾气吸收瓶; 6. 交流电; 7. 地线;
8. 尾气检测; 9. 水; 10. 介质阻挡放电等离子体

图 1 介质阻挡放电工艺流程示意

Fig. 1 Schematic of DBD

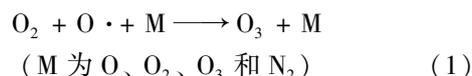
1.2 分析方法

1.2.1 氯苯分析方法

采用 Agilent 6890 分析氯苯废气浓度, 色谱柱为 HP-Innowax 毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 0.5 μm). 进样口温度、检测器 (FID) 温度和柱温分别为 200、180、100℃. 柱流量为 2.0 mL·min⁻¹, 气体进样量为 800 μL. 载气为高纯氮气, 气体总流量为 33.4 mL·min⁻¹, 分流比为 30:1. 氢气流量和空气流量分别为 40 mL·min⁻¹ 和 450 mL·min⁻¹.

1.2.2 臭氧测定

臭氧是低温等离子体在放电过程产生的重要产物之一, 它的产生机制是: 氧气分子电离成 O·, 再与氧气分子在第 3 种气体物质下生成 O₃, 反应式如下^[22]:



臭氧浓度的测定是采用碘量法测定, 将反应器内气体通入碘化钾吸收瓶中, 采用湿式气体流量计计量, 停止取样后加入稀硫酸酸化, 以淀粉溶液作为指示剂, 用硫代硫酸钠标准液滴定测量, 根据硫代硫酸钠标准液的消耗量计算臭氧浓度, 反应式如下^[23]:



1.2.3 产物分析

产物衍生法分析: 以乙酸乙酯为尾气吸收液, 吸收 30 min 的尾气, 取一定量转移到液相小瓶中, 在高纯氮气流下吹脱至干, 加入 50 μL 吡啶和 100 μL 的 N-甲基-N-(三甲基硅烷) 三氟乙酰胺 (BSTFA), 在 70℃ 水浴下衍生 1 h. 衍生产物采用 GC/MS

(Agilent 6890N)分析,色谱柱为 HP-5 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),以 He 为载气,恒流流速为 1.0 mL·min⁻¹. 进样口温度 180℃,程序升温:60℃ 保留 5 min,以 5℃·min⁻¹升到 250℃,保持 5 min. 不分流方式进样,进样体积为 2.0 μL. 离子源温度 220℃,电离方式为 EI,电子轰击能量为 70 eV,溶剂延迟时间为 5 min,以全扫描模式定性以及选择离子检测模式定量.

1.2.4 尾气可生化性分析

可生化性以 BOD₅/COD 的比值作为判定依据^[24].

1.2.5 尾气的生物毒性

用小球藻为生长情况判定依据,以磷酸缓冲液 (pH 为 7.2)为吸收液,吸收 30 min 的尾气,加入相同体积的小球藻溶液,放入人工培养箱 (light: dark = 12:12)中,每 12 h 在 660 nm 测定其吸光度,以磷酸缓冲液为对照组.

1.2.6 其他参数测定

产物的水溶性:以磷酸缓冲液 (pH 为 7.2)为吸收液,吸收 10 min 的尾气,用日本岛津 TOCVCPH 分析仪测定产物的总有机碳. 用泰克 (Tektronix) 的 DPO3012 型示波器、P6015A 型电压探头和 TCP0030 型电流探头测定放电电压和电流. 在反应器进气口处用德国德图温湿度计 (Testo 625) 直接测定进气口的湿度.

2 结果与讨论

2.1 不同工艺参数对氯苯去除率的影响

2.1.1 进气浓度

实验设置氯苯气体在 DBD 装置中的停留时间为 10 s,湿度为 65% ~ 75% 下,考察氯苯进气浓度对去除率的影响,结果如图 2.

由图 2 可知,对于相同浓度的氯苯气体,其去除率是随着电压的升高而增大的. 浓度为 500 mg·m⁻³ 情况下,当峰值电压为 20 kV 时,氯苯去除率为 96%,相对于 8 kV 的 40%,去除率提高了 56%. 当进气浓度为 1 000 mg·m⁻³、2 000 mg·m⁻³ 时,氯苯去除率分别提高了 60.3%、70%. 其提高的原因可以根据等离子体降解污染物的机制解释:介质阻挡放电等离子体在放电过程中,会产生大量的粒子、自由基、电子、原子、激发态分子等活性物质,这些活性物质与氯苯发生碰撞,发生一系列的化学反应,使其得到降解. 当增加峰值电压的数值,一方面放电过程中产生的高能电子的能量大,能够

