

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第8期

Vol.36 No.8

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

基于16S rRNA 基因测序法分析北京霾污染过程中 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 细菌群落特征..... 王步英,郎继东,张丽娜,方剑火,曹晨,郝吉明,朱昕,田埂,蒋靖坤 (2727)

北京城区冬季降尘微量元素分布特征及来源分析 熊秋林,赵文吉,郭道宇,陈凡涛,束同同,郑晓霞,赵文慧 (2735)

北京市典型餐饮企业油烟中醛酮类化合物污染特征 程婧晨,崔彤,何万清,聂磊,王军玲,潘涛 (2743)

基于实际道路交通流信息的北京市机动车排放特征 樊守彬,田灵娣,张东旭,曲松 (2750)

夏季珠江三角洲地区 PM_{2.5} 化学组分特征及其对大气能见度的影响 杨毅红,瞿群,刘随心,李雄,钟佩仪,陶俊 (2758)

隧道工人的 PM₁₀ 职业暴露特征调查分析及其健康风险评价 向华丽,杨俊,仇珍珍,雷万雄,曾婷婷,兰志财 (2768)

基于在线监测的江苏省大型固定燃煤源排放清单及其时空分布特征 张英杰,孔少飞,汤莉莉,赵天良,韩永翔,于红霞 (2775)

柴达木盆地东部降水氢氧同位素特征与水汽来源 朱建佳,陈辉,巩国丽 (2784)

长江口-浙闽沿岸沉积色素的分布特征及其指示意义 李栋,姚鹏,赵彬,王金鹏,潘慧慧 (2791)

“引江济太”过程中中江-望虞河-贡湖氮、磷输入特征研究 潘晓雪,马迎群,秦延文,邹华 (2800)

重庆市典型城镇区地表径流污染特征 王龙涛,段丙政,赵建伟,华玉妹,朱端卫 (2809)

调水调沙对黄河下游颗粒有机碳运输的影响 张婷婷,姚鹏,王金鹏,潘慧慧,高立蒙,赵彬,李栋 (2817)

青藏高原冰川区可溶性有机碳含量和来源研究 严芳萍,康世昌,陈鹏飞,柏建坤,李洋,胡召富,李潮流 (2827)

岩溶区地下水补给型水库表层无机碳时空变化特征及影响因素 李建涛,蒲俊兵,袁道先,刘文,肖琼,于爽,张陶,莫雪,孙平安,潘谋成 (2833)

室内模拟不同因子对岩溶作用与碳循环的影响 赵瑞一,吕现福,段逸凡 (2843)

新乡市地表水体 HCHs 和 DDTs 的分布特征及生态风险评价 冯精兰,余浩,刘书卉,刘梦琳,孙剑辉 (2849)

青木关地下河系统中不同含水介质下正构烷烃对比研究 梁作兵,孙玉川,王尊波,江泽利,廖昱,谢正兰,张媚 (2857)

三峡库区长寿湖水体不同形态汞的空间分布特征 白薇扬,张成,赵锋,唐振亚,王定勇 (2863)

燃煤电厂周围渔业养殖行为对水生生态环境中汞形态变化的影响 梁鹏,王远娜,尤琼智,高云飞,何杉杉 (2870)

运用硫同位素、氮氧同位素示踪里湖地下河硫酸盐、硝酸盐来源 李瑞,肖琼,刘文,郭芳,潘谋成,于爽 (2877)

藻华聚集的生态效应:对凤眼莲叶绿素和光合作用的影响 刘国锋,何俊,杨轶中,韩士群 (2887)

DOM 对被动采样技术的影响与应用 于尚云,周岩梅 (2895)

蛋白质对 PVDF 超滤膜污染行为的界面微观作用力解析 王旭东,周森,孟晓荣,王磊,黄丹曦,夏四清 (2900)

水环境中碳纳米管对沙丁胺醇光降解的影响 汪祺,韩佳芮,魏博凡,周磊,张亚,杨曦 (2906)

β-In₂S₃ 的制备及其太阳光下降解土霉素 艾翠玲,周丹丹,张嵘嵘,邵享文,雷英杰 (2911)

排水管道沉淀物氮释放特性的研究 陈红,卓琼芳,许振成,王劲松,魏清伟 (2918)

生物膜 CANON 反应器中沉积物影响及其成因分析 付昆明,王会芳,左早荣,仇付国 (2926)

ABR-MBR 一体化工艺节能降耗措施优化研究 吴鹏,陆爽君,徐乐中,刘捷,沈耀良 (2934)

两个 CANON 污水处理系统中氨氧化古菌的丰度和多样性研究 高景峰,李婷,张树军,樊晓燕,潘凯玲,马谦,袁亚林 (2939)

ABR 耦合 CSTR 一体化工艺好氧颗粒污泥形成机制及其除污效能研究 巫恺澄,吴鹏,徐乐中,李月寒,沈耀良 (2947)

珠江三角洲地区土壤有机氯农药分布特征及风险评价 窦磊,杨国义 (2954)

广西都安县耕地土壤重金属污染风险评价 吴洋,杨军,周小勇,雷梅,高定,乔鹏伟,杜国栋 (2964)

开封市公园地表灰尘重金属污染及健康风险 段海静,蔡晓强,阮心玲,全致琦,马建华 (2972)

我国西南地区氮饱和和马尾松林土壤和植物¹⁵N自然丰度对长期氮施加的响应 刘文静,康荣华,张婷,朱婧,段雷 (2981)

黄土高原纬度梯度上的植物与土壤碳、氮、磷化学计量学特征 李婷,邓强,袁志友,焦峰 (2988)

开顶式气室原位研究水稻稻富集对大气汞浓度升高的响应 陈剑,王章玮,张晓山,秦普丰,陆海军 (2997)

接种丛枝菌根真菌对蜈蚣草吸收砷的影响 郑文君,王明元 (3004)

水稻种植对黑土微生物生物量和碳源代谢功能的影响 赵志瑞,崔丙健,侯彦林,刘上千,王岩 (3011)

固定化菌剂载体材料腐解产物对污染土壤中砷解吸的影响 全冬丽,双生晴,李晓军,邓万荣,赵然然,贾春云,巩宗强 (3018)

零价铁和碱激发矿渣稳定/固定化处理铬渣研究 陈忠林,李金春子,王斌远,樊磊涛,沈吉敏 (3026)

Fe³⁺ 负载凹凸棒土 (Fe/ATP) 结构表征及其稳定化修复镉 (Cd) 机制研究 杨蓉,李鸿博,周永莉,陈静,王琳玲,陆晓华 (3032)

原位生物修复提高多环芳烃污染土壤农作安全性 焦海华,潘建刚,徐圣君,白志辉,王栋,黄占斌 (3038)

镉-八氯代二苯并呋喃复合污染土壤中紫茉莉对镉的修复能力 张杏丽,邹威,周启星 (3045)

不同水分条件对蜈蚣草修复砷污染土壤的影响 刘秋辛,阎秀兰,廖晓勇,林龙勇,杨静 (3056)

磷矿粉和腐熟水稻秸秆对土壤铅污染的钝化 汤帆,胡红青,苏小娟,付庆灵,朱俊 (3062)

