ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第5期

Vol.36 No.5

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第36卷 第5期
2015年5月15日

目 次

深圳大气颗粒物中卤代多环芳烃污染研究 …… 孙建林,常文静,陈正侠,曾辉(1513)
北京市典型餐饮企业VOCs排放特征研究 …… 崔彤,程婧晨,何万清,任培芳,聂磊,徐东耀,潘涛(1523)
2006~2010年珠三角地区SO_2特征分析 …… 李菲,谭浩波,邓雪娇,邓涛,徐婉筠,冉靓,赵春生(1530)
环境空气$PM_{2.5}$连续监测系统手工采样比对测试 …… 王强,钟琪,迟颖,张杨,杨凯(1538)
燃煤电厂可凝结颗粒物的测试与排放 …… 裴冰(1544)
南海水域不同深度非光合微生物的固碳潜能及其对不同电子供体的响应 …… 方峰,王磊,席雪飞,胡佳俊,付小花,陆兵,徐殿胜(1550)
基于GOCI影像和水体光学分类的内陆湖泊叶绿素a浓度遥感估算 …… 冯驰,金琦,王艳楠,赵丽娜,吕恒,李云梅(1557)
贵州清水江流域丰水期水化学特征及离子来源分析 …… 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,罗进,蒋浩(1565)
东莞石马河流域水化学特征时空差异及来源辨析 …… 高磊,陈建耀,王江,柯志庭,朱爱萍,许凯(1573)
河南鸡冠洞洞穴水对极端气候的响应及其控制因素研究 …… 刘肖,杨琰,彭涛,赵景耀,任小凤,张银环,聂旭东,李建仓,凌新有,张志钦(1582)
石漠化治理对岩溶地下水水化学和溶解无机碳稳定同位素的影响 …… 肖时珍,熊康宁,蓝家程,张晖,杨龙(1590)
旱季不同土地利用类型下岩溶碳汇效应差异 …… 赵瑞一,梁作兵,王尊波,于正良,江泽利(1598)
有机氯农药在岩溶区上覆土壤中的垂直迁移特征及对地下水的影响 …… 孙玉川,王永啟,梁作兵,袁道先(1605)
山东南四湖沉积物中汞的污染现状及迁移研究 …… 曹霏霏,杨丽原,庞绪贵,王炳华,王云倩(1615)
摇蚊幼虫扰动下沉积物微环境和微界面对物理扰动强度的响应 …… 史晓丹,李勇,李大鹏,王忍,邓猛,黄勇(1622)
南方红壤区氮湿沉降特征及其对流域氮输出的影响 …… 郝卓,高扬,张进忠,徐亚娟,于贵瑞(1630)
不同紫色母岩对景观水体氮磷及有机物去除的影响 …… 黄雪娇,刘晓晨,李振轮,石纹豪,杨珊(1639)
荔枝落叶对铜绿微囊藻生长和光合作用的影响 …… 汪小雄,姜成春,李锦卫,汪晓军(1648)
黄连根茎浸提物对绿藻的毒理作用 …… 陈亚楠,袁玲(1655)
饮用水中消毒副产物1,1-二氯丙酮的形成机制 …… 丁春生,孟壮,徐洋洋,缪佳(1662)
水中利谷隆氯化降解动力学和消毒副产物生成特性 …… 凌晓,胡晨燕,程明,谷建(1668)
化学消毒的中和剂对水中内毒素活性检测的影响 …… 张灿,刘文君,史云,安代志,白淼,徐稳(1674)
牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性 …… 马锋锋,赵保卫,刁静茹,钟金魁,李安邦(1678)
丁二酸改性茶油树木屑吸附铀的研究 …… 张晓峰,陈迪云,彭燕,刘永胜,熊雪莹(1686)
SPG膜表面润湿性对膜污染和化学耐受性的影响 …… 张静,肖太民,张晶,曹丽亚,杜亚威,刘春,张磊(1694)
TiO_2诱导下左旋氧氟沙星的可见光降解及其机制 …… 郭宏生,刘亚楠,乔琪,魏红,董呈幸,薛洁,李克斌(1700)
新型高分子絮凝剂对废水中Cr(Ⅵ)的捕集性能 …… 王刚,杜凤龄,常青,徐敏(1707)
基于OUR-HPR测量在线估计活性污泥合成PHA量 …… 曾善文,王泽宇,高敬,刘东,张代钧,卢培利(1713)
分离高浓度污泥产酸发酵液的自生动态膜形成机制 …… 黄帅,刘宏波,殷波,马惠君,符波,刘和,白洁(1720)
通风强度对市政污泥生物干化中试效果的影响 …… 张喻,韩融,陆文静,王洪涛,明中远,王强,夏伟(1727)
生物可降解螯合剂谷氨酸*N*,*N*-二乙酸四钠对污泥中重金属萃取效率的研究 …… 吴青,崔延瑞,汤晓晓,杨慧娟,孙剑辉(1733)
百乐克(BIOLAK)活性污泥宏基因组的生物多样性及功能分析 …… 田美,刘汉湖,申欣,赵方庆,陈帅,姚永佳(1739)
异养硝化-好氧反硝化菌YL的脱氮特性 …… 梁贤,任勇翔,杨垒,赵思琪,夏志红(1749)
菌株*Arthrobacter* sp. CN2降解对硝基苯酚的特性与动力学 …… 任磊,史延华,贾阳,姚雪松,Ruth Nahurira,弥春霞,闫艳春(1757)
短短芽胞杆菌及其芽胞对茚的降解 …… 刘芷辰,叶锦韶,彭辉,刘则华,邓庭进,尹华,廖丽萍(1763)
垃圾填埋场抗生素抗性基因初探 …… 李蕾,徐晶,赵由才,宋立岩(1769)
不同构型人工湿地基质中土著菌的耐药性及整合子丰度调查 …… 麦晓蓓,陶然,杨扬,张敏,林剑华,满滢(1776)
硝酸盐和甲烷对覆土中苯系物厌氧氧化的影响 …… 柳蓉,龙焰,王立立,何婷,叶锦韶(1785)
山西高原落叶松人工林土壤呼吸的空间异质性 …… 严俊霞,李洪建,李君剑,武江星(1793)
施氮对黄土旱塬区春玉米土壤呼吸和温度敏感性的影响 …… 姜继韶,郭胜利,王蕊,刘庆芳,王志齐,张彦军,李娜娜,李如剑,吴得峰,孙棋棋(1802)
宣威街道尘中重金属的分布特征及其健康风险评估 …… 张文超,吕森林,刘丁彧,刘品威,米持真一,王效举,王青躍(1810)
宝鸡市街道尘埃磁学特征空间分布及环境意义 …… 张俊辉,王瑾,张健,房妮,夏敦胜(1818)
长期施肥下浙江稻田不同颗粒组分有机碳的稳定特征 …… 毛霞丽,陆扣萍,孙涛,张小凯,何丽芝,王海龙(1827)
矿区植被恢复方式对土壤微生物和酶活性的影响 …… 李君剑,刘峰,周小梅(1836)
三江平原典型湿地类型土壤微生物特征与土壤养分的研究 …… 肖烨,黄志刚,武海涛,吕宪国(1842)
钠盐类型对表面活性剂清洗煤油污染土壤的强化效应 …… 黄昭露,陈泉源,周娟,谢墨函(1849)
石油污染土壤的生物修复技术及微生物生态效应 …… 杨茜,吴蔓莉,聂麦茜,王婷婷,张明辉(1856)
可生物降解螯合剂GLDA诱导东南景天修复重金属污染土壤的研究 …… 卫泽斌,陈晓红,吴启堂,谭蒙(1864)
绿洲土Pb-Zn复合胁迫下重金属形态特征和生物有效性 …… 金诚,赵转军,南忠仁,王胜利,武文飞,王厚成(1870)
硫素对水稻根系铁锰胶膜形成及吸收镉的影响 …… 王丹,李鑫,王代长,饶伟,杜光辉,杨军,化党领(1877)
臭氧对几种楠木气体交换参数的影响 …… 李苗苗(1888)
某货车侧翻水污染事件的环境损害评估方法探索 …… 蔡锋,赵士波,陈刚才,鲜思淑,杨清玲,周贤杰,余海(1902)
《环境科学》征订启事(1543) 《环境科学》征稿简则(1756) 信息(1667,1726,1809,1848)