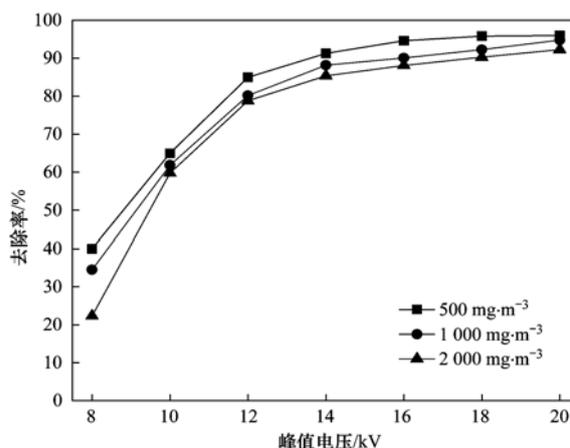


图 2 不同峰值电压下进气浓度对氯苯降解的影响

Fig. 2 Effect of inlet concentration on the removal efficiency of chlorobenzene under different peak voltage

打破氯苯分子内的化学键 (主要是 C—C、C—H 和 C—Cl), 让其容易发生反应; 另一方面, 峰值电压升高, 单位时间内产生的高能活性物质的数量增大, 进而提高活性物质与氯苯分子的碰撞概率, 使氯苯内的化学键断裂的几率增大, 提高了处理效率. 杜长明^[25]利用滑动弧等离子体处理甲苯的实验中, 发现峰值电压为 7 kV 时, 甲苯的去除量为 78%, 而升高到 10 kV 时, 甲苯的去除量提高到 90%. 竹涛等^[26]利用等离子体技术结合纳米协同处理甲苯, 实验结果表明: 无论初始浓度和气体流速怎么变化, 甲苯的去除率都随着峰值电压的升高而增大.

2.1.2 停留时间

对于同一个反应器, 停留时间主要是由混合气体的流速决定的. 从理论上而言, 停留时间越长, 放电产生的高能活性物质与污染物发生反应的几率就会增大, 进而去除率就会越高. 本实验将停留时间分别设置为 5 s 和 10 s, 氯苯的进气浓度为 500 mg·m⁻³, 混合废气的湿度在 65% ~ 75% 下, 研究介质阻挡放电对氯苯的去除效果, 结果如图 3.

从图 3 中可以看出, 氯苯在两个停留时间下, 其去除率都随着电压的增大而增加. 电压从 8 kV 升到 14 kV 时, 5 s 和 10 s 的去除率分别从 13.4% 增加到 91.3% 和从 40% 增加到 91.3%; 但 10 s 的去除率都要大于 5 s 的去除率, 尤其是在电压为 8 kV 时差距最大, 值为 26.6%. 可能的原因有二: 一是峰值电压低, 反应器内的能量较低, 无法打断氯苯的化学键, 停留时间长的反应更充分, 去除率则提高; 二是在放电过程中, 会产生 O₃、HO· 等强氧化性物质, 与氯苯气体的碰撞几率随着停留时间的增加而增大, 进而表现为去除率的提高. 当电压达到 14 kV

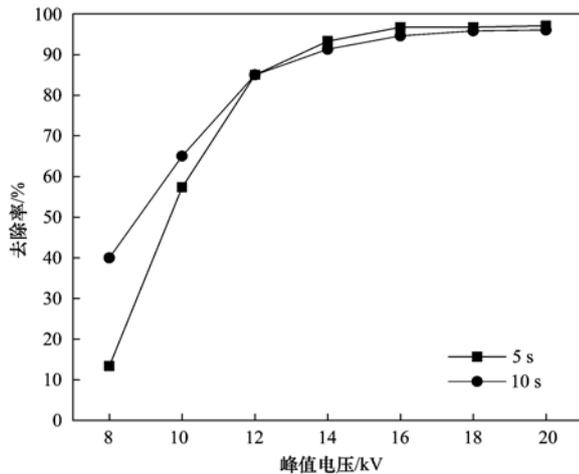


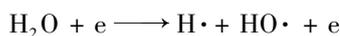
图3 停留时间对氯苯降解的影响

Fig. 3 Effect of residence time on the removal efficiency of chlorobenzene

时,氯苯去除率都达到90%以上,之后两者的去除率变化不大,基本稳定.这与竹涛等^[19]的研究结果一致,他们利用等离子体降解甲苯气体时发现,当电场强度 $< 13 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时甲苯降解率随着气体流速的增大而减小.

2.1.3 湿度

由于水蒸气在DBD装置中会电离成 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$, $\text{HO}\cdot$ 化学性质非常活泼,会与氯苯发生反应.因此水蒸气的含量对于氯苯的降解有影响.反应式如下^[27]:



实验设置常温下3个不同湿度:35%~45%、65%~75%和90%以上,氯苯的初始浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,停留时间为10 s,氯苯的去除效果如图4所示.