洛克沙肿在青菜及土壤中的残留及降解特性 邵婷,姚春霞,沈源源,张玉洁,苏楠楠,周守标 (3068)

3 种典型有机污染物对 2 种水生生物的急性毒性及安全评价 杨扬,李雅洁,崔益斌,李梅 (3074)

石油污染物对海底微生物燃料电池性能的影响及加速降解效应 孟瑶,付玉彬,梁生康,陈伟,柳昭慧 (3080)

Cu-Mn-Ce/分子筛催化剂吸附甲苯后的微波原位再生及床层温度分布探究 虎雪姣,卜龙利,梁欣欣,孟海龙 (3086)

热处理对猪粪高固厌氧消化产甲烷能力的影响 胡玉瑛,吴静,王士峰,曹知平,王凯军,左剑恶 (3094)

磷石膏对麦田 CO₂ 排放和小麦产量的影响及其经济环境效益分析 李季,吴洪生,高志球,尚小厦,郑培慧,印进,Kakpa Didier,任迁琪, Ogou Katchele Faustin,陈素云,徐亚,姚童言,李炜,钱景珊,马世杰 (3099)

全氟和多氟烷基化合物的环境风险评估研究现状、不确定性与趋势分析 郝薛文,李力,王杰,曹燕,刘建国 (3106)

《环境科学》征订启事 (2757) 《环境科学》征稿简则 (2767) 信息 (2734,2783,3073,3079)

β - In_2S_3 的制备及其太阳光下降解土霉素

艾翠玲^{1,3}, 周丹丹¹, 张嵘嵘¹, 邵享文¹, 雷英杰^{2,3}

(1. 福州大学土木工程学院, 福州 350116; 2. 天津理工大学化学化工学院, 天津 300384; 3. 商洛学院陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 商洛 726000)

摘要: 利用水热反应法制备 β - In_2S_3 纳米颗粒光催化剂, 并利用 SEM、TEM 和 XRD 等对其进行表征; 采用土霉素溶液模拟四环素类抗生素废水, 探讨 In_2S_3 对土霉素的降解效果. 结果表明, β - In_2S_3 为立方相纳米颗粒结构, 该纳米颗粒由纳米片组成, 直径约 15 ~ 30 nm. 以太阳光为辐射光源, In_2S_3 对土霉素具有良好的光催化降解效果, 在 4 h 内对初始浓度为 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的土霉素降解率可达 98% 以上. 降解土霉素后的催化剂在无水乙醇中清洗并烘干, 经 4 次循环利用后, β - In_2S_3 的降解能力仍能达到 85% 以上, 表明 β - In_2S_3 光催化剂具有良好的稳定性以及光催化活性.

关键词: β - In_2S_3 ; 水热反应; 光催化降解; 土霉素; 太阳光

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)08-2911-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.2015.08.025

Preparation of β - In_2S_3 and Catalytic Degradation of Oxytetracycline Under Solar Light Irradiation

AI Cui-ling^{1,3}, ZHOU Dan-dan¹, ZHANG Rong-rong¹, SHAO Xiang-wen¹, LEI Ying-jie^{2,3}

(1. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China; 2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China; 3. Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, China)

Abstract: The preparation of β - In_2S_3 nanomaterial was carried out by reacting $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ with thioacetamide through hydrothermal process at 120°C for 12 h. The size and morphology of In_2S_3 were characterized by the scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) while the degradation efficiency was evaluated by the photocatalytic degradation of oxytetracycline under natural sunlight. The results revealed that β - In_2S_3 nanoparticles are made up of nanosheets with a length of 15-30 nm and with high efficient catalytic performance, in which more than 98% of the initial oxytetracycline (30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) was degraded in 4 h. Furthermore, the prepared β - In_2S_3 can be recycled and kept efficient catalytic performance above 85% even after reusing for four times, which reflected the good stability and relative photocatalytic activity of In_2S_3 .

Key words: β - In_2S_3 ; hydrothermal process; photocatalytic degradation; oxytetracycline; solar light

近年来,随着畜牧业和渔业现代化、规模化发展,抗生素由于其具有良好的杀菌抑菌作用,而作为药物添加剂被广泛应用于防止动物及水产品的疾病感染.但是,抗生素大多不能被完全吸收,约有 40% ~ 90% 以母体或代谢物形式排出动物体外^[1],进入土壤和水体环境,对土壤生态系统、水体生态系统的健康产生毒害,并通过食物链最终对人体健康产生危害^[2-4].

我国抗生素用量位于世界前列,滥用抗生素导致的环境污染和生态毒害日益严重.四环素类抗生素由于价格低廉、药效显著,在医疗和养殖领域大量使用使其成为第二大常用抗生素^[5],同时由于其性质相对稳定,具有一定的持久性,易于在环境中残留,目前在土壤、地表水和地下水中均频频检测到四环素类抗生素的存在^[6,7].处理抗生素类废水一般采用常规的厌氧-好氧生物处理工艺,处理效果不

理想^[8].而高级氧化技术(AOPs)依靠羟基自由基的高反应活性,对有机物特别是难降解有机物有很高的去除率.迄今为止,高级氧化技术用于四环素类抗生素的降解主要有:光 Fenton 氧化^[9,10]、臭氧氧化^[11]、光催化氧化^[12-14]等,其中,光催化技术作为一种环保的新型技术,不仅可降解多种有机污染物,使许多不易通过传统方法处理的物质得到矿化,而且催化剂具有安全无毒、稳定性高、不产生二次污染、可循环利用,是一种既节约能源,又符合环保理念的“绿色”方法.

In_2S_3 是一种重要的 III-VI 族半导体光催化剂

收稿日期: 2014-12-12; 修订日期: 2015-03-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(21202019); 留学回国人员科研启动基金项目(教外司留[2011]1568号); 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室开放基金项目(2014SKY-WK008, 2014SKY-WK005)

作者简介: 艾翠玲(1969~),女,博士,副教授,主要研究方向水处理理论与技术, E-mail: aicuilin@163.com

料,其禁带宽度为 2.0 ~ 2.2 eV,属于中等带宽半导体^[15],可利用可见光,甚至是太阳光作为光催化光源。 In_2S_3 存在 3 种不同的缺陷结构形式: $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ (defect cubic)、 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (defect spinel)、 $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ (layered structure)^[16]。其中, $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 具有优越的光电特性、稳定的化学组成、无毒性等优点,被广泛应用在催化剂^[17]、光催化产氢^[18]、太阳能电池^[19]、光电子器件^[20]等方面。因此, $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 被认为是一种性能良好、很有潜力的 n 型半导体材料。

目前尚未见将 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 应用于处理难降解废水的报道。本文利用水热反应法制备出 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 纳米颗粒光催化剂,并以室外太阳光作为辐射光源,以土霉素溶液作为四环素类抗生素废水模型,研究 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 纳米颗粒对四环素类抗生素废水的降解能力,分析溶液 pH 值、太阳光光强等影响因素对其催化性能的影响,并考察催化剂的重复使用性能,探讨太阳光催化去除四环素类抗生素废水的可行性。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

水合硝酸铟、土霉素,购自阿拉丁试剂有限公司;硫代乙酰胺、无水乙醇、氢氧化钠、盐酸等均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

