

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第9期

Vol.36 No.9

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

长江三角洲 PM _{2.5} 质量浓度遥感估算与时空分布特征	徐建辉, 江洪 (3119)
宁波市 PM _{2.5} 中碳组分的时空分布特征和二次有机碳估算	杜博涵, 黄晓锋, 何凌燕, 胡敏, 王川, 任宇超, 应红梅, 周军, 汪伟峰, 许丹丹 (3128)
青岛大气中酸碱气体及 PM _{2.5} 中水溶性离子的浓度特征和气粒平衡关系	周佳佳, 石金辉, 李丽平, 姚小红, 高会旺 (3135)
北京雾霾天大气颗粒物中微生物气溶胶的浓度及粒谱特征	胡凌飞, 张柯, 王洪宝, 李娜, 王洁, 杨文慧, 殷喆, 焦周光, 温占波, 李劲松 (3144)
2015 年春节北京市空气质量分析	程念亮, 陈添, 张大伟, 李云婷, 孙峰, 魏强, 刘嘉林, 刘保献, 孙瑞雯 (3150)
上海市大气挥发性有机化学消耗与臭氧生成的关系	王红丽 (3159)
生物滴滤塔净化氯代烃混合废气的研究	陈东之, 缪孝平, 欧阳杜娟, 叶杰旭, 陈建孟 (3168)
一种基于 GOCI 数据的叶绿素 a 浓度三波段估算模型	郭宇龙, 李云梅, 李渊, 吕恒, 刘阁, 王旭东, 张思敏 (3175)
巢湖溶解性有机物时空分布规律及其影响因素	叶琳琳, 吴晓东, 刘波, 闫德智, 张玫琪, 周阳 (3186)
河北洺河溶解性有机物光谱学特性	虞敏达, 张慧, 何小松, 檀文炳, 张媛, 马丽娜, 席北斗, 党秋玲, 高如泰 (3194)
东山岛地下水“三氮”空间分布特征	吴海燕, 傅世锋, 蔡晓琼, 汤坤贤, 曹超, 陈庆辉, 梁修雨 (3203)
重庆典型岩溶区地下河中溶解态正构烷烃、脂肪酸来源、迁移及转化	梁作兵, 孙玉川, 王尊波, 师阳, 江泽利, 张媚, 谢正兰, 廖昱 (3212)
硫酸对乌江中上游段岩溶水化学及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响	黄奇波, 覃小群, 刘朋雨, 张连凯, 苏春田 (3220)
阆中市思依镇水化学特征及其成因分析	张艳, 吴勇, 杨军, 孙厚云 (3230)
东南沿海河流-水库系统藻类生长营养盐限制季节变动	陈聪聪, 饶拉, 黄金良, 白敏冬 (3238)
水体氮磷营养盐水平与氯霉素浓度复合水体对苦草的生理生化影响	胡珍珍, 崔益斌, 李梅, 余静 (3248)
溶藻活性物质对棕囊藻溶藻及其脂肪酸影响的模拟	杨秋婵, 赵玲, 尹平河, 谭烁, 舒万姣, 侯少玲 (3255)
坡岸截留强化处理设施在不同运行条件下对农业面源污染物去除效果	李怀正, 陈珂莉, 危忠, 王卫刚 (3262)
典型材料屋面积尘重金属形态分布与风险评估	李敦柱, 管运涛, 刘安, 李思远 (3269)
南水北调丹江口水库水氯(胺)化消毒副产物产生特性与消毒工艺对比	张民盛, 徐斌, 张天阳, 程拓, 夏圣骥, 楚文海 (3278)
臭氧-混凝交互作用对混凝效果的影响	刘海龙, 郭雪峰, 王敏慧, 焦茹媛, 石健 (3285)
含溴水臭氧化过程阴离子对溴酸盐生成的影响	吴悦, 吴纯德, 刘吕刚, 袁博杰 (3292)
厌氧环境雌黄溶解产物形态的 XAS 研究	王莹, 许丽英, 王少锋, 肖翻, 贾永峰 (3298)
印染及染料行业废水生物处理系统中的 AOX 污染研究	申洋洋, 刘锐, 徐灿灿, 舒小铭, 许江军, 兰亚琼, 陈吕军 (3304)
螺旋霉素制药废水处理过程中耐药菌和抗性基因的转归特征	覃彩霞, 佟娟, 申佩弘, 魏源送 (3311)
两种膜生物反应器处理养猪沼液的比较研究	税勇, 川岸朋树, 宋小燕, 刘锐, 陈吕军 (3319)