TiO_2 诱导下左旋氧氟沙星的可见光降解及其机制

郭宏生[1,2],刘亚楠[1],乔琪[1],魏红[3],董呈幸[1],薛洁[1],李克斌[1]*

(1. 西北大学化学与材料科学学院,合成与天然功能分子化学教育部重点实验室,西安 710127; 2. 西安市自来水有限公司第二水厂,西安 710043; 3. 西安理工大学西北水资源与环境生态教育部重点实验室,西安 710048)

摘要: 左旋氧氟沙星是一种新型污染物. 单一的左旋氧氟沙星(LFV) 和 TiO_2 无可见光响应,但二者共存下左旋氧氟沙星能发生显著的可见光降解. 为此研究 TiO_2 用量、溶液 pH 以及左旋氧氟沙星浓度对 TiO_2/Vis(可见光)降解左旋氧氟沙星的影响及机制. 结果表明,左旋氧氟沙星能吸附在 TiO_2 表面,吸附服从准二级吸附动力学和 Langmuir 吸附等温线. 吸附左旋氧氟沙星的 TiO_2 漫反射 UV-Vis 光谱进一步表明二者形成表面复合物. 左旋氧氟沙星的 TiO_2/Vis 降解动力学符合 Langmuir-Hinshelwood 方程. 合适的 TiO_2 浓度和中性 pH 有利于光解过程的进行. 自由抑制实验、N_2 保护下左旋氧氟沙星的 TiO_2/Vis 降解实验揭示·O_2^- 是该过程中的主要活性物种. 同时,无氧左旋氧氟沙星-TiO_2 悬浮液光照不同时间的 UV-Vis 光谱证明体系中存在电子向 TiO_2 导带的注入. 依据实验结果提出吸附在 TiO_2 表面的左旋氧氟沙星与 TiO_2 形成表面复合物,在可见光照下发生电子迁移,从而引发左旋氧氟沙星降解. 本研究表明利用污染与 TiO_2 形成表面复合物诱导其可见光降解可用来去除水中某些有机污染物.

关键词:降解; 光化学; 动力学; 左旋氧氟沙星; TiO_2

中图分类号: X131.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2015)05-1700-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.2015.05.026

TiO_2-Induced Photodegradation of Levofloxacin by Visible Light and Its Mechanism

GUO Hong-sheng[1,2], LIU Ya-nan[1], QIAO Qi[1], WEI Hong[3], DONG Cheng-xing[1], XUE Jie[1], LI Ke-bin[1]*

(1. Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry, Ministry of Education, College of Chemistry and Material Science, Northwest University, Xi'an 710127, China; 2. The Second Water Plant, Xi'an Tap Water Co., Ltd., Xi'an 710043, China; 3. Key Laboratory of Northwest Water Resources Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Levofloxacin is an emerging pollutant. Single levofloxacin and TiO_2 have no visible-light activity. However, photodegradation of levofloxacin dramatically enhanced in the presence of TiO_2 under visible light irradiation. Considering this finding, the photodegradation of levofloxacin over TiO_2 was investigated under visible light irradiation. Effects of TiO_2 dosage, levofloxacin concentration, and solution pH on levofloxacin photodegradation were examined by monitoring its concentration decay with time. The results showed that levofloxacin photodegradation fitted the Langmuir-Hinshelwood kinetic model. Solution pH, TiO_2 dose, and levofloxacin concentration had significant effects on the photodegradation rates. In addition, batch adsorption experiments revealed that adsorption of levofloxacin on TiO_2 conformed to the pseudo-second-order kinetics and the Langmuir isotherm. DRS spectrum of levofloxacin-adsorbed TiO_2 suggested that a surface complex was formed between levofloxacin and TiO_2. Addition of radical scavengers and N_2-degassing affecting levofloxacin photodegradation indicated that the superoxide ion radical was mainly active species. UV-Vis spectra of a deaerated TiO_2 and levofloxacin suspensions further confirmed that the electron injection into TiO_2 conduction band took place under visible light irradiation. Based on these results, a charge-transfer mechanism initiated by photoexcitation of TiO_2/levofloxacin surface complex was proposed for levofloxacin photocatalytic degradation over TiO_2 under visible light. This study indicates that the charge-transfer-complex-mediated photocatalytic technique has promising applications in the removal of colorless organic pollutants.

Key words: degradation; photochemistry; kinetics; levofloxacin; titanium dioxide

抗生素是近年来出现的新型污染物. 传统的活性污泥废水处理技术不能有效去除水中抗生素类残留. 因此,吸附[1,2]、超声降解[3~5]、芬顿氧化[6]、O_3 氧化[7,8]、光催化氧化[8,9]等方法用来处理抗生素. 非均相光催化因室温深度反应、无二次污染、可直接利用太阳能作为光源驱动反应等特性,被认为是一种理想的环境污染治理技术[10]. 在各种药物污染物降解的高级氧化技术中,光催化占 32%[11]. TiO_2 作为代表性的半导体光催化剂被广

收稿日期: 2014-10-11; **修订日期**: 2014-11-28

基金项目: 陕西省自然科学基金项目(2013JM2011); 陕西省教育厅科学研究计划项目(12JK0643)

作者简介: 郭宏生(1967~),男,工程师,主要研究方向为水质分析和安全用水处置技术,E-mail:ghz12001@163.com

* 通讯联系人,E-mail:kebin68li@163.com

泛用来降解环境中各种有机、无机污染物[12,13]，但 TiO_2 只有在紫外光（<400 nm）照射下才能被激活诱发光化学反应. 为充分利用太阳能，一些研究者寻求在可见光照射下 TiO_2 降解各种顽固性有机污染的可能. 已有研究结果显示一些酚类、染料在可见光照射下能在 TiO_2 界面通过自敏化作用发生降解[14,15]，不过该过程的效率依赖于污染物的性质.

左旋氧氟沙星（LFV）是一种氟喹诺酮类广谱抗菌药物，因其独特的作用机制、高效低毒被广泛用于人类医疗以及畜牧和水产养殖[16]. Klavarioti 等[11]报道 UV 光照射下 TiO_2 催化降解水中的左旋氧氟沙星. Paul 等[17]发现氧氟沙星能通过表面络合机制吸附在 TiO_2 表面，并且复合物光响应范围可延伸到可见光区. 但是可见光照射下左旋氧氟沙在 TiO_2 表面的光降解还鲜见报道.