场发射扫描电子显微镜 (HITACHI S-4800) 购于日本日立公司;场发射透射电子显微镜 (Tecnai G2 F20 S-TWIN 200KV) 购于美国 FEI;X 射线粉末衍射仪 (X'Pert Pro MPD) 购于荷兰飞利浦公司;土霉素吸收波长,采用美国泊金埃尔默有限公司生产的 Lambda800 型紫外可见近红外分光光度计在 200 ~ 800 nm 的波长范围内,对其进行全波段光谱扫描;太阳光强采用上海嘉定学联仪表厂生产的 JD-3 型光照度计进行测定。

每个样品分别平行测试 3 次取平均值。

1.2 In_2S_3 的制备

在室温条件下,取一定量的水合硝酸铟加入到蒸馏水中,搅拌 30 min,再加入硫代乙酰胺,接着搅拌 30 min,形成澄清透明的无色溶液。将上述溶液移入高压反应釜中,120℃ 下进行水热反应,待其自然冷却至室温后,将反应后所得沉淀物移入离心管,用无水乙醇洗涤 3 次,去除可能残留的阳离子和阴离子,然后置于干燥箱,60℃ 下烘干 24 h。取出置于研钵中研磨,制得 In_2S_3 催化剂。

1.3 土霉素浓度的测试方法

称取 0.6000 g 土霉素标准品,超声分散溶解于

蒸馏水中,磁力搅拌 6 h,然后转移至 1 000 mL 容量瓶中,配制成 600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的土霉素贮备液。用逐级稀释法,将土霉素贮备液分别稀释为 50、40、30、20、10、5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的待测溶液。

采用紫外-可见分光光度计对土霉素溶液进行全波段光谱扫描,得到土霉素检测的最佳波长 352 nm,用 1 cm 石英比色皿,测得不同土霉素浓度下的吸光度。根据 Lambert-Beer 定律,建立吸光度与土霉素浓度的标准曲线。实验过程中土霉素的浓度通过测其吸光度,从标准曲线上查得土霉素的浓度。

1.4 In_2S_3 的催化性能测试

以土霉素溶液的去除率作为活性评价指标,探讨光催化剂 In_2S_3 的组成对光催化性能的影响。光催化降解土霉素时,催化剂用量 2.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,反应液体积 50 mL,土霉素溶液初始浓度 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在太阳光照射下,每隔 30 min 取样一次,用孔径 0.45 μm 的有机膜过滤,取滤液测定吸光度,计算土霉素的去除率。

2 结果与讨论

2.1 In_2S_3 的性能表征

图 1 为 In_2S_3 的扫描电子显微镜 (SEM) 图。从中可看出,所制得的催化剂形貌比较规则,大小分布较均匀,呈颗粒状,这种颗粒由数以百计的纳米片组成,粒径约在 15 ~ 30 nm 之间。

图 2 为 In_2S_3 的透射电子显微镜 (TEM) 图。从透射电镜图中更直接地观察到催化剂的表面形态和颗粒大小,催化剂粒径尺寸较小,与 SEM 测试结果基本一致。催化剂颗粒表面并不平滑,颗粒是由许多薄片、纤维相互重叠、堆积、排列组成的,纳米纤维镶嵌在连续排列的纳米片中,形成亮与暗的鲜明对比。这可能是由于纳米片朝向与透射电子显微镜电子束来向形成各种角度。当纳米片的朝向与电子束平行时,观察到的纳米片颜色较黑;当纳米片的朝向与电子束垂直时,观察到的纳米片颜色较亮。也可能是由于纳米片厚度的影响,当许多朝向、角度不一纳米片相互重叠在一起时,呈现出较黑的状态。从图 2 中可清楚地看到晶格条纹是不连续的,表明该区域是由有着不同取向的各种微晶组成的。

为进一步确定纳米颗粒的实质,对颗粒的晶格条纹进行分析和测量,结果如图 3 所示。其中纳米颗粒的晶格条纹清晰可见,运用 Gatan 公司的 Digital Micrograph 软件分析,测得纳米颗粒的晶格条纹间距约为 0.320 nm,与立方相 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 的 (311)