农村污水膜生物反应器系统中微生物群落解析	孔晓, 崔丙健, 金德才, 吴尚华, 杨波, 邓晔, 庄国强, 庄绪亮 (3329)
四区一体反应器冬季启动脱氮特性及硝化菌群结构分析	张岩, 孙凤侠, 谢杭冀, 陈敬, 睦稀, 甘志明, 王修平, 史扬 (3339)
从亚硝酸还原厌氧氨氧化转变为硫酸盐型厌氧氨氧化	刘正川, 袁林江, 周国标, 李晶 (3345)
提高有机负荷对好氧颗粒污泥形成与稳定过程的影响	刘小鹏, 王建芳, 钱飞跃, 王琰, 陈重军, 沈耀良 (3352)
常规施肥条件下农田不同途径氮素损失的原位研究: 以长江中下游地区夏玉米季为例	桑蒙蒙, 范会, 姜珊珊, 蒋静艳 (3358)
水氮组合模式对双季稻甲烷和氧化亚氮排放的影响	傅志强, 龙攀, 刘依依, 钟娟, 龙文飞 (3365)
厌氧条件下砂壤水稻土 N ₂ 、N ₂ O、NO、CO ₂ 和 CH ₄ 排放特征	曹娜, 王睿, 廖婷婷, 陈诺, 郑循华, 姚志生, 张海, Klaus Butterbach-Bahl (3373)
黄土丘陵区不同有机碳背景下侵蚀坡面土壤呼吸特征	陈盖, 许明祥, 张亚锋, 王超华, 樊会敏, 王闪闪 (3383)
生物炭添加对半干旱地区土壤温室气体排放的影响	郭艳亮, 王丹丹, 郑纪勇, 赵世伟, 张兴昌 (3393)
宁南山区林地土壤原位矿化过程中碳氮转化耦合特征	倪银霞, 黄懿梅, 牛丹, 赵彤, 闫浩, 蒋跃利 (3401)
石漠化山地植被恢复过程土壤团聚体氮分布及与氮素矿化关系研究	胡宁, 马志敏, 蓝家程, 伍宇春, 陈高起, 傅瓦利, 文志林, 王文净 (3411)
江汉平原农田土壤有机碳分布与变化特点: 以潜江市为例	王玉竹, 肖和艾, 周萍, 童成立, 葛体达, 曾冠军, 吴金水 (3422)
缙云山不同土地利用方式下土壤团聚体中活性有机碳分布特征	李睿, 江长胜, 郝庆菊 (3429)
西北典型工矿型城市街道尘埃重金属污染的环境磁学响应	聂燕, 王新, 王博, 许淑婧, 高福元, 余晔, 夏敦胜, 夏听鸣 (3438)
电镀厂周边环境重金属分布特征及人体健康暴露风险评价	郭鹏然, 雷永乾, 周巧丽, 王畅, 潘佳钊 (3447)
典型电力电容器污染土壤中多氯联苯水平及特性	刘洁, 李晓东, 赵中华, 祁志福, 陈彤, 严建华 (3457)
紫色土对硫丹的吸附与解吸特征	赵炎, 郑国灿, 朱恒, 张进忠, 朱秀英, 胡淑春, 吴娅林 (3464)
紫茉莉对石油污染盐碱土壤微生物群落与石油烃降解的影响	焦海华, 崔丙健, 吴尚华, 白志辉, 黄占斌 (3471)
4 株外生菌根真菌对 Al ³⁺ 吸收与吸附的研究	王明霞, 袁玲, 黄建国, 周志峰 (3479)
长春市郊区蔬菜有机磷农药残留与健康风险评价	于锐, 刘景双, 王其存, 刘强, 王洋 (3486)
北京市北神树生活垃圾填埋场产甲烷菌的群落结构和演替规律	宋立娜, 王磊, 夏孟婧, 苏月, 李振山 (3493)
城市分散式粪便颗粒化有机肥用作叶菜肥的肥力及环境影响	吕文洲, 乔宇祥, 余宁, 史荣华, 王光明 (3501)
V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ 催化剂与活性炭混合降解气相二噁英	任咏, 纪莎莎, 俞明峰, 李晓东, 严建华 (3508)
基于出行服务的纯电动公交车节能减排效益分析	林晓丹, 田良, 吕彬, 杨建新 (3515)
我国挥发性有机物定义和控制指标的探讨	江梅, 邹兰, 李晓倩, 车飞, 赵国华, 李刚, 张国宁 (3522)
异化铁还原对土壤中重金属形态转化及其有效性影响	司友斌, 王娟 (3533)
《环境科学》征订启事 (3297) 《环境科学》征稿简则 (3303) 信息 (3127, 3202, 3277, 3318)	