从图4可以得出:在放电电压一定时,混气的湿度由35%~45%升高到65%~75%,最后到90%以上过程中,氯苯的去除率先是增大随后又降低,但90%以上的去除率大于35%~45%的去除率.原因可能是:当湿度降低时,产生的 $\text{HO}\cdot$ 的量较少,会完全参与反应,随着湿度的增加,产生和参与反应的 $\text{HO}\cdot$ 的量增多,去除率相应提高;当 $\text{HO}\cdot$ 达到一定量后,去除率不会提高,继续提高湿度,产生的过多 $\text{HO}\cdot$ 相互之间或与其他自由基会发生反应,进而降低去除率.当电压从8 kV升到14 kV,3个湿度变化量依次是78.5%、51.3%和53%,说明湿度较低时,电压对氯苯的去除率影响较大,反之较小;11

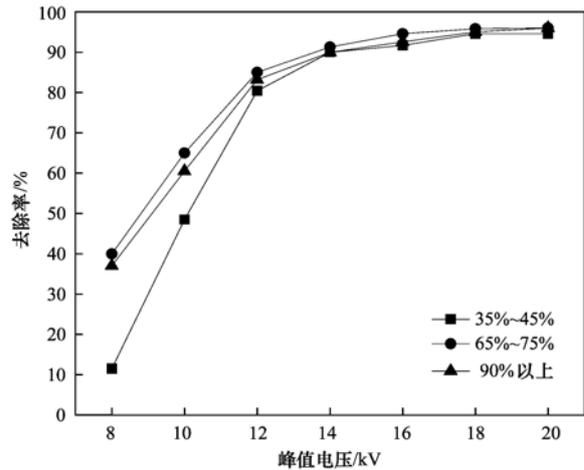


图4 不同峰值电压下湿度对氯苯降解的影响

Fig. 4 Effect of humidity on the removal efficiency of chlorobenzene under different peak voltages

kV之后,湿度对氯苯的影响效果较低. Guo等^[28]研究湿度对介质阻挡放电降解甲苯的影响表明,当气流中含有0.2%的水时,甲苯的去除效率最高,因为水的存在提高了 CO_2 的选择性.孙保民等^[29]采用介质阻挡放电脱硫脱硝过程中,发现烟气的湿度对于脱硝的影响比脱硝的要大,脱硫和脱硝的最佳湿度分别为0%和30%.基于上述实验表明:氯苯在介质阻挡放电等离子体中的最佳降解效果的湿度范围是65%~75%,增加或减少湿度都会降低氯苯的去除率.

2.2 产物分析

2.2.1 臭氧的定量分析

由于臭氧的存在,可能会对后期生物系统中的微生物生长有影响.姚远等^[30]分析紫外光解产生的臭氧浓度在 $0.06 \sim 0.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对生物滴滤塔去除氯苯有促进作用.本实验的条件是:氯苯的进气浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,混合废气的湿度在35%~45%、65%~75%和90%,停留时间为5 s和10 s,采用碘量法测定数据如图5.

从图5中可以看出:停留时间不同对臭氧的产生量存在差异.图5(a)中,3个湿度下,臭氧产生量先随着电压升高而增大,当电压为14 kV,臭氧产生量为最大,分别为 1.35 、 1.1 、 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,继续升高电压 O_3 产生量反而减少.当电压一定时,湿度为90%以上产生的臭氧量最多(10 kV除外),可能的原因是:湿度达到90%以上,在介质阻挡放电过程中,会电离成许多 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{O}\cdot$,而这些物质不可能完全与污染物反应,加上空气中存在着 O_2 ,更容易生成 O_3 .图5(b)中,同一湿度下,臭氧产生量都随着

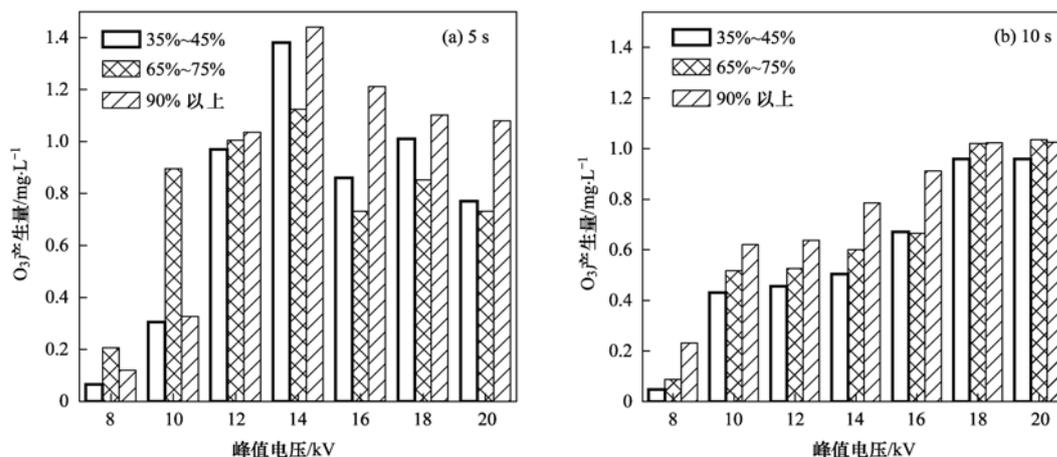


图5 臭氧产生量

Fig. 5 Production of O₃

电压的升高而升高,这与竹涛等^[19]所测得的结果相似,臭氧产生浓度随着电场强度的提高而上升. 当电压为 18 kV 和 20 kV 时,两者产生量几乎相等;在同一电压下,臭氧产生量随着湿度的增大而增大.