F

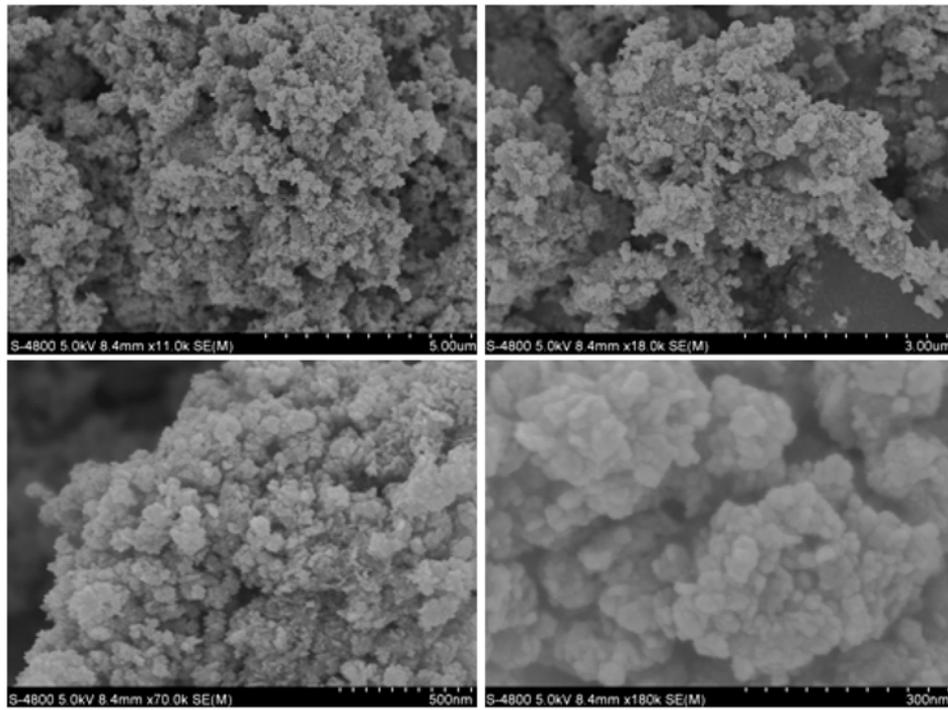


图1 In_2S_3 的扫描电子显微镜图

Fig. 1 SEM images of In_2S_3

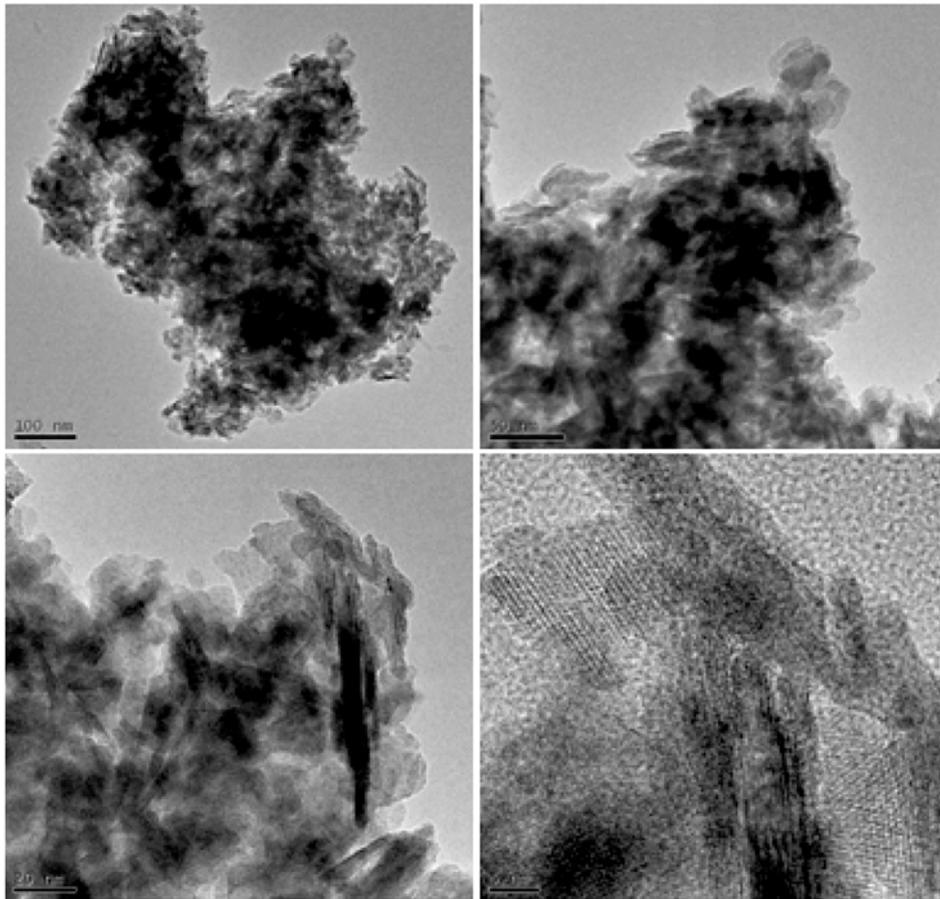


图2 In_2S_3 的透射电子显微镜图

Fig. 2 TEM images of In_2S_3

距相一致^[21],说明 In_2S_3 颗粒的优势晶面为 (311) 晶面. TEM 分析证实所制备的催化剂为立方相 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$.

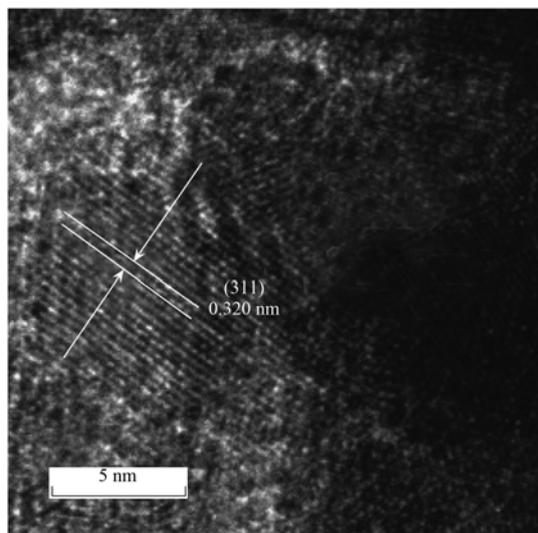


图3 In_2S_3 的晶格条纹

Fig. 3 Lattice fringe image of In_2S_3

图4为 In_2S_3 催化剂的X射线粉末衍射(XRD)图. 通过XRD的表征测试,研究 In_2S_3 的晶型结构、粒径尺寸.

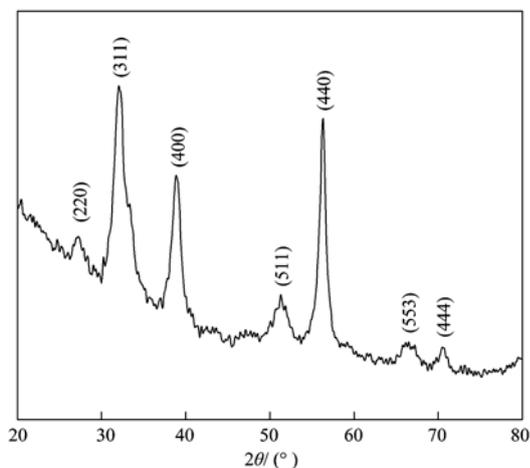


图4 In_2S_3 的X射线粉末衍射分析

Fig. 4 XRD spectra of In_2S_3

衍射角 2θ 为 27.6° 、 32.1° 、 38.9° 、 51.3° 、 56.3° 、 66.3° 和 70.5° ,分别对应立方相 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 的 (220)、(311)、(400)、(511)、(440)、(553)和 (444) 晶面的衍射峰^[22,23] (JCPDS No. 00-032-0456). 该立方相 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 属于 P 空间群,原始立方晶胞参数 $a = 1.0734 \text{ nm}$.

利用 Scherrer 公式由 (440) 晶面的衍射半峰宽求得催化剂的平均粒径大小为 22 nm ,这与 TEM 表

征的结果基本保持一致. 在图4中没有看到 In_2O_3 、或其他 In_2S_3 晶型的衍射峰,说明制备的 In_2S_3 样品晶体纯净,没有其他杂质相生成. 由此推断,通过水热法成功制备出了纯的立方相 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$.

2.2 In_2S_3 对土霉素的降解性能

2.2.1 土霉素的自降解

取 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 7 的土霉素 50 mL ,在不投加催化剂的情况下,分别在太阳光 ($10\,000 \sim 200\,000 \text{ lx}$)、可见光 (波长范围 $400 \sim 800 \text{ nm}$) 和避光条件下进行实验,间隔 1 h 取一次样,用紫外可见分光光度计测量其吸光度,分析浓度变化,考察土霉素在不同光照条件下的稳定性;同时在太阳光 (光强 $21\,500 \text{ lx}$) 条件下,加入 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ In_2S_3 作为对照实验组,以对比评价 In_2S_3 在太阳光条件下的光催化活性. 实验结果如图5所示.

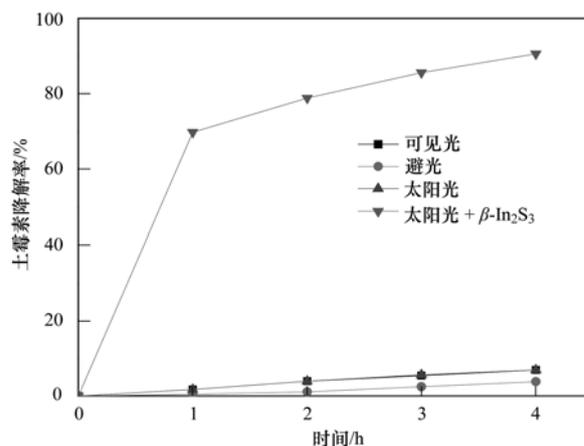


图5 不同光源下土霉素的浓度变化曲线

Fig. 5 Concentration variation curve of oxytetracycline under different light sources

由图5可知,太阳光照射 4 h ,土霉素降解率 6.92% ;可见光照射 4 h ,土霉素降解率 6.89% ;避光条件下搅拌 4 h ,土霉素降解率仅为 3.81% ;而太阳光照射,并投加催化剂,土霉素的降解率可达 90.62% . 由此证明土霉素的自降解、搅拌对土霉素的光催化效果影响很小,可忽略不计.