$V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂与活性炭混合降解气相二噁英

任咏, 纪莎莎, 俞明锋, 李晓东*, 严建华

(浙江大学能源工程学院, 能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 基于二噁英稳定发生装置, 研究在低温条件下 (160°C) $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂与 2 种活性炭 (煤基活性炭及椰基活性炭) 的物理混合物对气相二噁英 (毒性当量质量浓度为 $9.80\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) 催化降解作用. 结果表明, 在加入活性炭后, 二噁英的脱除效率及降解效率都有一定提高 (20% 左右). 与椰基混合物相比, 虽然煤基混合物对二噁英的脱除效果较弱, 但其降解效果更好. 调整混合物的比例会造成二噁英脱除效率及降解效率的改变, 总的来说, 在提高催化剂的比例后, 二噁英脱除效率略有下降, 但降解效率会有较为明显的提升. 当反应气氛中的氧体积分数为 0% 时, 将严重影响催化剂活性, 导致绝大部分二噁英被吸附在混合物中而无法被催化氧化, 随着氧体积分数的提高, 二噁英的降解效率将大幅提高. 为了提高二噁英的降解效率, 向反应系统引入 $200\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的臭氧, 实验结果表明在一定条件下臭氧可以提高二噁英的催化氧化效果, 但同时会与混合物中的活性炭发生反应, 影响混合物的使用寿命. 引入臭氧后, 当煤基混合物配比为 1:1, 反应温度为 200°C 时, 二噁英的脱除及降解效率达到最高, 分别达到 98.0% 和 94.8%, 尾气中的二噁英的毒性当量质量浓度仅为 $0.51\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

关键词: 催化剂; 活性炭; 臭氧; 二噁英; 催化降解

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)09-3508-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.09.049

Degradation of PCDD/Fs by the Mixture of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ Catalyst and Activated Carbon

REN Yong, JI Sha-sha, YU Ming-feng, LI Xiao-dong*, YAN Jian-hua

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The mixture of $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ catalyst and two kinds of Activated Carbons (AC) (AC-1: based on lignite; AC-2: based on coconut shell) was used to destroy gas phase PCDD/Fs with high concentration ($9.80\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, evaluated by international toxic equivalence quantity (I-TEQ) under low thermal temperature (160°C) based on a dioxin generating system. After mixing with AC, removal efficiency (RE) and destruction efficiency (DE) of PCDD/Fs increased by 20% compared with only catalyst condition. In comparison with mixture of AC based on coconut shell, mixture of AC based on lignite had lower RE-values and higher DE-values. The adjustments of the ratio of catalyst and AC could cause the different degradation effects, and RE-values increased and DE-values decreased with increasing proportions of catalyst. When the volume fraction of oxygen was 0% in experimental atmosphere, catalyst could lose its activity and most PCDD/Fs were not oxidized but adsorbed by the mixture. RE and DE-values increased with increasing content of oxygen. The addition of ozone (concentration of $200\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) could improve catalytic oxidation effects to a certain degree. However, ozone might react with AC, which could influence the lifetime of the mixture. Under 200°C , the mixture with proportion of AC: catalyst = 1:1 and in the present of $200\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ozone conditions, the highest RE and DE-value were obtained with 98.0% and 94.8% respectively, and the concentration of PCDD/Fs residual in off-gas was only $0.51\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ evaluated by I-TEQ.

Key words: catalyst; activated carbon; O_3 ; dioxin; degradation

二噁英是持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 的一类化合物, 它包括 75 种多氯二苯并二噁英 (polychlorinated dibenzo-p-dioxin, PCDDs) 和 135 种多氯二苯并呋喃 (polychlorinated dibenzofuran, PCDFs), 通常伴随着废弃物焚烧等热处置过程而产生^[1,2]. 由于其具有致癌、致畸、致突变作用, 自 20 世纪 70 年代末被发现以来一直受到人们的关注, 并被列入首批《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的清单^[3]. 根据 2004 年为基准年作出的二噁英排放清单^[4], 我国排行前三名的二噁英排放源为金属冶炼、供热发电和废物焚烧行业, 每年排放量分别为 4.67、1.89 和 1.76 kg. 具体

来看, 对大气中二噁英排放贡献度最高的同样为这 3 个行业, 且贡献度排序相同. 其中, 根据官方报道, 生活废弃物焚烧行业在过去的十年间高速发展, 焚烧厂数量由 54 座增长到 177 座, 日处理能力由 0.6 万 t 扩充到 20 万 t. 废弃物焚烧行业产生并排放的二噁英快速增加, 整体贡献度增加, 而其带来环境污染问题得到科研人员和民众的广泛关注. 由于二噁英在排入大气后, 可以进行长距离迁移导致污

收稿日期: 2015-01-13; 修订日期: 2015-04-06

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2011CB201500)

作者简介: 任咏 (1987~), 男, 博士研究生, 主要研究方向环境污染控制技术, E-mail: renyong_my@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: lixd@zju.edu.cn