2.2.2 降解产物的分析

为了进一步分析探讨介质阻挡放电降解氯苯的产物,实验利用气质衍生化方法联用技术对放电尾气进行分析. 同时,由于在放电电解过程中形成不完全氧化产物,实验过程中发现反应器内壁出现黄褐色的物质,但是未能测定其成分组成. 当进气浓度为 $500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,停留时间为 10 s,湿度在 65% ~ 75% 下,分别选取了 8、14 和 20 kV 电压下的尾气进行吸收,通过气质衍生化方法,研究放电过程中可能产生的物质. 从表 1 中可以看出,在 3 个电压下,得到氯苯的放电产物种类和浓度都有很大的差距. 在 8 kV 时产物种类较少,浓度也较少;在 14 kV 时,产物中出现新的物质,且某些物质浓度增大;在 20 kV 时,产物种类略有增加. 具体各电压下的可能产物,见表 1.

表 1 不同电压下降解产物

Table 1 Degradation products under different voltages

电压/kV	可能的产物
8	1,2-苯二羧酸; 1,3-苯二羧酸; 1,4-苯二羧酸; 2,4-二氯苯酚
14	一氯己酸; 己二酸; 丁二酸; 十二烷烃到二十烷烃; 十二烷烃酸到二十烷烃酸等
20	丙酸; 一氯丙酸; 氯乙烷; 乙二酮; 甲基-环己烷等

表 1 中高电压的产物包含低电压的产物. 8 kV 电压下,由于放电能量不高,未能断裂苯环的大 π 键,只是苯环中 C—H 键(键能 $424.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 即

每个分子 4.4 eV) 和 C—Cl 键(键能 $406.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 即每个分子 4.20 eV) 断裂,而 C=C 键(键能 $801.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 即每个分子 8.4 eV) 不容易断裂,生成苯的自由基,再与气流中电离生成的 $\cdot\text{COOH}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$ 自由基取代,生成新物质^[24,31]. 随着电压的升高,放电能量逐渐增大,开始能断裂苯环的大 π 键以及烷烃中的 C—H 键和 C—Cl 键,生成各种自由基,这些自由基相互反应或者与其他自由基反应,生成新物质,使体系中的物质不断增加.

2.2.3 产物的水溶性

产物的水溶性的高低有助于判断产物溶于水的情况,微生物比较容易利用溶于水的产物,用于自身的新陈代谢. 氯苯的进气浓度为 $500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,停留时间为 10 s,相对湿度在 65% ~ 75% 下,通过采集气体,在 TOCVCPH 中测定吸收液的总有机碳(TOC),结果如图 6 所示.

从图 6 中可以看出,产物的 TOC 值也是随着电压的升高而增大,当电压为 8 kV 和 10 kV 时,TOC 值较小,这和氯苯的去除率较低、产物种类较少有关系;随着电压的逐渐升高,去除率逐渐提高,产物种类变多,对应的产物的 TOC 值也会升高,升到 16 kV 时,达到最大值 $6.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,之后保持稳定. 这说明:介质阻挡放电对氯苯的降解产物的水溶性较好,可以溶于水中,进而被微生物吸收进入到微生物体内.

2.2.4 产物的可生化性

产物的可生化性以 BOD_5/COD (即 B/C) 为最有效的评价指标^[32]. 通常以 BOD_5/COD 为 0.3 作为评价临界点^[33];当比值大于 0.3 为可生化,大于

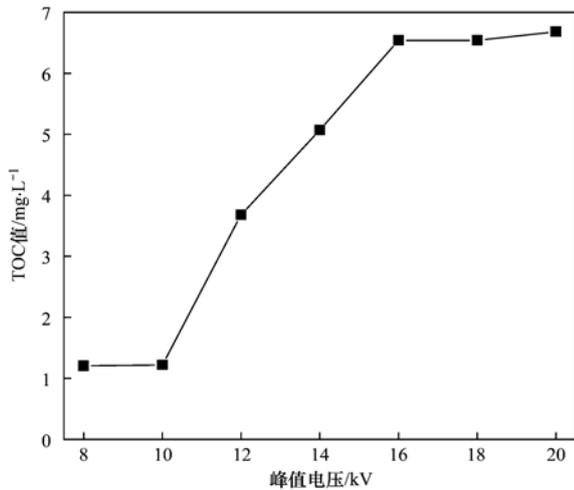


图 6 产物的水溶性

Fig. 6 Water solubility of the product

0.4 为易生化, 小于 0.3 为难生化. 在进气浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 停留时间为 10 s, 湿度在 65% ~ 75% 下, 通过采集气体, 测量 BOD_5 和 COD 值, 两者的比值如图 7.