太阳光、可见光照射下,土霉素自身会发生轻微分解,这是因为废水中的部分感光物质在光的照射下获得光量子处于激发态,然后把能量传递给抗生素分子使抗生素分子易于发生化学反应,而转化成小分子有机物质^[24,25],从而使土霉素出现轻微分解. 避光条件下搅拌一定时间,土霉素发生很微量分解,这可能是由于土霉素在水溶液中发生了水解^[26].

2.2.2 土霉素初始 pH 值对降解率的影响

溶液的初始 pH 值直接影响到催化剂表面的电

荷特性,在土霉素初始浓度为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, In_2S_3 投加量为 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, pH 值对土霉素吸附 100 min 的影响如图 6 所示. 从中可知,随着 pH 值的增大, In_2S_3 对土霉素的吸附量先增加后减小,这主要是因为溶液的 pH 值影响 In_2S_3 的表面电荷^[27].

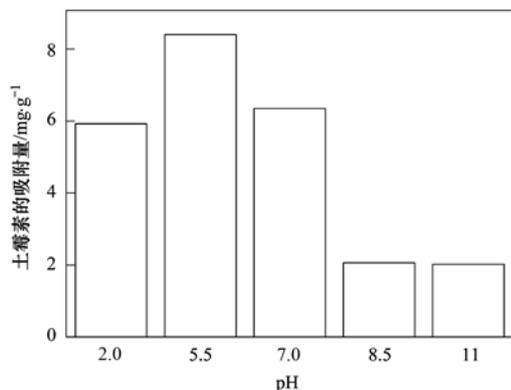


图 6 In_2S_3 对土霉素的吸附曲线

Fig. 6 Adsorption curve of In_2S_3 to oxytetracycline without irradiation

在土霉素初始浓度为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 分别调节土霉素的 pH 值为 2.0、5.5、7.0、8.5、11.0, In_2S_3 投加量为 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 太阳光照射 4 h, 溶液的初始 pH 值对土霉素的降解影响如图 7 所示.

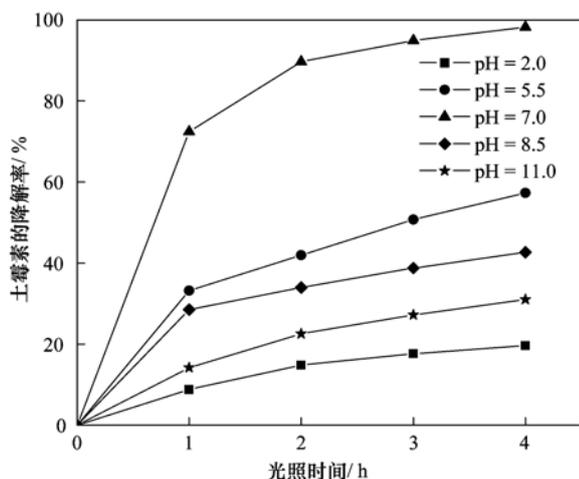


图 7 pH 值对降解率的影响

Fig. 7 Effects of pH values on degradation efficiency

土霉素的初始 pH 值对土霉素的降解效果有着显著影响,随 pH 值增大, In_2S_3 对土霉素的降解率表现为先急剧增大后减小. 本实验中,土霉素的 pH 值为 7.0 时, In_2S_3 对土霉素的降解率可达 98% 以上.

pH 值主要是通过催化剂表面的带电特性和溶液中土霉素的存在状态这两个方面来影响光催化活

性的. In_2S_3 的 Zeta 电位测试结果为 $\text{pH}_{\text{zpc}} = 3.80$. 对于土霉素这类具有酸碱解离基团的抗生素, pH 值能够改变其存在形式和光化学性质^[28]. 土霉素发生酸碱解离反应能形成带电荷物质,而这种带电荷物质与土霉素具有不同的光化学活性^[29]. 在不同的 pH 值范围内,土霉素存在 4 种不同的带电状态. 在 $\text{pH} = 2.0$ 的酸性条件下,二甲基氨基基团质子化,成为 OTC^+ ,带一个正电荷;在 $\text{pH} = 5.5$ 的偏酸性条件下和 $\text{pH} = 7.0$ 的中性条件下,土霉素的存在形式为 OTC ,不带电荷;在 $\text{pH} = 8.5$ 的偏碱性条件下,土霉素的存在形式为 OTC^- ,带一个负电荷;在 $\text{pH} = 11.0$ 的碱性条件下,土霉素的存在形式为 OTC^{2-} ,带两个负电荷^[30]. 当土霉素溶液的 pH 为 2.0 时, In_2S_3 表面带大量正电荷,与带一个正电荷的 OTC^+ 产生静电排斥作用,不利于 OTC^+ 在 In_2S_3 表面的吸附,影响了土霉素的光催化降解效果;当土霉素溶液的 pH 为 5.5、7.0 时,土霉素不带电荷, In_2S_3 表面带负电荷,有利于空穴从颗粒内部转移至颗粒表面,与其表面上附着的 H_2O 、 OH^- 等反应形成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$),促进土霉素分子的氧化,提高光催化降解率. 随着溶液的 pH 值增加, In_2S_3 表面所带负电荷量增加,能使更多的光生空穴转移至其表面,加快了对土霉素的光催化降解. 当土霉素溶液的 pH 为 8.5, In_2S_3 表面所带负电荷量继续增加,因而由光生空穴产生的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 数量增加,带一个负电荷的 OTC^- 其环上的高电子云密度区域更容易受到羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的攻击,有利于光催化反应的进行. 但由于带负电荷的 In_2S_3 和 OTC^- 之间的静电排斥力,减弱了 In_2S_3 对 OTC^- 的吸附,进而减弱了光催化的反应速率;当土霉素溶液的 pH 为 11.0, In_2S_3 表面带大量负电荷,过大的静电斥力导致 In_2S_3 对 OTC^{2-} 吸附量微乎其微. 另外,土霉素容易与碱发生反应,从而影响催化剂的吸附和光催化活性的发挥,大大降低了光催化反应速率.

2.2.3 光强对降解率的影响

In_2S_3 投加量为 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 土霉素溶液初始浓度为 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在不同光强太阳光下催化反应 4 h. 实验每隔 1 h 取一次样,离心,测其吸光度.

太阳光下 In_2S_3 对土霉素溶液的光催化降解效果如图 8 所示.

从图 8 可看出,在照度为 21 500、50 000、80 000 lx 的太阳光下,光催化反应 4 h 后,土霉素溶液的降解率分别为 90.62%、94.62%、98.10%. 实

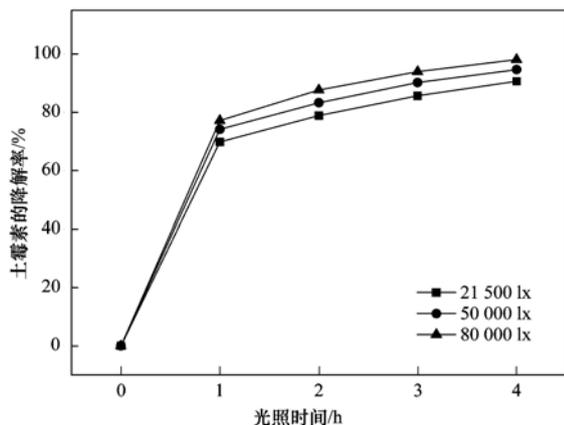


图 8 In_2S_3 太阳光下催化降解土霉素溶液

Fig. 8 Degradation of oxytetracycline for In_2S_3 under sunlight irradiation

验表明:在太阳光照条件下, In_2S_3 对土霉素溶液的降解率都在 90% 以上,而且光强对土霉素的降解效果影响不显著.