染的扩散,因此工业生产烟气中二噁英的排放情况是过去研究的热点。

在电熔炉和再生铝冶炼过程中^[5],烟气中二噁英毒性当量质量浓度分别为 $0.28\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $3.3\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,而钢铁冶炼行业里^[6]废气中二噁英排放的毒性当量质量浓度仅为 $0.02\sim 9.79\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$,其高排放贡献主要因为其较高的烟气流。而废弃物焚烧行业中,根据对国内 19 个典型的生活废弃物焚烧炉的烟气样品进行检测^[7],发现其二噁英排放毒性当量质量浓度为 $0.042\sim 2.461\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,平均值为 $0.423\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,仍有部分焚烧炉超过最新国家排放标准($0.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$)。Gao 等^[8]对 14 个医疗废弃物焚烧炉排放烟气分析,得知烟气中二噁英的毒性当量质量浓度为 $0.08\sim 31.6\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,平均毒性当量质量浓度为 $4.22\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$;Yan 等^[9]调查统计 8 个典型医疗废气焚烧烟气中二噁英毒性当量质量浓度范围为 $0.32\sim 16.43\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,中位数为 $4.69\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,平均值为 $5.85\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,仍有部分焚烧炉烟气中二噁英排放水平较高,且医疗废弃物焚烧排放的二噁英普遍高于生活废弃物。由此可见,工业生产废气中会排放较高质量浓度的二噁英,特别是在废弃物焚烧领域,如何实现烟气中二噁英的高效彻底降解,对实现排放控制具有重要意义。

目前,主要的控制烟气中二噁英排放的技术是采用活性炭等物理吸附剂吸附的方式,通过烟气与活性炭的接触,将二噁英吸附到活性炭颗粒上,然后通过气固分离装置将活性炭分离,实现了烟气中二噁英的捕获和转移,采用活性炭喷射技术(activated carbon injection, ACI)^[10]可使烟气排放的二噁英毒性当量质量浓度降至 $0.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$,但是此技术未实现二噁英的彻底破坏降解。研究发现,在一定温度条件下,采用一些金属氧化物催化剂催化降解的方式^[11],可以实现气相二噁英的降解脱除。特别是以 V_2O_5 / TiO_2 为主要成分的催化剂,不但可以实现 NO_x 的脱除,实验还发现其对气相二噁英也具有好的降解作用^[12]。在通过 V_2O_5 / TiO_2 催化剂后,烟气中的二噁英毒性当量浓度可以降低到 $0.1\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ 以下^[13]。但仅使用催化剂降解二噁英也存在一定局限,首先 V_2O_5 / TiO_2 催化剂需要在较高温下($200\sim 350^\circ\text{C}$)才能实现二噁英的有效降解(脱除效率可达到 $90\%\sim 98\%$)^[14],其次初始二噁英的质量浓度过高会导致脱除效率及降解效率的降低。因此,尝试耦合活性炭及臭氧的方式,探索较高质量浓度二噁英的低温催化降解方法。由于活性炭具有较大

的比表面积及丰富的孔隙结构,具有对二噁英较强的吸附能力^[15,16];而臭氧作为强氧化剂与催化剂联用降解气相二噁英不仅可以提高二噁英的降解效率还可以降低催化剂的反应温度^[17,18]。

在痕量有机物发生源系统的基础上,研究低温条件下(160°C) V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂与活性炭的物理混合物对较高质量浓度气相二噁英催化降解作用。除此之外,还研究了活性炭比例、反应气氛中的含氧量、臭氧的引入对催化反应的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 催化剂特性

采用商业用锐钛型 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂,其形状为蜂窝状,各重要参数如下:通过氮吸附仪测得 BET 比表面积为 $93\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,微孔表面积为 $3.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,平均孔径为 95 nm ;通过 X 射线能量色散仪 EDS (Energy Dispersive Spectrometry) 测得 V、W 及 O 元素的质量分数分别为 0.75% 、 5.54% 和 37.78% 。

1.1.2 活性炭特性

采用 2 种商业活性炭(分别命名为 AC-1 及 AC-2)与 V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 催化剂进行物理混合(搅拌方式使其均匀),其中 AC-1 为煤基活性炭,AC-2 为椰壳活性炭。AC-1 的比表面积为 $374.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,空隙体积为 $0.21\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,微孔体积为 $0.04\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,中孔体积为 $0.13\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$;AC-2 的比表面积为 $715.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,空隙体积为 $0.63\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,微孔体积为 $0.16\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,中孔体积为 $0.48\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1.2 实验装置

1.2.1 痕量有机物发生源系统

基于自制痕量有机物发生源系统对二噁英的催化降解特性进行研究。此发生源由微量注射泵、注射器、雾化器、气体源及质量流量计等组成。其特点在于可将不同浓度的二噁英溶液贮存于微量注射器中,经由注射泵匀速注射至雾化器中,经过充分雾化后的有机溶剂可产生稳定的痕量二噁英。

1.2.2 实验装置

如图 1 所示,实验装置包括痕量有机物发生源系统,立式反应器(高:150 mm,内径:25 mm),加热保温装置,温度控制器,气体流量计,臭氧发生仪(QD-D2A)以及尾气吸收装置。本实验设定反应温度为 160°C 及 200°C ,载气流量为 $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,空速比为 12000 h^{-1} 。采用 3 种不同含氧量的载气用于研

究不同含氧量对催化降解二噁英的影响,其含氧量分别为0%、10%及20%。臭氧发生仪气源为氧气,产生臭氧质量浓度约为 $600 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,通过旁路配气将其稀释为 $200 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 后,仅向石英管内引入部分