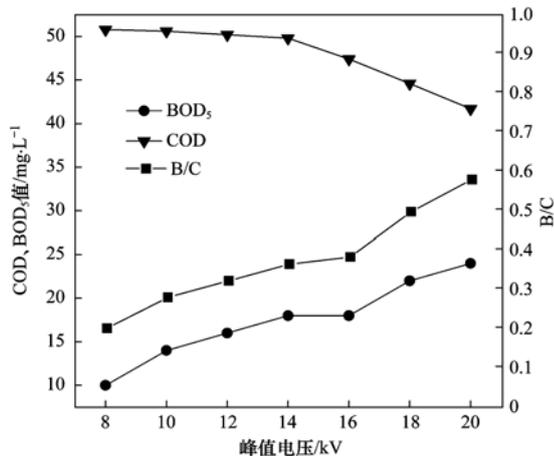


图 7 产物的 B/C

Fig. 7 B/C of the product

图 7 中显示 BOD_5 随着放电电压的升高而升高, 但是 COD 反而出现降低. 最后计算得到的 B/C 值也是随着电压的升高而变大. 当电压小于 12 kV 时, B/C 的值小于 0.3, 说明该电压段下的产物可生化性较差, 可能是去除率不高, 产物种类不多且产物都是一些难生物降解的导致的; 当电压大于或等于 12 kV 时, B/C 开始大于 0.3, 最高大约为 0.6, 表明在该电压段下产物的可生化性很好, 原因是由于去除率的提高, 产物种类增多并出现更多的可降解的物质.

2.2.5 产物的生物毒性

产物的生物毒性是考察介质阻挡放电尾气对微

生物的生长是抑制、促进还是无影响. 在进气浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 停留时间为 10 s, 湿度在 65% ~ 75% 下, 将吸收尾气的溶液, 对小球藻进行培养, 测量吸光度, 得到数据如图 8.

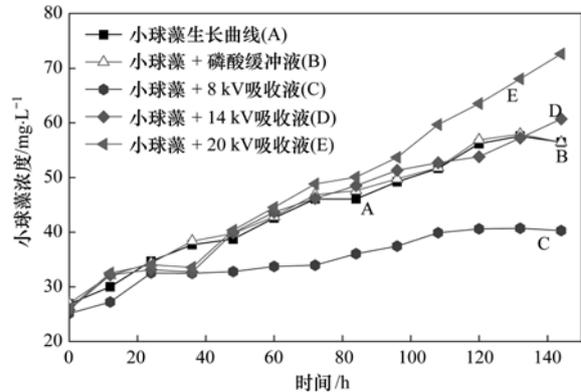


图 8 不同电压产物对小球藻生长影响

Fig. 8 Effect of the product under different voltage on the growth of Chlorella

从图 8 中可以看出, A 曲线与小球藻生长曲线近似重合, 都在第 6 d 达到小球藻浓度的最大值, 约为 $58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 说明磷酸缓冲液对于小球藻的生长没有影响, 可排除磷酸缓冲液对实验结果的干扰. B 曲线远偏离小球藻的生长曲线, 且最大的浓度不超过 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 表明氯苯在 8 kV 电压下降解的产物对小球藻生长影响较大, 抑制小球藻的生长, 可能不利于 BTF 中微生物的生长. 原因可能是尾气中含有氯苯和羧酸类物质, 且浓度偏高, 它们对小球藻的生长存在抑制. C 曲线与小球藻生长曲线大致一样, 只是在第 24 ~ 40 h 期间, 出现一个小球藻浓度降低现象, 原因可能是 14 kV 电压下的吸收液刚刚加入进去, 小球藻还没有适应吸收液中的物质, 使小球藻自身生长受到抑制; 待经过 24 h 的适应后, 恢复到原来的状态. D 曲线中前 60 h, 小球藻的生长情况和 B 曲线差不多, 从第 60 h 开始, C 曲线的趋势开始偏离小球藻生长曲线, 偏离越来越大. 表明 20 kV 的产物不仅对小球藻的生长没有抑制作用, 反而促进小球藻的生长. 总而言之, 3 个不同电压下的产物吸收液对小球藻生长影响分别为: 8 kV 抑制作用, 14 kV 基本无影响, 20 kV 促进作用.

3 结论

(1) DBD 等离子体降解氯苯污染物时, 随着氯苯进气浓度的增大, 氯苯去除率会降低, 但是氯苯去除量会先增大, 最终达到一个饱和状态. 当反应的停留时间为 5 s 和 10 s 时, DBD 对氯苯的降解效果

没太大的区别,说明停留时间对氯苯的降解影响较小。DBD 在降解氯苯过程中存在一个最佳的湿度范围,为 65%~75%。

(2) DBD 等离子体降解氯苯过程中, O_3 的产生量随着电压的升高而增多,并且在同一电压下,臭氧产生量随着湿度的增大而增多。

(3) 氯苯在 DBD 等离子体放电反应过程中,对可能产生的物质利用衍生化法-气质分析,得出:产物的种类和浓度随着放电电压的升高而增多、增大,进而得到 DBD 降解氯苯的反应途径。但研究不太深入,需要更深入探讨,获得更多的数据,为 DBD 与 BTF 的耦合奠定基础。