因此本文研究：①TiO_2 对可见光（Vis）照射下左旋氧氟沙星光解性能的影响；②药物、TiO_2 浓度以及溶液 pH 对 TiO_2/Vis 降解左旋氧氟沙星的影响；③可见光照射下左旋氧氟沙星在 TiO_2 表面的光降解机制. 研究结果将对开发经济、高效的左旋氧氟沙星污染处理技术提供理论依据. 此外，由于 TiO_2 纳米材料的广泛应用不断进入环境，左旋氧氟沙星在 TiO_2 界面的可见降解研究对准确预测和评价该污染物在自然环境中的归宿也有重要参考价值.

1　材料与方法

1.1　试剂与仪器

Aeroxide TiO_2 P25 购于百灵威试剂公司，比表面积为 50 $m^2 \cdot g^{-1}$，原生粒子平均粒径约 21 nm；左旋氧氟沙星由新昌制药厂提供，纯度 >99%，分子式为 $C_{18}H_{20}FN_3O_4$，结构式如图 1 所示；NaOH、H_2SO_4、异丙醇、对苯醌均为分析纯，购于国药试剂公司；蒸馏水用于整个实验过程中的样品配制；乙腈（色谱纯）和超纯水用于色谱分析.

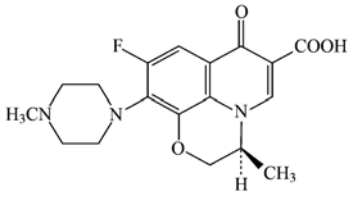


图 1　左旋氧氟沙星结构式

Fig. 1　Chemical structure of levofloxacin

紫外-可见分光光度计（754PC，上海光谱仪器有限公司）；pHs-25 数显酸度计（上海虹益仪器仪表有限公司）配 E-201-C-9 型 pH 复合电极（上海罗素科技）；气浴恒温振荡器 SHZ-82（常州国华电器有限公司）；Aglient 1200 液相色谱仪，配备 G1311A 四元泵，柱温箱 30℃，G1314C XL 可变波长紫外检测器；光化学反应器为 BL-GHX 光反应器（上海比朗公司），光源为 500 W 氙灯. 光源置于一个圆柱形双层石英玻璃冷凝夹套中，通过外置恒温槽循环水冷却. 反应器为 100 mL 石英管，距光源 5 cm，中间有一滤光片（λ <400 nm），通过磁力搅拌混合溶液.

1.2　实验方法

1.2.1　吸附实验

左旋氧氟沙星在 TiO_2 上的吸附动力学测定为：将一系列 50 mL 含有 1 $g \cdot L^{-1}$ 的 TiO_2 和 10 $mg \cdot L^{-1}$ 的左旋氧氟沙星的悬浮液溶液（pH 6）密封后放入 25℃的恒温摇床避光振荡（150 $r \cdot min^{-1}$），每隔一定时间取出样品，高速离心 10 min（12 000 $r \cdot s^{-1}$）后取上清液过孔径为 0.22 μm 的滤膜测定溶液中剩余左旋氧氟沙星的浓度. 吸附等温线测定采用间歇平衡法，将 50 mg 的 TiO_2 与 50 mL 不同初始浓度（4 ~ 23 $mg \cdot L^{-1}$）的左旋氧氟沙星溶液混合（pH 6），恒温（25℃）反应 4 h 后测定溶液中左旋氧氟沙星. 预实验表明左旋氧氟沙星在容器壁的吸附甚微，可以忽略不计. 因此，吸附前后溶液中左旋氧氟沙星浓度的降低可以认为是由于在 TiO_2 表面的吸附所致.

1.2.2　光解实验

一般光降解实验过程为：将 50 mL 含有一定浓度 TiO_2 和一定浓度的左旋氧氟沙星水溶液混合，用少量浓度为 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 或 H_2SO_4 溶液调节 pH 到预设值. 然后在避光条件下磁力搅拌 1 h 使左旋氧氟沙在 TiO_2 表面的吸附/解吸达到平衡. 打开光源，待光源稳定后将其插入光源冷凝夹套中，并开始取样分析.

直接光解、自由基抑制、N_2 保护下光解实验基本同上，只是直接光解实验中不加入催化剂，自由基抑制实验中除加入左旋氧氟沙和 TiO_2 外，还加入自由基抑制剂（异丙醇或对苯醌）. 氮气保护下光解实验过程中向反应体系连续鼓入 N_2. 所有实验一般至少为两次重复，实验结果用平均值表示.

1.2.3　无氧下左旋氧氟沙-TiO_2 悬浮体系光解过程中 UV-Vis 光谱测定

将 10 mL 含 20 $mg \cdot L^{-1}$ TiO_2 和 10 $mg \cdot L^{-1}$ 左旋氧氟沙星悬浮液先超声 30 min，然后鼓 30 min N_2 排除其中溶解氧. 此后在无氧条件下装入 1 cm 密封比色皿中进行光照射（λ >400 nm），在不同时间下从 450 ~ 760 nm 范围内扫描反应悬浮液的 UV-Vis

吸收光谱.

1.2.4 分析方法

左旋氧氟沙星浓度分析一般通过测定左旋氧氟沙星在 287 nm 处的吸光度值,通过标准曲线确定. 由于对苯醌对 UV-Vis 测定左旋氧氟沙星浓度有影响,因此研究对苯醌对 TiO_2/Vis 降解左旋氧氟沙影响时左旋氧氟沙浓度分析采用 HPLC 分析. 色谱条件为: 色谱柱,XDB-C_{18}; 流动相,乙腈/水(0.2% 甲酸)(20∶80,体积比); 流速,0.2 mL·min^{-1}; 检测波长 λ =290 nm; 进样体积 10 μL; 柱温 30℃. 在此条件下,左旋氧氟沙星的保留时间 t_R =10.896 min.

TiO_2、吸附左旋氧氟沙星的 TiO_2 漫反射紫外-可见光谱(DRS UV-Vis)测定在岛津 UV 3600 上完成,用 $BaSO_4$ 做为参比.

2 结果与讨论

2.1 左旋氧氟沙星在 TiO_2 上的吸附

污染物在半导体催化剂表面的吸附性能被认为是非均相光催化降解污染的一个重要指标. 为此,首先测定了左旋氧氟沙星在 TiO_2 上的吸附动力学和等温线,结果如图 2 所示.

由图 2(a)可见左旋氧氟沙星在 TiO_2 上的吸附速度较快,1 h 时吸附基本达到平衡. 吸附动力学过程能用准二级动力学模型[$t/q_e = 1/k_2q_e^2 + t/q_e$, k_2 为二级速率常数,g·(mg·h)$^{-1}$; q_e 为平衡吸附量,mg·g^{-1}; t 为吸附时间,h^{-1}]很好拟合(R^2 = 0.999 8),二级速率常数 k_2 =22.59 g·(mg·h)$^{-1}$,q_e =2.24 mg·g^{-1}. 吸附动力学符合准二级动力学表明吸附可能为化学吸附[18,19]. 图 2(b)是左旋氧氟沙星在 TiO_2 上的吸附等温线. 根据 Giles 等[20]对吸附等温的分类,属 L-型吸附等温. L-型吸附等温表明 TiO_2 对左旋氧氟沙星的吸附比溶剂强. 左旋氧氟沙星在 TiO_2 上的吸附等温线可用 Langmuir 吸附等温线: $q_e = q_{max}K_Lc_e/(1 + K_Lc_e)$ 拟合,拟合得到的最大平衡吸附量 q_{max} =2.90 mg·g^{-1},Langmuir 平衡常数 K_L =0.144 3 L·mg^{-1},R^2 =0.976 2.