气体并控制其流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。无臭氧通入时,仍向实验系统中通入与载气成分相同的 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的配气,以保证所有实验具有相同的空速比。

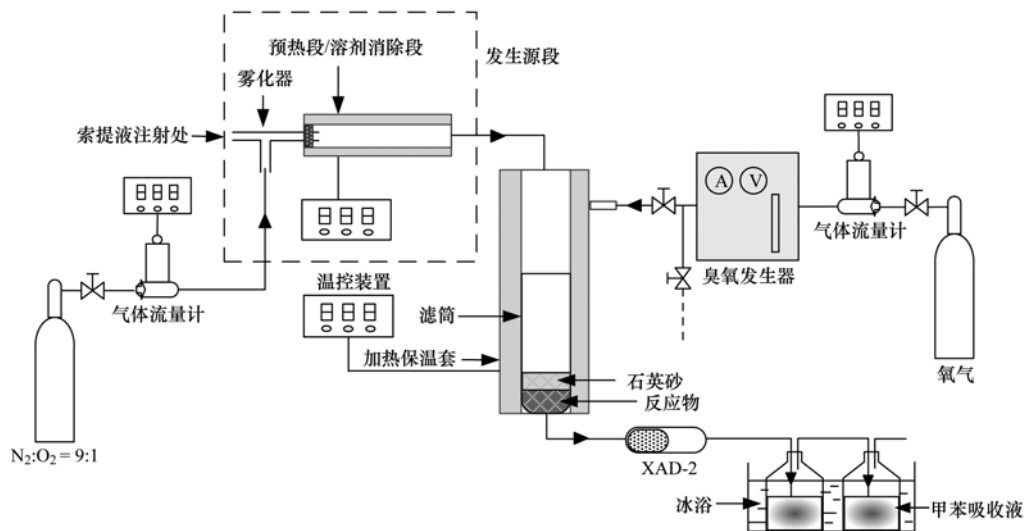


图1 实验装置示意

Fig. 1 Diagram of the experimental set-up

实验中,将1 g活性炭与催化剂的混合物及4 g石英砂(筛至50目)放入滤筒中,然后将滤筒放置在立式反应器中,连接痕量有机物发生源系统并通入气体,待立式反应器温度恒定在设定温度后,打开二噁英发生源开始实验,每次实验持续1 h。尾气收集装置包括XAD-2吸附树脂及甲苯溶液。每次实验结束后用甲苯冲洗石英管壁,并用吹风吹干,以保证下次实验结果不受影响。为了研究反应物对二噁英的吸附影响,每次实验均更换新的反应物及石英砂。由于催化剂对二噁英具有一定的吸附作用,使用脱除效率(RE)及降解效率(DE)来描述二噁英的降解、吸附情况,表示如下:

$$\text{移除效率} = \frac{\text{初始二噁英含量} - \text{尾气二噁英含量}}{\text{初始二噁英含量}} \times 100\%$$

$$\text{降解效率} = \left(\frac{\text{初始二噁英含量} - \text{尾气二噁英含量}}{\text{初始二噁英含量} - \frac{\text{催化剂中二噁英含量}}{\text{初始二噁英含量}}} \right) \times 100\%$$

1.3 样品分析

1.3.1 样品检测及仪器分析条件

根据EPA1613方法对样品进行预处理。样品加入5 μL EPA1613-LCS1(含有15种标记的2,3,7,8氯取代PCDD/Fs)标样后用250 mL的甲苯索氏提取24 h,旋转蒸发浓缩至1~2 mL后转移至10 mL离心管。取其中一半浓缩液进行多级硅胶柱和氧化

铝柱纯化,纯化前加入净化标样(^{37}Cl -2378- T_4CDD)5 μL ,浓缩至近干。进样前,加入 ^{13}C -1,2,3,4-TCDD和 ^{13}C -1,2,3,7,8,9-HxCDD各1 000 pg后涡轮混匀,待分析。

使用日本JEOL公司的高分辨气相色谱与高分辨质谱联用仪(JMS800D)对样品中的二噁英进行分析。PCDD/Fs分析色谱条件:色谱柱为DB-5 ms(60 m $\times$ 0.25 mm I. D., 0.25 μm film thickness);无分流进样,进样量为1 μL ;载气(氦气)流速为 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;程序升温:初始温度为150 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min,以 $25^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升到190 $^{\circ}\text{C}$,然后以 $3^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升到280 $^{\circ}\text{C}$ 并保持20 min。高分辨质谱仪的电离方式为电子轰击源(EI),电子能量为38 eV;测定的质谱协调参数为:分辨率 $\geq 10\,000$ 。PCDD/Fs的定量通过检测含有不同氯原子数PCDD/Fs所对应的M和(M^{+2})或(M^{+4})的质谱峰及对应的同位素质谱峰得到,采用的毒性当量因子为国际毒性当量因子(I-TEF)^[19]。