(4) 通过产物的水溶性、可生化性及生物毒性分析表明,产物的水溶性较好,易溶解于水相,进而易被微生物所利用;通过 B/C 的比值看出,放电电压小于 12kV 时,产物的生物可生化性较差;电压 ≥ 12 kV 时,可生化性好,随着电压升高,越来越好;在低电压(小于 14 kV)时,对小球藻的生长有一定的抑制作用;14 kV 时对小球藻无影响;高电压(大于 14 kV)时,对小球藻的生长反而有促进作用。

参考文献:

- [1] 舒月红,贾晓珊. CTMAB-膨润土从水中吸附氯苯类化合物的机理——吸附动力学与热力学[J]. 环境科学学报, 2005, **25**(11): 1530-1536.
- [2] 李明堂,郝林琳,崔俊涛,等. 微宇宙系统中氯苯的生物强化处理[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(3): 600-605.
- [3] 李国平,王彧,夏明芳,等. 活性炭催化氧化技术降解废水中氯苯机理研究[J]. 环境科技, 2011, **24**(1): 1-4.
- [4] Guo Y Y, Li Y R, Wang J, *et al.* Effects of activated carbon properties on chlorobenzene adsorption and adsorption product analysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **236**: 506-512.
- [5] Leethochawalit M, Bustard M T, Wright P C, *et al.* Novel vapor-phase biofiltration and catalytic combustion of volatile organic compounds [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2001, **40**(23): 5334-5341.
- [6] Burgess J E, Parsons S A, Stuetz R M. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review [J]. Biotechnology Advances, 2001, **19**(1): 35-63.
- [7] 王灿,席劲瑛,胡洪营,等. 紫外光降解反应器去除氯苯气体模型的建立与应用[J]. 环境科学, 2009, **30**(1): 29-32.
- [8] 王灿,席劲瑛,胡洪营,等. 紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(1): 32-36.
- [9] Scott J P, Ollis D F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations [J]. Environmental Progress, 1995, **14**(2): 88-103.
- [10] Sarria V, Parra S, Invernizzi M, *et al.* Photochemical-biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone [J]. Water Science and Technology, 2001, **44**(5): 93-101.
- [11] Bijan L, Mohseni M. Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents [J]. Water Science and Technology, 2004, **50**(3): 173-182.
- [12] Bijan L, Mohseni M. Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds [J]. Water Research, 2005, **39**(16): 3763-3772.
- [13] Wang C, Xi J Y, Hu H Y, *et al.* Advantages of combined UV photodegradation and biofiltration processes to treat gaseous chlorobenzene [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **171**(1-3): 1120-1125.
- [14] Mohseni M, Zhao J L. Coupling ultraviolet photolysis and biofiltration for enhanced degradation of aromatic air pollutants [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006, **81**(2): 146-151.
- [15] Wang C, Xi J Y, Hu H Y. Chemical identification and acute biotoxicity assessment of gaseous chlorobenzene photodegradation products [J]. Chemosphere, 2008, **73**(8): 1167-1171.
- [16] Koh L H, Kuhn D CS, Mohseni M, *et al.* Utilizing ultraviolet photooxidation as a pre-treatment of volatile organic compounds upstream of a biological gas cleaning operation [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, **79**(6): 619-625.
- [17] 林云琴,林和健,王德汉. 低温等离子体技术及其在 VOCs 处理中的应用[J]. 城市环境与城市生态, 2005, **18**(5): 26-29.
- [18] Vandenbroucke A M, Morent R, De Geyter N, *et al.* Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **195**: 30-54.
- [19] 竹涛,李坚,梁文俊,等. 非平衡等离子体联合技术降解甲苯气体[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(11): 2299-2304.
- [20] Aerts R, Tu X, Van Gaens W, *et al.* Gas purification by nonthermal plasma: A case study of ethylene [J]. Environmental Science and Technology, 2013, **47**(12): 6478-6485.
- [21] Kim H, Han B, Hong W, *et al.* A new combination system using biotrickling filtration and nonthermal plasma for the treatment of volatile organic compounds [J]. Environmental Engineering Science, 2009, **26**(8): 1289-1297.
- [22] Chen J H, Wang P X. Effect of relative humidity on electron distribution and ozone production by DC coronas in air [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2005, **33**(2): 808-812.
- [23] 张超,赵梦升,张丽丽,等. 微量臭氧强化生物滴滤降解甲苯性能研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4669-4674.
- [24] 成卓韦. UV-生物联合去除 α -萘烯的工艺及机理研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010. 80-81.
- [25] 杜长明. 滑动弧放电等离子体降解气相及液相中有机污染物的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006. 84.