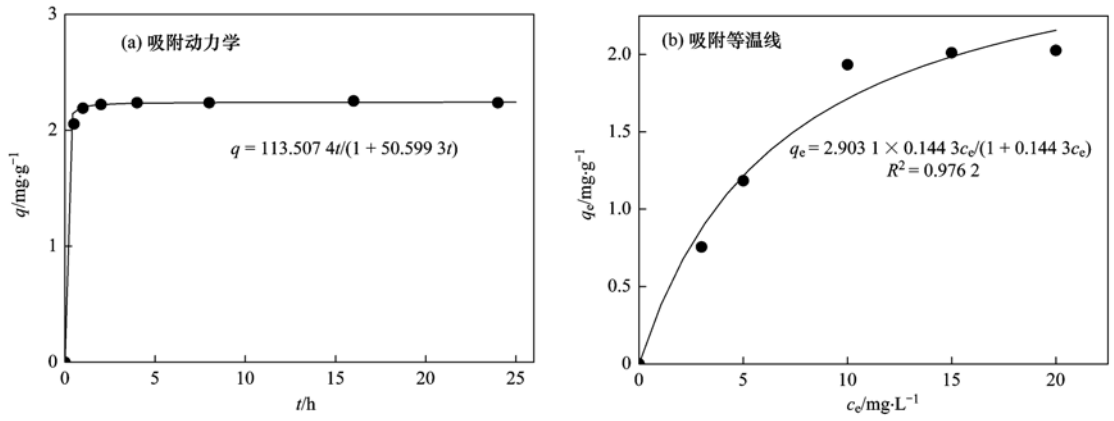


图 2 左旋氧氟沙星在 TiO_2 上的吸附

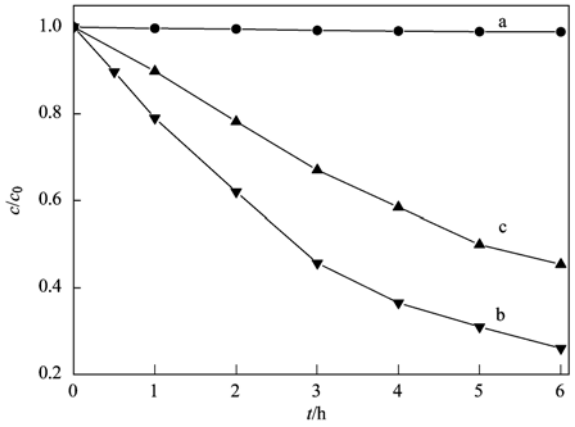
Fig. 2 Adsorption of levofloxacin onto TiO_2

2.2 不同条件下左旋氧氟沙星的可见光降解

图 3 为 10 mg·L^{-1}左旋氧氟沙星(pH =6)在可见光(λ >400 nm)照射下(a)直接光解和 TiO_2(1 g·L^{-1}) 存在(b)有 O_2 和(c)N_2 保护下的光降解. 由于左旋氧氟沙星对 λ >380 nm 的光无吸收,因此可见光照射 6 h,其浓度仍然保持在初始值的 98.9%,几乎无降解. 不过,TiO_2 存在下,光照 6 h,有 74% 的左旋氧氟沙星降解. TiO_2 的禁带宽度 E_g 约为 3.2 eV,λ >400 nm 的可见光照射不能使其激发. 因此左旋氧氟沙星在 TiO_2/Vis 体系中的显著降解,表明 TiO_2 与左旋氧氟沙星可能形成具有可见光活性的物质; TiO_2 是可见光下左旋氧氟沙星降解的不可或缺的物质. 通入 N_2 下左旋氧氟沙星在 TiO_2 悬浮体系中的可见光降解明显减弱,光照 6 h 仅有 52% 的左旋氧氟沙星降解,这一结果进一步表明 O_2 在 TiO_2/Vis 降解左旋氧氟沙星中起重要作用.

2.3 左旋氧氟沙星的 TiO_2/Vis 降解动力学

图 4 是可见光照射下,不同初始浓度左旋氧氟沙星(pH =6)在 TiO_2(1 g·L^{-1})悬浮液中降解的动力学曲线. 从中可见随着左旋氧氟沙星初始浓度增加药物的光降解速率和程度在不断增大. 这是因为随着浓度增加左旋氧氟沙星在 TiO_2 表面形成的光活性位点增多,所以光降解速率和程度增加. 假设药物的降解与其在 TiO_2 表面形成活性物质浓度的



a. 直接光解；TiO_2 协助下；b. O_2 光解；c. N_2 保护下的光降解

图 3　不同条件下左旋氧氟沙星的光降解

Fig. 3　Photodegradation of levofloxacin under different conditions

一次方呈正比，那么左旋氧氟沙星的 TiO_2/Vis 降解过程应服从 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 动力学方程：

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{kKc}{1 + Kc} \quad (1)$$

式中，r 为反应初始速率，mg·(L·min)$^{-1}$；K 为平衡常数，L·mg^{-1}；k 为速率常数，mg·(L·min)$^{-1}$；c 为任意时刻的药物浓度，mg·L^{-1}；t 为时间，min.

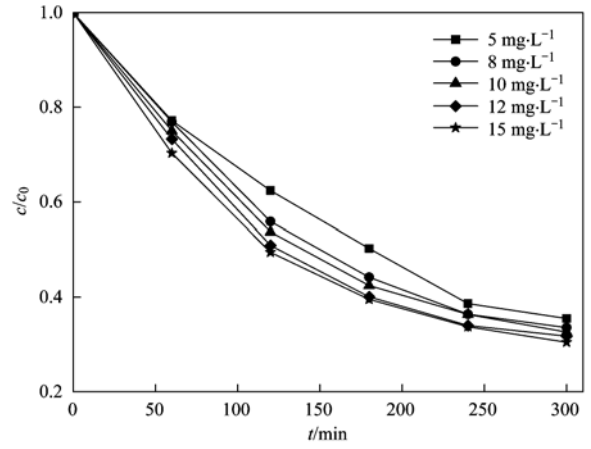


图 4　不同初始浓度下左旋氧氟沙星在 TiO_2 悬浮液中的可见光降解

Fig. 4　Photodegradation of various initial concentrations of levofloxacin as a function of time in the presence of TiO_2

为减小中间产物对光催化降解速率的影响，取图 4 中光降解前 4 个点计算不同浓度下左旋氧氟沙星的初始降解速率 r_0，并用 r_0 和光解开始时的浓度 $c_{e,0}$ 倒数作图 5. 从中可见 $1/r_0$ 与 $1/c_{e,0}$ 呈直线关系，$k = 0.177\ 3$ mg·(L·min)$^{-1}$，$K = 0.036\ 71$ L·mg^{-1}，$R^2 = 0.987\ 2$. 由此可见 TiO_2 协助下的可见光降解左旋氧氟沙星遵循 L-H 方程. 另外，比较式(1)得到的平衡常数 K 与平衡吸附等温线得到的平衡常数 K_L 会发现二者不一致，类似结果文献中也有报道[21,22]. 这可能与光催化降解过程中吸附未能达到真正的平衡有关.