2.2.4 重复利用 In_2S_3 降解土霉素

以 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的土霉素溶液为目标污染物, 催化剂投加量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 进行 4 次光催化降解实验, 以每次的降解率作为当次循环周期的活性评价指标. 每次光催化反应后, 对催化剂进行回收, 用无水乙醇清洗 3 次, 放入烘箱中于 60°C 下干燥 24 h. 烘干后在同等条件下进行光催化降解土霉素的重复实验. 实验结果如图 9 所示.

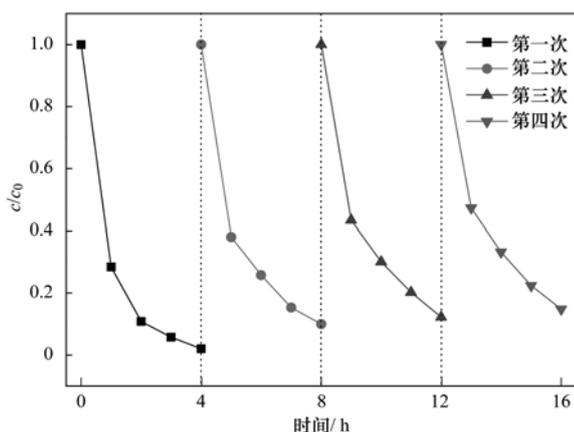


图 9 In_2S_3 太阳光催化降解土霉素的重复利用

Fig. 9 Reuse experiments about photocatalytic degradation of oxytetracycline for In_2S_3 under sunlight irradiation

由图 9 可知, 第一次光催化反应 4 h 后, In_2S_3 对土霉素的降解率降低不到 1%; 四次循环后, In_2S_3 对土霉素的降解率为 85.21%, 但随着催化剂循环次数增多, In_2S_3 对土霉素的降解率略有下降. 这可能是由于反应产物和中间产物在 In_2S_3 表面沉

积, 占据 In_2S_3 的活性位点, 导致催化剂活性降低, 进而影响 In_2S_3 对土霉素的降解率, 但其降解率仍在 85% 以上. 说明 In_2S_3 光催化剂具有良好的稳定性以及光催化活性, 能够在实际中广泛应用.

2.2.5 土霉素处理前后 UV-Vis 曲线分析

在 In_2S_3 光催化降解土霉素的反应体系中, 随着光催化反应的进行, 可观察到土霉素的颜色由原始的淡黄色逐渐变得澄清透明. 为进一步研究土霉素的降解变化过程, 实验取 In_2S_3 的投加量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 对 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的土霉素进行 6 h 的光催化实验, 每隔 1 h 取样一次, 离心分离得到上清液, 对所取样品的上清液进行紫外-可见吸收光谱扫描, 实验结果如图 10 所示.

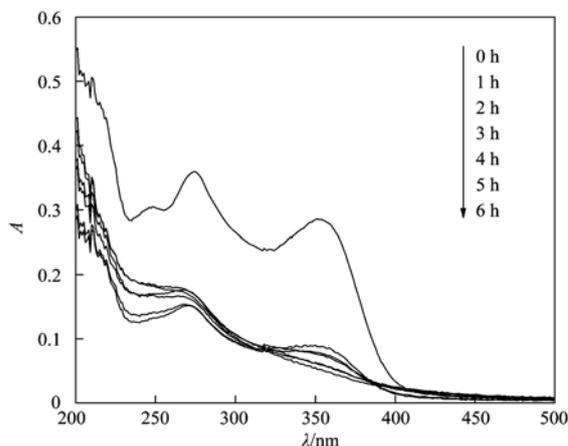


图 10 土霉素的 UV-Vis 吸收光谱变化

Fig. 10 UV-Vis absorption spectral changes of oxytetracycline

从图 10 可看出, 光催化反应前, 土霉素在 274 nm、352 nm 两处有明显的特征吸收峰, 为其主体结构萘酚环发色基团产生的. 光照 1 h 后, 波长 274 nm、352 nm 两处的特征峰出现大幅度的减弱. 随着光照时间的增加, 波长 274 nm、352 nm 两处的特征峰逐渐减弱. 光照 6 h 后, 波长 274 nm、352 nm 两处的特征峰基本消失, 并且没有新的特征峰出现. 说明土霉素的四环结构已被 In_2S_3 破坏, 土霉素在光催化反应中已转化成了其他物质, 对土霉素经 In_2S_3 光催化降解的最终产物还需做进一步研究.

3 结论

通过水热合成法制备 In_2S_3 , 利用 SEM、TEM、XRD 等表征手段对所制备的 In_2S_3 的表面形貌、晶粒大小、元素组成等进行研究. 结果表明: 所制备的催化剂为立方相 $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, 颗粒的粒径约为 22 nm, 颗粒小且分布均匀. In_2S_3 光催化降解土霉素实验中: 催化剂的最佳投加量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 土霉素溶液

的最佳 pH 值为 7 时, In_2S_3 对 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 土霉素的光催化降解率可达 98.16%。在循环利用实验中, In_2S_3 第 4 次利用时的降解率仍可达到首次降解时的 85% 以上。因此 β - In_2S_3 具有良好的实用化前景。

参考文献:

- [1] 李兆君, 姚志鹏, 张杰, 等. 兽用抗生素在土壤环境中的行为及其生态毒理效应研究进展[J]. 生态毒理学报, 2008, **3**(1): 15-20.
- [2] Martinez J L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants[J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(11): 2893-2902.
- [3] Arikan O A, Mulbry W, Rice C. Management of antibiotic residues from agricultural sources: Use of composting to reduce chlortetracycline residues in beef manure from treated animals[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**(2-3): 483-489.
- [4] 朱赛嫦, 王静, 邵卫伟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测地表水中 18 种药物与个人护理品的残留量[J]. 色谱, 2013, **31**(1): 15-21.
- [5] Gu C, Karthikeyan K G. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(8): 2660-2667.
- [6] 魏瑞成, 葛峰, 陈明, 等. 江苏省畜禽养殖场水环境中四环素类抗生素污染研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29**(6): 1205-1210.
- [7] 吴楠, 乔敏. 土壤环境中四环素类抗生素残留及抗性基因污染的研究进展[J]. 生态毒理学报, 2010, **5**(5): 618-627.
- [8] 姜安玺, 李德强, 相会强, 等. 水解酸化-生物接触氧化工艺在抗生素废水处理中的应用[J]. 安全与环境学报, 2002, **2**(2): 3-6.
- [9] Bautitz I R, Nogueira R F P. Degradation of tetracycline by photo-fenton process-solar irradiation and matrix effects [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, **187**(1): 33-39.
- [10] 苟世霞, 王春荣, 于晓华, 等. Photo-Fenton 高级氧化技术处理土霉素废水的研究[J]. 甘肃科学学报, **25**(3): 43-46.
- [11] Khan M H, Bae H, Jung J Y. Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: Proposed degradation intermediates and pathway[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **181**(1-3): 659-665.
- [12] Zhao C, Deng H, Li Y, *et al.* Photodegradation of oxytetracycline in aqueous by 5A and 13X loaded with TiO_2 under UV irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **176**(1-3): 884-892.
- [13] Palominos R A, Mondaca M A, Giraldo A, *et al.* Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO_2 and ZnO suspensions[J]. Catalysis Today, 2009, **144**(1-2): 100-105.
- [14] 叶林静, 关卫省, 宋优男, 等. 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 核壳材料的制备及降解四环素类抗生素[J]. 应用化学, **30**(9): 1023-1029.
- [15] Cao G X, Zhao Y B, Wu Z S. Synthesis and characterization of In_2S_3 nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, **472**(1-2): 325-327.
- [16] Fu X L, Wang X X, Chen Z X, *et al.* Photocatalytic performance of tetragonal and cubic β - In_2S_3 for the water splitting under visible light irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, **95**(3-4): 393-399.
- [17] Yang M Q, Weng B, Xu Y J. Improving the visible light photoactivity of In_2S_3 -graphene nanocomposite via a simple surface charge modification approach[J]. Langmuir, 2013, **29**(33): 10549-10558.
- [18] Chai B, Peng T Y, Zeng P, *et al.* Synthesis of fluorinated In_2S_3 decorated with TiO_2 nanoparticles for efficient photocatalytic hydrogen production under visible light[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, **21**(38): 14587-14593.
- [19] Dalas E, Kobotiatis L. Primary solid-state batteries constructed from copper and indium sulphides [J]. Journal of Materials Science, 1993, **28**(24): 6595-6597.
- [20] Nomura R, Inazawa S J, Kanaya K, *et al.* Thermal decomposition of butylindium thiolates and preparation of indium sulfide powders[J]. Applied Organometallic Chemistry, 1989, **3**(2): 195-197.
- [21] Kim Y H, Lee J H, Shin D-W, *et al.* Synthesis of shape-controlled β - In_2S_3 nanotubes through oriented attachment of nanoparticles[J]. Chemical Communications, 2010, **46**(13): 2292-2294.
- [22] Chen L Y, Zhang Z D, Wang W Z. Self-assembled porous 3D flowerlike β - In_2S_3 structures: synthesis, characterization, and optical properties [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**(11): 4117-4123.
- [23] Franzman M A, Brutchey R L. Solution-phase synthesis of well-defined indium sulfide nanorods [J]. Chemistry of Materials, 2009, **21**(9): 1790-1792.
- [24] Prados-Joya G, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, *et al.* Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation[J]. Water Research, 2011, **45**(1): 393-403.
- [25] Yuan F, Hu C, Hu X X, *et al.* Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/ H_2O_2 process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **185**(2-3): 1256-1263.
- [26] Xuan R C, Arisi L, Wang Q Q, *et al.* Hydrolysis and photolysis of oxytetracycline in aqueous solution [J]. Journal of Environmental Science and Health Part B, 2010, **45**(1): 73-81.
- [27] 李坤林, 陈武强, 李小婷, 等. UV/Si-FeOOH/ H_2O_2 氧化降解水中邻苯二甲酸二甲酯[J]. 环境科学, 2010, **31**(9): 2075-2079.
- [28] Rubert K F, Pedersen J A. Kinetics of oxytetracycline reaction with a hydrous manganese oxide[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(23): 7216-7221.
- [29] Ge L K, Chen J W, Qiao X L, *et al.* Light-source-dependent effects of main water constituents on photodegradation of phenolic antibiotics: mechanism and kinetics[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(9): 3101-3107.
- [30] Kulshrestha P, Giese R F, Aga D S. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: insights on factors affecting its mobility in soil[J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(15): 4097-4105.