- [26] 竹涛, 梁文俊, 李坚, 等. 等离子体联合纳米技术降解甲苯废气的研究[J]. 中国环境科学, 2008, **28**(8): 699-703.
- [27] 陈杰, 王倩楠, 叶志平, 等. 低温等离子体结合吹脱法去除垃圾渗滤液恶臭[J]. 化工学报, 2012, **63**(11): 3660-3665.
- [28] Guo Y F, Ye D Q, Chen K F, *et al.* Humidity effect on toluene decomposition in a wire-plate dielectric barrier discharge reactor [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006, **26**(3): 237-249.
- [29] 孙保民, 尹水娥, 肖海平, 等. 介质阻挡放电脱硝脱硝过程特性[J]. 化工学报, 2010, **61**(2): 469-476.
- [30] 姚远, 席劲瑛, 王灿, 等. 氯苯紫外光降解产物对生物过滤塔运行性能的影响[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(1): 60-65.
- [31] 李锻, 刘明辉, 吴彦, 等. 双极性脉冲高压介质阻挡放电降解氯苯和甲苯[J]. 中国环境科学, 2006, **26**(S1): 23-26.
- [32] Hem L J, Efraim H. Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter [J]. Water Research, 2001, **35**(4): 1106-1110.
- [33] Kaplan L A, Bott T L, Reasoner D J. Evaluation and simplification of the assimilable organic carbon nutrient bioassay for bacterial growth in drinking water [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1993, **59**(5): 1532-1539.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2014年9月26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13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