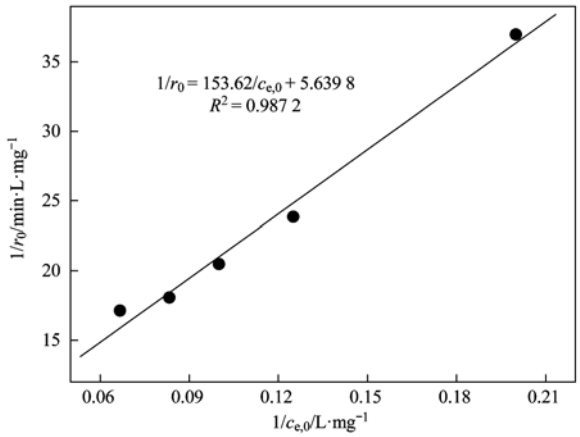


图 5　初始速率与光解初始浓度双倒数图

Fig. 5　Plot of $1/r_0$ versus $1/c_{e,0}$

2.4　TiO_2 浓度对 TiO_2/Vis 降解左旋氧氟沙星的影响

在初始左旋氧氟沙星浓度为 10 mg·L^{-1}、pH = 6 条件下，TiO_2 用量对左旋氧氟沙星光催化降解的影响见图 6. 从中可见 TiO_2 用量从 0.5 g·L^{-1} 增加到 1 g·L^{-1} 时左旋氧氟沙的降解速率增加. 继续增加 TiO_2 用量到 1.5 g·L^{-1} 和 2.0 g·L^{-1}，左旋氧氟沙星的光催化降解速率反而连续下降. 这是由于 TiO_2 浓度增加，一方面有利于形成更多的表面活性物种吸收光子，从而有利于光催化反应的发生. 另一方面，TiO_2 过高时会导致光散射增强，减少光活性物质对光的吸收或(和)引起催化剂团聚、沉降，降低其光催化效率[21,22].

2.5　pH 对 TiO_2/Vis 降解左旋氧氟沙星的影响

在 TiO_2 用量为 1.0 g·L^{-1}，左旋氧氟沙星浓度为 10 mg·L^{-1}下，研究了溶液 pH 值对左旋氧氟沙星光催化降解的影响. 当 c 较小时，式(1)可近似为一级动力学，其积分式为：$\ln(c_0/c) = k^{app}t$. 对不同 pH 下左旋氧氟沙星的光催化降解过程用一级动力学方程拟合($R^2 > 0.98$)提取表观一级速率常数 k^{app}，并绘制 k^{app} 与 pH 关系，如图 7 所示. 从中可以看出近中性 pH 有利于药物的降解，pH 过高和过低都对降解不利. pH 对左旋氧氟沙星的光催化降解的影响可以用 pH 对药物在 TiO_2 上的吸附进行解释. P25 TiO_2 的零电荷点约在 pH = 6.8[23]. 当溶液 pH > 6.8，TiO_2 表面带负电；pH < 6.8，TiO_2 表面带正电. 而左旋氧氟沙星在 pH > 7.9 和 < 5.6 时分别以阴离

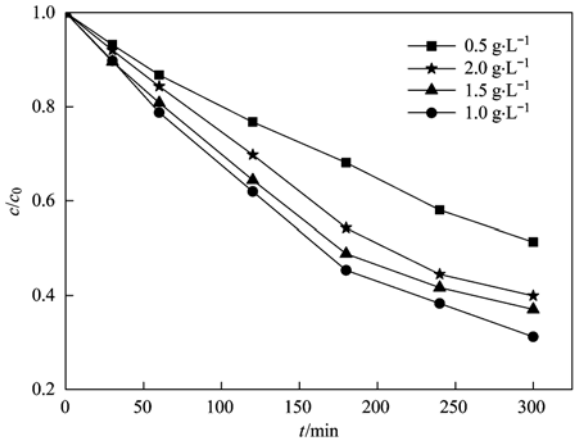


图 6 TiO_2 浓度对可见光降解左旋氧氟沙星的影响

Fig. 6 Effects of TiO_2 mass on levofloxacin photodegradation under visible light irradiation

子和阳离子形态为主(见图 7). 阳离子或阴离子的药物与 TiO_2 的静电排斥将不利于吸附发生,因此降解速率下降. 在 5.6 < pH < 7.9 左旋氧氟沙星以两性或中性分子为主,同时 TiO_2 表面净电荷较少,左旋氧氟沙星在 TiO_2 表面的吸附容易进行,因此光催化速率较高.

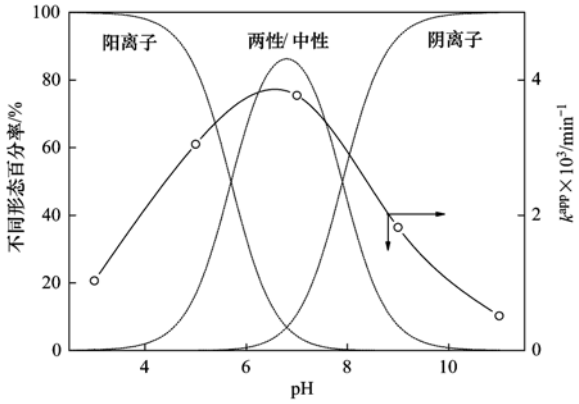


图 7 pH 对 TiO_2 协助下可见光降解左旋氧氟沙星的影响

Fig. 7 Effects of pH on TiO_2-assisted levofloxacin photodegradation under visible light

2.6 自由基抑制剂对 TiO_2/Vis 降解左旋氧氟沙星的影响

由于左旋氧氟沙星的光吸收处在紫外区,因而可见光照射激发态左旋氧氟沙星与 O_2 分子通过三线态到三线态能量转移形成 $^1O_2$ 或通过单电子转移形成 $\cdot O_2^-$ 不太可能发生. 通常半导体光催化反应中的活性物种主要为: $\cdot OH$、$\cdot O_2^-$、$HO_2^{\cdot}$. 因此向左旋氧氟沙星光催化降解体系([LFV] = 10 mg·L^{-1}, [TiO_2] = 1 g·L^{-1}, pH = 6)中分别加入药物摩尔浓度1 000倍的异丙醇(IPA, $\cdot OH$抑制剂)和 500 倍的对苯醌(*p*-BQ, $\cdot O_2^-$ 抑制剂)[24]. 抑制剂添加对 TiO_2/Vis 降解左旋氧氟沙星的影响见图 8. 从中可见异丙醇对表观一级降解速率常数 k^{app} 基本没有影响,因此$\cdot OH$不是 TiO_2/Vis 降解左旋氧氟沙星的活性物种. 加入对苯醌后反应前 50 min 左旋氧氟沙星的降解速率常数 k^{app} 基本未变,但 50 min 后左旋氧氟沙星的降解大大受到抑制, k^{app} 仅为对照的 6.5%. 由此可见 $\cdot O_2^-$ 是 TiO_2/Vis 降解左旋氧氟沙星中的主要的活性物种.