CONTENTS

Characterizing Beijing's Airborne Bacterial Communities in PM _{2.5} and PM ₁₀ Samples During Haze Pollution Episodes Using 16S rRNA Gene Analysis Method	WANG Bu-ying, LANG Ji-dong, ZHANG Li-na, <i>et al.</i> (2727)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Dustfall Trace Elements During Winter in Beijing	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, GUO Xiao-yu, <i>et al.</i> (2735)
Pollution Characteristics of Aldehydes and Ketones Compounds in the Exhaust of Beijing Typical Restaurants	CHENG Jing-chen, CUI Tong, HE Wan-qing, <i>et al.</i> (2743)
Emission Characteristics of Vehicle Exhaust in Beijing Based on Actual Traffic Flow Information	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (2750)
Chemical Compositions in PM _{2.5} and Its Impact on Visibility in Summer in Pearl River Delta, China	YANG Yi-hong, QU Qun, LIU Sui-xin, <i>et al.</i> (2758)
Health Risk Assessment of Tunnel Workers Based on the Investigation and Analysis of Occupational Exposure to PM ₁₀	XIANG Hua-li, YANG Jun, QIU Zhen-zhen, <i>et al.</i> (2768)
Analysis on Emission Inventory and Temporal-Spatial Characteristics of Pollutants from Key Coal-Fired Stationary Sources in Jiangsu Province by On-Line Monitoring Data	ZHANG Ying-jie, KONG Shao-fei, TANG Li-li, <i>et al.</i> (2775)
Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation and Its Water Vapor Sources in Eastern Qaidam Basin	ZHU Jian-jia, CHEN Hui, GONG Guo-li (2784)
Distribution Characteristics of Sedimentary Pigments in the Changjiang Estuary and Zhe-Min Coast and Its Implications	LI Dong, YAO Peng, ZHAO Bin, <i>et al.</i> (2791)
Nutrients Input Characteristics of the Yangtze River and Wanguyu River During the "Water Transfers on Lake Taihu from the Yangtze River"	PAN Xiao-xue, MA Ying-qun, QIN Yan-wen, <i>et al.</i> (2800)
Pollution Characteristics of Surface Runoff of Typical Town in Chongqing City	WANG Long-tao, DUAN Bing-zheng, ZHAO Jian-wei, <i>et al.</i> (2809)
Effect of Water and Sediment Regulation on the Transport of Particulate Organic Carbon in the Lower Yellow River	ZHANG Ting-ting, YAO Peng, WANG Jin-peng, <i>et al.</i> (2817)
Concentration and Source of Dissolved Organic Carbon in Snowpits of the Tibetan Plateau	YAN Fang-ping, KANG Shi-chang, CHEN Peng-fei, <i>et al.</i> (2827)
Variations of Inorganic Carbon and Its Impact Factors in Surface-Layer Waters in a Groundwater-Fed Reservoir in Karst Area, SW China	LI Jian-hong, PU Jun-bing, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2833)
Modeling the Influencing Factors of Karstification and Karst Carbon Cycle in Laboratory	ZHAO Rui-yi, LÜ Xian-fu, DUAN Yi-fan (2843)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of HCHs and DDTs in Surface Water Bodies in Xinxiang	FENG Jing-lan, YU Hao, LIU Shu-hui, <i>et al.</i> (2849)
Comparison Study of the Alkanes in Different Aquifer Medium Under Qingmuguan Underground System	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (2857)
Spatial Distribution Characteristics of Different Species Mercury in Water Body of Changshou Lake in Three Gorges Reservoir Region	BAI Wei-yang, ZHANG Cheng, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2863)
Influence of Marine Aquaculture Around Coal Power Plant on Mercury Species Change in Aquatic Ecological Environment	LIANG Peng, WANG Yuan-na, YOU Qiong-zhi, <i>et al.</i> (2870)
Using $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ and $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ to Trace the Sources of Sulfur and Nitrate in Lihu Lake Underground Water, Guangxi, China	LI Rui, XIAO Qiong, LIU Wen, <i>et al.</i> (2877)
Ecological Effects of Algae Blooms Cluster; The Impact on Chlorophyll and Photosynthesis of the Water Hyacinth	LIU Guo-feng, HE Jun, YANG Yi-zhong, <i>et al.</i> (2887)
Influence of Natural Dissolved Organic Matter on the Passive Sampling Technique and Its Application	YU Shang-yun, ZHOU Yan-mei (2895)
Adhesion Force Analysis of Protein Fouling of PVDF Ultrafiltration Membrane Using Atomic Force Microscope	WANG Xu-dong, ZHOU Miao, MENG Xiao-rong, <i>et al.</i> (2900)
Influence of CNTs on Photodegradation of Salbutamol in Water Environment	WANG Qi, HAN Jia-ru, WEI Bo-fan, <i>et al.</i> (2906)
Preparation of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ and Catalytic Degradation of Oxytetracycline Under Solar Light Irradiation	AI Cui-ling, ZHOU Dan-dan, ZHANG Rong-rong, <i>et al.</i> (2911)
Nitrogen Release Performance of Sediments in Drainage Pipeline	CHEN Hong, ZHUO Qiong-fang, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (2918)
Analysis of Precipitation Formation in Biofilm CANON Reactor and Its Effect on Nitrogen Removal	FU Kun-ming, WANG Hui-fang, ZUO Zao-rong, <i>et al.</i> (2926)
Optimization of Energy Saving Measures with ABR-MBR Integrated Process	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Yue-zhong, <i>et al.</i> (2934)
Abundance and Community Composition of Ammonia-Oxidizing Archaea in Two Completely Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Systems	GAO Jing-feng, LI Ting, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (2939)
Formation Mechanism of Aerobic Granular Sludge and Removal Efficiencies in Integrated ABR-CSTR Reactor	WU Kai-cheng, WU Peng, XU Yue-zhong, <i>et al.</i> (2947)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Surface Soil of Pearl River Delta Economic Zone	DOU Lei, YANG Guo-yi (2954)
Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil in Du'an Autonomous County of Guangxi Zhuang Autonomous Region, China	WU Yang, YANG Jun, ZHOU Xiao-yong, <i>et al.</i> (2964)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Its Health Risk of Surface Dusts from Parks of Kaifeng, China	DUAN Hai-jing, CAI Xiao-qiang, RUAN Xin-ling, <i>et al.</i> (2972)
Responses of Soil and Plant ^{15}N Natural Abundance to Long-term N Addition in an N-Saturated <i>Pinus massoniana</i> Forest in Southwest China	LIU Wen-jing, KANG Rong-hua, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (2981)
Latitudinal Changes in Plant Stoichiometric and Soil C, N, P Stoichiometry in Loess Plateau	LI Ting, DENG Qiang, YUAN Zhi-You, <i>et al.</i> (2988)
Open-top Chamber for <i>in situ</i> Research on Response of Mercury Enrichment in Rice to the Rising Gaseous Elemental Mercury in the Atmosphere	CHEN Jian, WANG Zhang-wei, ZHANG Xiao-shan, <i>et al.</i> (2997)
Influence of Uranium in <i>Pteris vittata</i> L. Inoculated by Arbuscular Mycorrhizal Fungus	ZHENG Wen-jun, WANG Ming-yuan (3004)
Impact on the Microbial Biomass and Metabolic Function of Carbon Source by Black Soil During Rice Cultivation	ZHAO Zhi-rui, CUI Bing-jian, HOU Yan-lin, <i>et al.</i> (3011)
Effect of Decomposing Products of Immobilized Carriers on Desorption of Pyrene in Contaminated Soil	TONG Dong-li, SHUANG Sheng-qing, LI Xiao-jun, <i>et al.</i> (3018)
Solidification/Stabilization of Chromite Ore Processing Residue (COPR) Using Zero-Valent Iron and Lime-Activated Ground Granulated Blast Furnace Slag	CHEN Zhong-lin, LI Jin-chunzi, WANG Bin-yuan, <i>et al.</i> (3026)
Stabilization of Cadmium Contaminated Soils by Ferric Ion Modified Attapulgite (Fe/ATP): Characterizations and Stabilization Mechanism	YANG Rong, LI Hong-bo, ZHOU Yong-li, <i>et al.</i> (3032)
Improving Agricultural Safety of Soils Contaminated with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by In Situ Bioremediation	JIAO Hai-hua, PAN Jian-gang, XU Sheng-jun, <i>et al.</i> (3038)
Competence of Cd Phytoremediation in Cd-OCDF Co-contaminated Soil Using <i>Mirabilis jalapa</i> L.	ZHANG Xing-li, ZOU Wei, ZHOU Qi-xing (3045)
Effects of Soil Moisture on Phytoremediation of As-Contaminated Soils Using As-Hyperaccumulator <i>Pteris vittata</i> L.	LIU Qiu-xin, YAN Xiu-lan, LIAO Xiao-yun, <i>et al.</i> (3056)
Effects of Phosphate Rock and Decomposed Rice Straw Application on Lead Immobilization in a Contaminated Soil	TANG Fan, HU Hong-qing, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3062)
Residue and Degradation of Roxarsone in the System of Soil-Vegetable	SHAO Ting, YAO Chun-xia, SHEN Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3068)
Acute Toxicity and Safety Assessment of Three Typical Organic Pollutants to Two Aquatic Organisms	YANG Yang, LI Ya-jie, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (3074)
Effects of Oil Pollutants on the Performance of Marine Benthonic Microbial Fuel Cells and Its Acceleration of Degradation	MENG Yao, FU Yu-bin, LIANG Sheng-kang, <i>et al.</i> (3080)
Microwave In-situ Regeneration of Cu-Mn-Ce/ZSM Catalyst Adsorbed Toluene and Distribution of Bed Temperature	HU Xue-jiao, BO Long-li, LIANG Xin-xin, <i>et al.</i> (3086)
Impact of Thermal Treatment on Biogas Production by Anaerobic Digestion of High-solid-content Swine Manure	HU Yu-ying, WU Jing, WANG Shi-feng, <i>et al.</i> (3094)
Impact of Phosphogypsum Wastes on the Wheat Growth and CO ₂ Emissions and Evaluation of Economic-environmental Benefit	LI Ji, WU Hong-sheng, GAO Zhi-qiu, <i>et al.</i> (3099)
Status Quo, Uncertainties and Trends Analysis of Environmental Risk Assessment for PFASs	HAO Xue-wen, LI Li, WANG Jie, <i>et al.</i> (3106)

《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8月15日 第36卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 8 Aug. 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