Simulation and Influencing Factors of Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentrations in Chongqing	WU Jian-sheng, LIAO Xing, PENG Jian, <i>et al.</i>	(759)
Correlation, Seasonal and Temporal Variation of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Beijing During 2012-2013	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i>	(768)
Characteristics and Sources Apportionment of OC and EC in PM _{1.1} from Nanjing	JIANG Wen-juan, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i>	(774)
Composition and Variation Characteristics of Atmospheric Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Taiyuan, China	ZHANG Gui-xiang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i>	(780)
Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shouzhou City	LIU Feng-xian, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i>	(787)
Satellite Retrieval of a Heavy Pollution Process in January 2013 in China	XUE Wen-bo, WU Wei-ling, FU Fei, <i>et al.</i>	(794)
Meteorological Mechanism for the Formation of a Serious Pollution Case in Beijing in the Background of Northerly Flow at Upper Levels	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, TANG Yi-xi, <i>et al.</i>	(801)
Concentrations and Deposition Fluxes of Different Mercury Species in Precipitation in Jinyun Mountain, Chongqing	QIN Cai-qing, WANG Yong-min, PENG Yu-long, <i>et al.</i>	(809)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Wuzhi Mountain (Wuzhishan) Background Station in Hainan	LEI Yu-tao, LIU Ming, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i>	(817)
Organic and Element Carbon in Foliar Smoke	CHEN Hui-yu, LIU Gang, XU Hui, <i>et al.</i>	(824)
Analysis of Characteristics and Products of Chlorobenzene Degradation with Dielectric Barrier Discharge	JIANG Li-ying, CAO Shu-ling, ZHU Run-ye, <i>et al.</i>	(831)
Distribution, Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of Yangtze Estuary and Zhejiang Coastal Areas	MU Qing-lin, FANG Jie, SHAO Jun-bo, <i>et al.</i>	(839)
Adsorption Characteristics of Typical PPCPs onto River Sediments and Its Influencing Factors	WANG Kai, LI Kan-zhu, ZHOU Yi-yuan, <i>et al.</i>	(847)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediment in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i>	(855)
Contamination Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Multimedium in Karst Underground River	LU Li, WANG Zhe, PEI Jian-guo, <i>et al.</i>	(862)
Characteristics of Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter from Confluence of Rivers; Case Study of Qujiang River-Jialing River and Fujiang River-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, GAO Jie, <i>et al.</i>	(869)
Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter (DOM) in Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Region	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i>	(879)
Absorption and Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Rainwater and Sources Analysis in Summer and Winter Season	LIANG Jian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i>	(888)
Composition of NOM in Raw Water of Danjiangkou Reservoir of South-to-North Water Diversion Project and Comparison of Efficacy of Enhanced Coagulation	CHENG Tuo, XU Bin, ZHU He-zhen, <i>et al.</i>	(898)
Denitrification in Water of Daliao River Estuary in Summer and the Effect of Environmental Factors	YANG Li-biao, LEI Kun, MENG Wei, <i>et al.</i>	(905)
Sources of Dissolved Organic Carbon and the Bioavailability of Dissolved Carbohydrates in the Tributaries of Lake Taihu	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, KONG Fan-xiang, <i>et al.</i>	(914)
Canonical Correspondence Analysis of Summer Phytoplankton Community and Its Environmental Factors in Hanfeng Lake	WANG Yu-fei, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i>	(922)
Temporal Variation of Trophic Status in Drawdown Area of Hanfeng Lake in the Storage Period of Three Gorges Reservoir in China	HUANG Qi, HE Bing-hui, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i>	(928)
Spatial Distribution Pattern and Stock Estimation of Nutrients During Bloom Season in Lake Taihu	JIN Ying-wei, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i>	(936)
Phytoplankton Community Structure and Eutrophication Risk Assessment of Beijing River	GOU Ting, MA Qian-li, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i>	(946)
Synergistic Effect of Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combined Disturbance on Regeneration and Transformation of Internal Phosphorus	SHI Xiao-dan, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i>	(955)
Effect of Light and Temperature on Growth Kinetics of <i>Anabaena flosaquae</i> Under Phosphorus Limitation	YIN Zhi-kun, LI Zhe, WANG Sheng, <i>et al.</i>	(963)
Purification of the Wastewater of Quartz Processing by Mineral-based Porous Granulation Material	WANG En-wen, LEI Shao-min, ZHANG Shi-chun, <i>et al.</i>	(969)
Enhanced Reductive Decoloration of Methylene Blue by Polyacrylic Acid Modified Zero-valent Iron Nanoparticles	HE Jing, WANG Xiang-yu, WANG Pei, <i>et al.</i>	(980)
Decolorization of Reactive Blue P-3R with Microsphere-supported Binuclear Manganese Complex as a Novel Heterogeneous CWPO Catalyst	SONG Min, ZHANG Lin-ping, ZHONG Yi, <i>et al.</i>	(989)
Biosynthetic Schwertmannite as Catalyst in Fenton-like Reactions for Degradation of Methyl Orange	WANG Kuai-bing, FANG Di, XU Zhi-hui, <i>et al.</i>	(995)
Enhanced Nitrogen and Phosphorus Removal of Wastewater by Using Sludge Anaerobic Fermentation Liquid as Carbon Source in a Pilot-scale System	LUO Zhe, ZHOU Guang-jie, LIU Hong-bo, <i>et al.</i>	(1000)
Transformation Characteristics of Carbon, Nitrogen, Phosphorus and Sulfur During Thermal Hydrolysis Pretreatment of Sludge with High Solid Content	ZHUO Yang, HAN Yun, CHENG Yao, <i>et al.</i>	(1006)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Control of Membrane Fouling in MBR and SMBR	GUO Xiao-ma, ZHAO Yan, WANG Kai-yan, <i>et al.</i>	(1013)
Influence of Substrate COD on Methane Production in Single-chambered Microbial Electrolysis Cell	TENG Wen-kai, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i>	(1021)
Ion Specificity During Ion Exchange Equilibrium in Natural Clinoptilolite	HE Yun-hua, LI Hang, LIU Xin-min, <i>et al.</i>	(1027)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risks of Urban Soils in Kaifeng City, China	LI Yi-meng, MA Jian-hua, LIU De-xin, <i>et al.</i>	(1037)
Effects of Different Cultivation Patterns on Soil Aggregates and Organic Carbon Fractions	QIU Xiao-lei, ZONG Liang-gang, LIU Yi-fan, <i>et al.</i>	(1045)
Effects of Chinese Prickly Ash Orchard on Soil Organic Carbon Mineralization and Labile Organic Carbon in Karst Rocky Desertification Region of Guizhou Province	ZHANG Wen-juan, LIAO Hong-kai, LONG Jian, <i>et al.</i>	(1053)
Rare Earth Elements Content in Farmland Soils and Crops of the Surrounding Copper Mining and Smelting Plant in Jiangxi Province and Evaluation of Its Ecological Risk	JIN Shu-lan, HUANG Yi-zong, WANG Fei, <i>et al.</i>	(1060)
Combined Toxicity of Cadmium and S-metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i>	ZHANG Xiao-qiang, HU Xiao-na, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i>	(1069)
Effect of Degradation Succession Process on the Temperature Sensitivity of Ecosystem Respiration in Alpine <i>Potentilla fruticosa</i> Scrub Meadow	LI Dong, LUO Xu-peng, CAO Guang-min, <i>et al.</i>	(1075)
Ecological Stoichiometric Characteristics in Leaf and Litter Under Different Vegetation Types of Zhifanggou Watershed on the Loess Plateau, China	LI Xin, ZENG Quan-chao, AN Shao-shan, <i>et al.</i>	(1084)
Denitration Mechanism of Monoclinic-phase Nano Zirconium Oxide-based Catalysts	YE Fei, LIU Rong, GUAN Hao, <i>et al.</i>	(1092)
Characterization of Phosphorus Forms in Different Organic Materials	DENG Jia, HU Meng-kun, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i>	(1098)
Comparative Life Cycle Environmental Assessment Between Electric Taxi and Gasoline Taxi in Beijing	SHI Xiao-qing, SUN Zhao-xin, LI Xiao-nuo, <i>et al.</i>	(1105)
Characteristics of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particles Emitted from Coal-Fired Power Plants	DUAN Lei, MA Zi-zhen, LI Zhen, <i>et al.</i>	(1117)
Underlying Mechanisms of the Heavy Metal Tolerance of Mycorrhizal Fungi	CHEN Bao-dong, SUN Yu-qing, ZHANG Xin, <i>et al.</i>	(1123)
Research Progress on Microbial Properties of Nitrite-Dependent Anaerobic Methane-Oxidising Bacteria	SHEN Li-dong	(1133)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年3月15日 第36卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 3 Mar. 15, 2015

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行