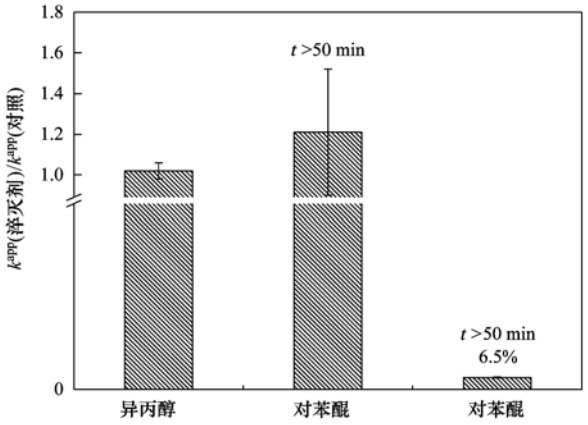


图 8 自由基抑制剂对 TiO_2 协助下可见光降解左旋氧氟沙星的影响

Fig. 8 Effects of radical scavengers on photodegradation of levofloxacin over TiO_2 under visible light irradiation

2.7 左旋氧氟沙星的 TiO_2/Vis 降解机制

可见光照射下左旋氧氟沙星不能降解. 同时,可见光不能激发 TiO_2. 但是在 TiO_2 存在下左旋氧氟沙星的可见光降解得到极大增强. Paul 等[17]研究发现氧氟沙星能和 TiO_2 形成内界配位复合物. 左旋氧氟沙星与氧氟沙星物理化学性质基本相同,只是光学性质有些差异,因此可以预计它能同 TiO_2 发生类似的作用. 左旋氧氟沙星在 TiO_2 上的吸附行为(2.1 节)也间接支持此推断. 与纯 TiO_2 的 UV-Vis 光谱相比,吸附左旋氧氟沙星的 TiO_2 在可见光区出现了配体到金属离子的电荷跃迁(LMCT)吸收谱带(图 9),表明左旋氧氟沙星与 TiO_2 形成表面复合物. 类似结果在一些酚类物质的 TiO_2 可见光催化降解研究中也有报道[25,26]. 在可见光照射下 LFV-TiO_2 复合物被激发发生电荷由 LFV 到 TiO_2 的迁移,将电子注入到 TiO_2 的导带[式(2)和(3)].

$$LFV + TiO_2 \longrightarrow LFV\text{-}TiO_2 \quad (2)$$

$$LFV\text{-}TiO_2 + h\nu \longrightarrow TiO_2(e^-) + LFV^{+\cdot}_{ads} \quad (3)$$

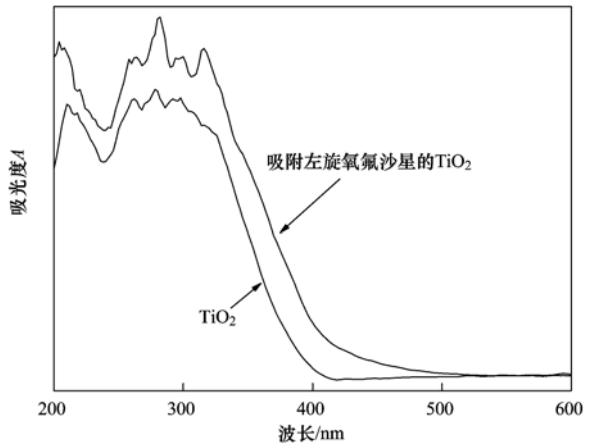


图 9　TiO_2 吸附 LFV 前、后的漫反射 UV-Vis 光谱

Fig. 9　Diffuse reflectance UV-Visible spectra of TiO_2 before and after levofloxacin adsorption

有报道指出 TiO_2 导带捕获电子后会在可见光区出现吸收[27~29]. 为此将 LFV-TiO_2 悬浮液在无 O_2、密封条件下光照射($\lambda > 400$ nm),不同时间下对 LFV-TiO_2 悬浮液进行 UV-Vis 光谱扫描,结果见图 10. 从中可见随着光照时间延长悬浮液在 450 ~ 750 nm 范围内的光吸收不断增加. 光照结束后将 LFV-TiO_2 悬浮液暴露于空气一段时间,曝气后 LFV-TiO_2 悬浮液的光吸收出现下降. 上述结果证明可见光照射下 LFV-TiO_2 悬浮体系存在电子向 TiO_2 导带的注入. 进入 TiO_2 导带的电子能被 O_2 捕获形成 $\cdot O_2^-$[式(4)],在酸性条件下 $\cdot O_2^-$ 可进一步生成 $HO_2^\cdot$[式(5)]. $\cdot O_2^-$ 和 $HO_2^\cdot$容易与左旋氧氟沙星、左旋氧氟沙星阳离子自由基发生反应使其降解.

$$TiO_2(e^-) + O_2 \longrightarrow TiO_2 + \cdot O_2^- \quad (4)$$

$$H^+ + \cdot O_2^- \longrightarrow HO_2^\cdot \quad (5)$$

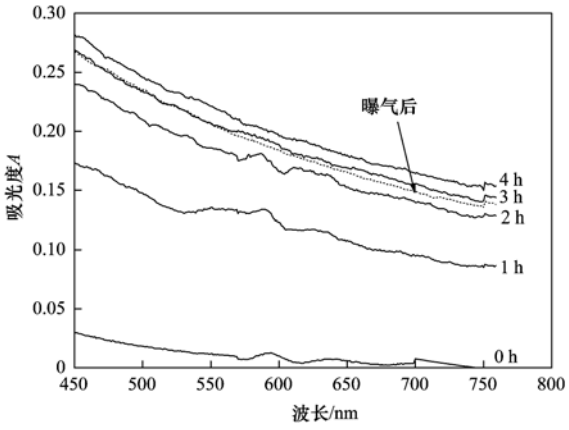


图 10　可见光照射下 LFV-TiO_2 无氧悬浮液的 UV-Vis 光谱

Fig. 10　Changes in UV-Vis spectra of a deaerated levofloxacin-TiO_2 suspension under visible light illumination

$$\cdot O_2^-/HO_2^\cdot + LFV/LFV_{ads}^{+\cdot} \longrightarrow Products \quad (6)$$

氮气保护下左旋氧氟沙星的 TiO_2/Vis 光降解减弱(图 3),以及对苯醌能有效抑制左旋氧氟沙星的 TiO_2/Vis 光降解与式(4) ~ (6)预测结果一致,进一步支持上述机制.

3　结论

(1)左旋氧氟沙星在 TiO_2 上的吸附动力学符合准二级动力学,二级速率常数为 22.59 $g\cdot(mg\cdot h)^{-1}$;吸附等温线符合 Langmuir 等温式,最大吸附容量为 2.90 $mg\cdot g^{-1}$,吸附平衡常数为 0.144 3 $L\cdot mg^{-1}$.

(2)TiO_2 能显著提高左旋氧氟沙星的可见光降解;TiO_2 协助下左旋氧氟沙星的可见光降解符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型;中性 pH,适当增大药物、TiO_2 浓度有利于左旋氧氟沙星的 TiO_2/Vis 降解.

(3)TiO_2 存在下左旋氧氟沙星的可见光降解机制为:左旋氧氟沙星在 TiO_2 表面吸附形成有可见光活性的表面复合物,在可见光照射下激发发生电子转移进入 TiO_2 导带,并引发一系列自由基反应导致左旋氧氟沙星被降解,其中 $\cdot O_2^-$ 是主要活性物种.

参考文献:

[1] Shi S, Fan Y W, Huang Y M. Facile low temperature hydrothermal synthesis of magnetic mesoporous carbon nanocomposite for adsorption removal of ciprofloxacin antibiotics [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, **52**(7): 2604-2612.

[2] Wang C J, Li Z H, Jiang W T. Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals [J]. Applied Clay Science, 2011, **53**(4): 723-728.

[3] 魏红, 李娟, 李克斌, 等. CCl_4 对左旋氧氟沙星超声降解的影响[J]. 高等化学学报, 2012, **33**(7): 1438-1443.

[4] 魏红, 李娟, 李克斌, 等. 左氧氟沙星的超声/H_2O_2 联合降解研究[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(2): 257-262.

[5] 魏红, 杨虹, 赵琳, 等. 粉煤灰增强超声/H_2O_2 降解左旋氧氟沙星的实验研究[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(4): 889-895.

[6] Méndez-Arriaga F, Esplugas S, Giménez J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton [J]. Water Research, 2010, **44**(2): 589-595.