1.3.2 质量控制和质量管理的

对预处理样品中的 ^{13}C 内标化合物进行回收率测定,测得所有样品回收率为77%~121%,均在40%~130%之间,满足EPA1613方法要求的质量控制。

2 结果与讨论

2.1 二噁英初始质量浓度确定

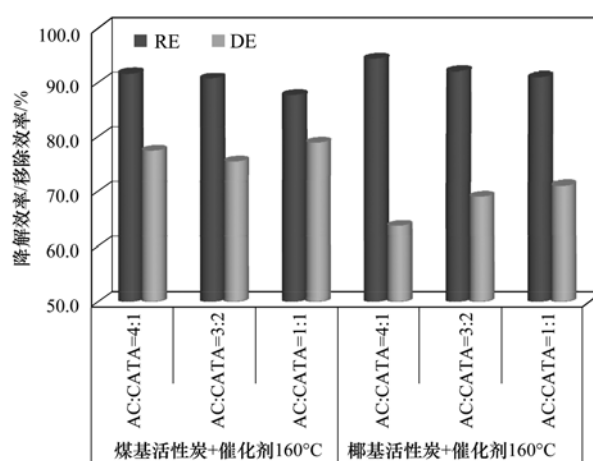
为了研究在较低温度下高浓度气相二噁英的高效降解,本实验预期的二噁英初始毒性当量质量浓度为 $10 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 通过 3 次重复实验后得到本实验中最终采用的二噁英初始毒性当量质量浓度为 $9.80 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, 且相对偏差不超过 5.6%. 其中, PCDDs 毒性当量为 $1.82 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, PCDFs 毒性当量为 $7.89 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. 2,3,4,7,8-PeCDF 及 2,3,4,6,7,8-HxCDF 对二噁英毒性当量贡献最大,分别占总量的 37.3% 及 12.5%.

2.2 不同配比对混合物降解二噁英的影响

利用蜂窝状 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂降解 3 种不同初始毒性当量质量浓度的气相二噁英 (2.05 、 4.57 、 $12.90 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), 结果表明随着二噁英初始质量浓度的增加,二噁英的脱除效率由 96.5% 下降至 80.5%, 降解效率由 92.1% 下降至 65.9%. 导致此结果 1 个主要的原因就是较高浓度的气相二噁英在通过催化剂时受催化剂吸附能力的影响,部分二噁英不能被催化剂表面捕获直接排空. 因此在本实验中将引入活性炭以提升较高质量浓度二噁英通过催化剂时的捕获率,并延长催化剂本身与二噁英的反应时间.

利用活性炭与 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂的物理混合物(粉末状)在低温有氧条件下(反应温度: 160°C ; 反应气氛: 10% 氧气, 90% 氮气)降解较高质量浓度二噁英(毒性当量为 $9.80 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), 并选取 3 种配比(活性炭与催化剂比例分别为 4:1、3:2、1:1)用于研究不同的混合比例对二噁英降解的影响. 当不混合活性炭仅用 $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ 催化剂降解时,二噁英的脱除效率和降解效率仅为 73.6% 和 52.2%. 对煤基混合物来说:当配比为 4:1 与 3:2 时,二噁英的脱除效率变化不大(由 91.6% 下降到 90.8%) 当配比为 1:1 时,二噁英的脱除率下降到 87.7%; 不同配比下二噁英的降解效率变化不大,当配比为 3:2 时二噁英的降解效率最低(75.5%), 当配比为 1:1 时降解效率最高(79.0%). 对椰基混合物来说:随着活性炭比例的降低二噁英的脱除率逐渐降低由 94.3% 下降到 91.0%, 而二噁英的降解率逐渐升高由 63.7% 上升至 71.1%. 以上表明,添加活性炭对提升二噁英的脱除效率及降解效率都有一定的帮助,且活性炭对于混合物的脱除效率影响较大,而催化剂对降解效率影响较大.

如图 2 所示,当活性炭与催化剂配比相同时,椰基混合物的脱除效率高于煤基混合物,分析其原因可能是由于椰基活性炭对二噁英具有更强的吸附作用. 采用活性炭吸附已经被证实为最有效的控制烟气中二噁英排放的技术之一,除了比表面积外,其中孔及微孔结构也是影响吸附的重要因素. Chi 等^[20]的研究表明,2~20 nm 孔径范围孔的表面积是影响活性炭对二噁英吸附容量(adsorption capacity)的决定性因素,吸附容量随该孔径范围段孔的表面积的增加而线性地增加,其它研究也^[21]指出,用于吸附烟气中二噁英的活性炭需要有大量 2~5 nm 孔径范围的孔. 在本实验中,煤基活性炭的比表面($374.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 积仅为椰壳活性炭($715.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的二分之一,且中孔结构及微孔结构也不如椰壳活性炭发达,因此椰基混合物对二噁英具有更好的吸附效果. 然而,椰基混合物的降解效率均远低于煤基混合物. 当活性炭与催化剂配比为 4:1 时,煤基混合物的降解效率比椰基混合物高 14%, 随着活性炭配比的降低,两者之间的差距降低到 10% 以下. 此结果表明,椰基混合物虽然具有较高的脱除效率,但是并不利于二噁英的降解. 研究表明,活性炭在吸附的过程中也存在脱附作用,且两者会达到动态平衡,造成以上结果的原因这可能是椰基活性炭具有较强的吸附能力,使得大量二噁英只是吸附在活性炭中,而无法脱附与催化剂发生反应.