[7] De Witte B, Van Langenhove H, Hemelsoet K, *et al*. Levofloxacin ozonation in water: Rate determining process parameters and reaction pathway elucidation [J]. Chemosphere, 2009, **76**(5): 683-689.

[8] Nasuhoglu D, Rodayan A, Berk D, *et al*. Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO_2 photocatalysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **189-190**: 41-48.

[9] 徐秀泉, 于小凤, 唐燕, 等. Ag/Ag_3PO_4 光催化降解乳酸左氧氟沙星 [J]. 硅酸盐学报, 2012, **40**(12): 1796-1801.

[10] 王冉, 周雪峰, 胡学香, 等. Cu_2O-Ag-AgBr/MA 可见光催化剂的制备及其降解 2-氯苯酚的研究 [J]. 环境科学, 2014, **35**(9): 3417-3421.

[11] Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes [J]. Environment International, 2009, **35**(2): 402-417.

[12] 李明洁, 喻泽斌, 陈颖, 等. TiO_2 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究 [J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2612-2619.

[13] 王阿楠, 滕应, 骆永明. 二氧化钛(P25)光催化降解二苯砷酸的研究 [J]. 环境科学, 2014, **35**(10): 3800-3806.

[14] Chatterjee D, Dasgupta S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2005, **6**(2-3): 186-205.

[15] Dhanalakshmi K B, Anandan S, Madhavan J, *et al*. Photocatalytic degradation of phenol over TiO_2 powder: The influence of peroxomonosulphate and peroxodisulphate on the reaction rate [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008, **92**(4): 457-463.

[16] 苏思慧, 何江涛, 杨蕾, 等. 北京东南郊土壤剖面氟喹诺酮类抗生素分布特征 [J]. 环境科学, 2014, **35**(11): 4257-4266.

[17] Paul T, Machesky M L, Strathmann T J. Surface complexation of the zwitterionic fluoroquinolone antibiotic ofloxacin to nano-anatase TiO_2 photocatalyst surfaces [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(21): 11896-11904.

[18] Wang S, Wei M H, Huang Y M. Biosorption of multifold toxic heavy metal ions from aqueous water onto food residue eggshell membrane functionalized with ammonium thioglycolate [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2013, **61**(21): 4988-4996.

[19] Ünlü N, Ersoz M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **136**(2): 272-280.

[20] Giles C H, D'Silva A P, Easton I A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. Ⅱ. Experimental interpretation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1974, **47**(3): 766-778.

[21] Sauer T, Neto G C, José H J, *et al*. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO_2 slurry reactor [J]. Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry, 2002, **149**(1-3): 147-154.

[22] Qourzal S, Tamimi M, Assabbane A, *et al*. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO_2 surface in a dynamic reactor[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **286**(2): 621-626.

[23] Konstantinou I K, Albanis T A. TiO_2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, **49**(1): 1-14.

[24] Li W J, Li D Z, Xian J J, *et al*. Specific analyses of the active species on $Zn_{0.28}$ $Cd_{0.72}$ S and TiO_2 photocatalysts in the degradation of methyl orange [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, **114**(49): 21482-21492.

[25] Kim S, Choi W. Visible-light-induced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and phenolic compounds in aqueous suspension of pure titania: demonstrating the existence of a surface-complex-mediated path [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, **109**(11): 5143-5149.

[26] Liu Y, Dadap J I, Zimdars D, *et al*. Study of interfacial charge-transfer complex on TiO_2 particles in aqueous suspension by second-harmonic generation [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, **103**(13): 2480-2486.

[27] Christopher P, Ingram D B, Linic S. Enhancing photochemical activity of semiconductor nanoparticles with optically active Ag nanostructures: photochemistry mediated by Ag surface plasmons [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, **114**(19): 9173-9177.

[28] Safrany A, Gao R, Rabani J. Optical properties and reactions of radiation induced TiO_2 electrons in aqueous colloid solutions [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, **104**(24): 5848-5853.

[29] Tian Y, Tatsuma T. Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO_2 films loaded with gold nanoparticles [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, **127**(20): 7632-7637.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 36 No. 5

May 15, 2015

CONTENTS

Pollution of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matters of Shenzhen ····· SUN Jian-lin, CHANG Wen-jing, CHEN Zheng-xia, *et al.* (1513)

Emission Characteristics of VOCs from Typical Restaurants in Beijing ····· CUI Tong, CHENG Jing-chen, HE Wan-qing, *et al.* (1523)

Characteristics Analysis of Sulfur Dioxide in Pearl River Delta from 2006 to 2010 ····· LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, *et al.* (1530)

Comparison Test Between $PM_{2.5}$ Continuous Monitoring System and Manual Sampling Analysis for $PM_{2.5}$ in Ambient Air ····· WANG Qiang, ZHONG Qi, CHI Ying, *et al.* (1538)

Determination and Emission of Condensable Particulate Matter from Coal-fired Power Plants ····· PEI Bing (1544)

Potential Carbon Fixation Capability of Non-photosynthetic Microbial Community at Different Depth of the South China Sea and Its Response to Different Electron Donors ····· FANG Feng, WANG Lei, XI Xue-fei, *et al.* (1550)

Remote Sensing Estimation of Chlorophyll-a Concentration in Inland Lakes Based on GOCI Image and Optical Classification of Water Body ····· FENG Chi, JIN Qi, WANG Yan-nan, *et al.* (1557)

Hydrochemical Characteristics and Sources of Qingshuijiang River Basin at Wet Season in Guizhou Province ····· LÜ Jie-mei, AN Yan-ling, WU Qi-xin, *et al.* (1565)

Temporal-spatial Variation and Source Identification of Hydro-chemical Characteristics in Shima River Catchment, Dongguan City ····· GAO Lei, CHEN Jian-yao, WANG Jiang, *et al.* (1573)

Response and Control Factors of Groundwater to Extreme Weather, Jiguan Cave, Henan Province, China ····· LIU Xiao, YANG Yan, PENG Tao, *et al.* (1582)

Impact of Rocky Desertification Treatment on Underground Water Chemistry and Dissolved Inorganic Carbon Isotope in Karst Areas ····· XIAO Shi-zhen, XIONG Kang-ning, LAN Jia-cheng, *et al.* (1590)

Difference of Karst Carbon Sink Under Different Land Use and Land Cover Areas in Dry Season ····· ZHAO Rui-yi, LIANG Zuo-bing, WANG Zun-bo, *et al.* (1598)

Vertical Migration Characteristics of Organochlorine Pesticides in Overlying Soil in Karst Terranes and Its Impact on Groundwater ····· SUN Yu-chuan, WANG Yong-qi, LIANG Zuo-bing, *et al.* (1605)

Pollution Status and Migration of Mercury in the Sediments of Nansi Lake in Shandong Province ····· CAO Fei-fei, YANG Li-yuan, PANG Xu-gui, *et al.* (1615)

Response of Sediment Micro Environment and Micro Interface to Physical Disturbance Intensity Under the Disturbance of *Chironomus plumosus* ····· SHI Xiao-dan, LI Yong, LI Da-peng, *et al.* (1622)

Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition and Associated Impact on N Transport in the Watershed of Red Soil Area in Southern China ····· HAO Zhuo, GAO Yang, ZHANG Jin-zhong, *et al.* (1630)

Effect of Different Purple Parent Rock on Removal Rates of Nitrogen, Phosphorus and Organics in Landscape Water ····· HUANG Xue-jiao, LIU Xiao-chen, LI Zhen-lun, *et al.* (1639)

Effects of *Litchi chinensis* Defoliation on Growth and Photosynthesis of *Microcystis aeruginosa* ····· WANG Xiao-xiong, JIANG Chen-chun, LI Jin-wei, *et al.* (1648)

Toxicity of *Coptis chinensis* Rhizome Extracts to Green Algae ····· CHEN Ya-nan, YUAN Ling (1655)

Formation Mechanism of the Disinfection By-product 1,1-Dichloroacetone in Drinking Water ····· DING Chun-sheng, MENG Zhuang, XU Yang-yang, *et al.* (1662)

Degradation Kinetics and Formation of Disinfection By-products During Linuron Chlorination in Drinking Water ····· LING Xiao, HU Chen-yan, CHENG Ming, *et al.* (1668)

Interference for Various Quench Agents of Chemical Disinfectants on Detection of Endotoxin Activities in Water ····· ZHANG Can, LIU Wen-jun, SHI Yun, *et al.* (1674)

Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Dairy Manure Biochar ····· MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, DIAO Jing-ru, *et al.* (1678)

Absorption of Uranium with Tea Oil Tree Sawdust Modified by Succinic Acid ····· ZHANG Xiao-feng, CHEN Di-yun, PENG Yan, *et al.* (1686)

Effect of Membrane Wettability on Membrane Fouling and Chemical Durability of SPG Membranes ····· ZHANG Jing, XIAO Tai-min, ZHANG Jing, *et al.* (1694)

TiO_2-Induced Photodegradation of Levofloxacin by Visible Light and Its Mechanism ····· GUO Hong-sheng, LIU Ya-nan, QIAO Qi, *et al.* (1700)

Performance of Novel Macromolecule Flocculant in the Treatment of Wastewater Containing Cr(Ⅵ) Ions ····· WANG Gang, DU Feng-ling, CHANG Qing, *et al.* (1707)

On-line Estimation for the Amount of Stored PHA in Activated Sludge Based on OUR-HPR Measurements ····· ZENG Shan-wen, WANG Ze-yu, GAO Jing, *et al.* (1713)

Formation Mechanism of Self-forming Dynamic Membrane During Separation of High-concentration Sewage Sludge Fermented for Acid Production ····· HUANG Shuai, LIU Hong-bo, YIN Bo, *et al.* (1720)

Influence of Air Flux on Municipal Sludge Biodrying in a Pilot Scale Test ····· ZHANG Yu, HAN Rong, LU Wen-jing, *et al.* (1727)

Extraction of Heavy Metals from Sludge Using Biodegradable Chelating Agent *N*,*N*-bis(carboxymethyl) Glutamic Acid Tetrasodium ····· WU Qing, CUI Yan-rui, TANG Xiao-xiao, *et al.* (1733)

Biodiversity and Function Analyses of BIOLAK Activated Sludge Metagenome ····· TIAN Mei, LIU Han-hu, SHEN Xin, *et al.* (1739)

Characteristics of Nitrogen Removal by a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterium YL ····· LIANG Xian, REN Yong-xiang, YANG Lei, *et al.* (1749)

Biodegradation Characteristics and Kinetics of *p*-nitrophenol by Strain *Arthrobacter* sp. CN2 ····· REN Lei, SHI Yan-hua, JIA Yang, *et al.* (1757)

Biodegradation of Pyrene by Intact Cells and Spores of *Brevibacillus brevis* ····· LIU Zhi-chen, YE Jin-shao, PENG Hui, *et al.* (1763)

Investigation of Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in Landfill ····· LI Lei, XU Jing, ZHAO You-cai, *et al.* (1769)

Investigation of Antibiotic Resistance of Indigenous Bacteria and Abundance of Class I Integron in Matrix of Constructed Wetlands of Different Configurations ····· MAI Xiao-bei, TAO Ran, YANG Yang, *et al.* (1776)

Effects of Nitrate and CH_4 on Anaerobic Oxidation of BETX in Landfill Cover Soils ····· LIU Rong, LONG Yan, WANG Li-li, *et al.* (1785)

Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Planted Larch Forest in Shanxi Plateau ····· YAN Jun-xia, LI Hong-jian, LI Jun-jian, *et al.* (1793)

Effects of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration and Temperature Sensitivity in Spring Maize Field in Semi-Arid Regions on Loess Plateau ····· JIANG Ji-shao, GUO Sheng-li, WANG Rui, *et al.* (1802)

Distribution Characteristics of Heavy Metals in the Street Dusts in Xuanwei and Their Health Risk Assessment ····· ZHANG Wen-chao, LÜ Sen-lin, LIU Ding-yu, *et al.* (1810)

Spatial Distribution of Magnetic Properties of Street Dust in Baoji City and Its Implications of Environment ····· ZHANG Jun-hui, WANG Jin, ZHANG Jian, *et al.* (1818)

Effect of Long-term Fertilizer Application on the Stability of Organic Carbon in Particle Size Fractions of a Paddy Soil in Zhejiang Province, China ····· MAO Xia-li, LU Kou-ping, SUN Tao, *et al.* (1827)

Effects of Different Reclaimed Scenarios on Soil Microbe and Enzyme Activities in Mining Areas ····· LI Jun-jian, LIU Feng, ZHOU Xiao-mei (1836)

Soil Microorganism Characteristics and Soil Nutrients of Different Wetlands in Sanjinag Plain, Northeast China ····· XIAO Ye, HUANG Zhi-gang, WU Hai-tao, *et al.* (1842)

Strengthening Effects of Sodium Salts on Washing Kerosene Contaminated Soil with Surfactants ····· HUANG Zhao-lu, CHEN Quan-yuan, ZHOU Juan, *et al.* (1849)

Effects and Biological Response on Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil ····· YANG Qian, WU Man-li, NIE Mai-qian, *et al.* (1856)

Enhanced Phytoextraction of Heavy Metals from Contaminated Soils Using *Sedum alfredii* Hance with Biodegradable Chelate GLDA ····· WEI Ze-bin, CHEN Xiao-hong, WU Qi-tang, *et al.* (1864)

Speciation Characteristics and Bioavailability of Heavy Metals in Oasis Soil Under Pb, Zn Combined Stress ····· JIN Cheng, ZHAO Zhuan-jun, NAN Zhong-ren, *et al.* (1870)

Influence of Sulfur on the Formation of Fe-Mn Plaque on Root and Uptake of Cd by Rice (*Oryza sativa* L.) ····· WANG Dan, LI Xin, WANG Dai-chang, *et al.* (1877)

Effects of Ozone on Photosynthesis of Several Plants ····· LI Miao-miao (1888)

A Method Research on Environmental Damage Assessment of a Truck Rollover Pollution Incident ····· CAI Feng, ZHAO Shi-bo, CHEN Gang-cai, *et al.* (1902)

《环境科学》第 6 届编辑委员会

主　编：欧阳自远

副主编：赵景柱　郝吉明　田　刚

编　委：（按姓氏笔画排序）

万国江　王华聪　王凯军　王绪绪　田　刚　田　静　史培军

朱永官　刘志培　刘　毅　汤鸿霄　孟　伟　周宗灿　林金明

欧阳自远　赵景柱　姜　林　郝郑平　郝吉明　聂永丰　黄　霞

黄　耀　鲍　强　潘　纲　潘　涛　魏复盛

环 境 科 学

（HUANJING KEXUE）

（月刊　1976 年 8 月创刊）

2015 年 5 月 15 日　第 36 卷　第 5 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 36　No. 5　May 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