AC 为活性炭, CATA 为催化剂

图 2 不同配比的混合物对二噁英降解的影响

Fig. 2 Influence of different ratio on degradation of PCDD/Fs

2.3 不同含氧量对混合物降解二噁英的影响

催化降解二噁英的过程如下:二噁英吸附在 V 基催化剂表面后,被 $V^{5+}O_x$ 氧化降解为无机产物,同时 $V^{5+}O_x$ 被还原为 $V^{4+}O_x$, 空气或者烟气中的氧

化剂如: O_2 等可将 $V^{4+}O_x$ 重新氧化为 $V^{5+}O_x$, 从而完成整个催化过程. 选取了 3 种不同的氧体积分数 (0%、10% 和 20%), 研究增加反应气氛中氧体积分数能否对 $V^{4+}O_x$ 与 $V^{5+}O_x$ 之间的转化产生有利影响, 从而提高混合物 (活性炭: 催化剂 = 3: 2) 对二噁英的降解效果. 实验结果如图 3 所示, 对煤基混合物来说: 当反应气氛中氧体积分数为 0%、10% 及 20% 时, 二噁英的脱除效率分别为 74.2%、90.8% 和 92.1%, 二噁英的降解效率分别为 27.4%、75.5% 和 82.2%. 即: 随着反应气氛中氧体积分数的增加, 二噁英的脱除效率及降解效率都有所提高, 且降解效率提升更为明显. 以上结果表明, 氧气对混合物的吸附作用影响较小, 其主要作用表现在对吸附在混合物内的二噁英的降解; 而另一方面, 氧体积分数的增加确实有助于改善 $V^{4+}O_x$ 与 $V^{5+}O_x$ 之间的循环, 从而提高催化剂的催化氧化能力. 值得探讨的是在没有氧气存在的情况下, 仍有 20% 多的二噁英的到了降解, 表明催化剂中本身的晶格氧对这一部分二噁英进行了催化降解, 但由于晶格氧无法得到补充, 从而造成催化剂失活, 使得催化降解效率远远低于有氧气氛.

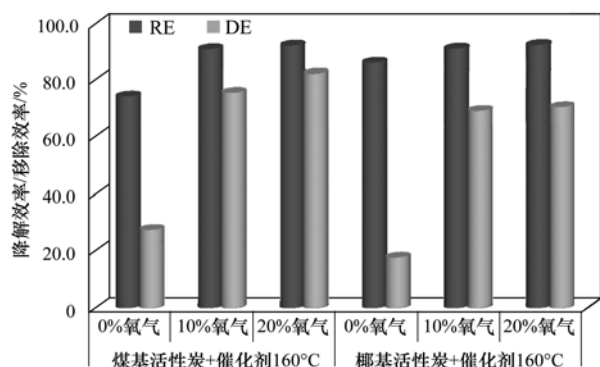


图 3 不同含氧量对混合物二噁英降解的影响

Fig. 3 Influence of oxygen content on degradation of PCDD/Fs

在不同含氧量的反应气氛下, 椰基混合物对二噁英的脱除、降解效果与煤基混合物具有相同趋势, 但也存在不同. 当含氧量为 0% 时, 椰基混合物的脱除效率比煤基混合物高出 6%, 但随着氧体积分数的增加, 椰基混合物的脱除优势越发不明显, 当氧体积分数为 20% 时, 椰基混合物的脱除效率仅高出不到 1%. 椰基混合物的降解效率普遍低于煤基混合物, 且氧体积分数从 10% 增加到 20% 后, 其降解效率几乎没有提升, 表明其可能受到椰壳活性炭脱附作用的制约, 由于吸附的二噁英无法从活性炭中脱附, 所以即使提高了催化剂本身的活性也无法

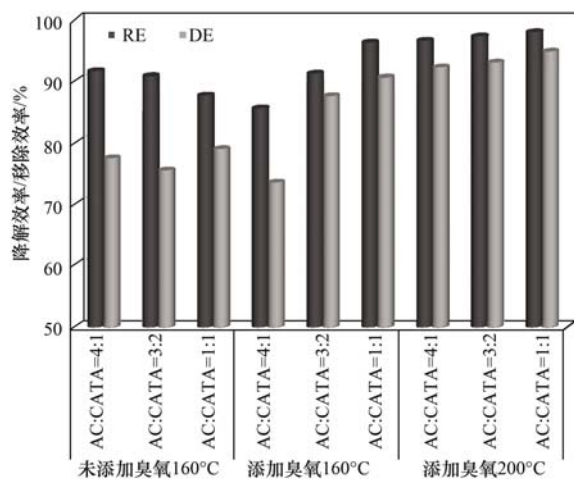
提高降解效率.

2.4 臭氧对混合物降解二噁英的影响

Ji 等^[22]研究了臭氧对催化剂的作用主要包括以下 3 个方面: ①首先臭氧本身具有强氧化性, 可直接与二噁英发生氧化反应; 其次臭氧会与载气中的水分发生反应, 生成有助于二噁英氧化分解的活性基团如 $HO\cdot$ 等. ②臭氧的加入使 $V^{4+}O_x$ 更易被氧化, 加快 $V^{5+}O_x$ 与 $V^{4+}O_x$ 之间的转换速率, 从而提高催化剂的反应活性. ③臭氧的加入还减少了催化剂中二噁英的吸附, 此结果主要得益于臭氧可以在催化剂表面生成具有强氧化性的活性基团如: O^- 、 O_2^- 等, 而这些活性基团可以与吸附在催化剂中的二噁英发生氧化反应从而减少催化剂的吸附量^[23, 24]. 本实验将在反应气氛中添加 $200\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的臭氧, 研究其对煤基混合物降解二噁英的作用及影响.

低温下 (反应温度为 160°C) 耦合混合物及臭氧降解二噁英, 当混合物比例为 4: 1 时, 在尾气吸收系统的吸收瓶中发现一定量的深棕色的絮状物质. 通过能量色散 X 射线能谱仪 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 对此絮状物进行元素分析, 发现 C 元素的质量分数为 51.4%, 分析其原因可能是由于活性炭本身会与臭氧发生反应^[25, 26], 使得一部分被氧化的活性炭粉末直接被载气携带进入尾气吸收系统, 而这一部分活性炭所吸附的二噁英并未与催化剂发生反应, 这也是导致二噁英的脱除效率及降解效率较低的主要原因. 随着活性炭比例的降低, 此种情况有极大改善, 臭氧表现出其与催化剂耦合的优势, 使得其它 2 种配比的混合物对二噁英的降解效果提高了 10% 左右. 未添加臭氧时, 随着催化剂的比例的增加, 二噁英脱除效率略有降低, 降解效率变化不大; 添加臭氧后, 随着催化剂配比的提高二噁英的脱除效率及降解效率都有所提高 (图 4).

当较高温度下 (反应温度为 200°C) 耦合混合物及臭氧降解二噁英, 发现高温有助于缓解臭氧对活性炭的氧化作用, 吸收瓶中的深棕色絮状物质有明显减少. 随着催化剂配比的提高, 二噁英的脱除效率及降解效率变化不大, 均略有提升, 这与低温条件下的结果有所不同, 表明高温条件下催化剂自身活性增强, 即使使用较少量的催化剂, 其降解效果依然可以达到较高水平. 当混合物配比为 1: 1 时, 二噁英的脱除及降解效率达到最高, 分别达到 98.0% 和 94.8%, 尾气中的二噁英的毒性当量质量浓度仅为 $0.51\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.



AC 为活性炭, CATA 为催化剂

图4 臭氧对二噁英降解的影响

Fig. 4 Influence of ozone on degradation of PCDD/Fs

3 结论

(1) 由于添加活性炭可以提高二噁英的捕获率并延长反应时间, 使得二噁英的脱除效率及降解效率都比未使用活性炭时提高了 20% 左右。

(2) 随着反应气氛中氧体积分数的提高, 二噁英的脱除效率变化较小, 但使二噁英的降解效率有较大提高, 表明氧气对催化剂的催化氧化作用具有较大影响, 但是对于活性炭的吸附作用影响不大。

(3) 加入臭氧可以提高混合物的催化降解效果, 并减少混合物中二噁英的吸附量。

(4) 臭氧在对催化剂产生有益作用的同时会与活性炭粉末发生反应, 不仅会影响二噁英的催化降解效率还会减少混合物的使用寿命, 而减少活性炭的用量或提高反应温度均有助于缓解此现象。

参考文献:

- [1] Everaert K, Baeyens J. The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(3): 439-448.
- [2] Tan P F, Hurtado I, Neuschütz D, *et al.* Thermodynamic modeling of PCDD/Fs formation in thermal processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(9): 1867-1874.
- [3] Wang B, Huang J, Deng S B, *et al.* Addressing the environmental risk of persistent organic pollutants in China [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2012, **6**(1): 2-16.
- [4] 吕亚辉, 黄俊, 余刚, 等. 中国二噁英排放清单的国际比较研究 [J]. *环境污染与防治*, 2008, **30**(6): 71-74.
- [5] Lee W S, Chang-Chien G P, Wang L C, *et al.* Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from stack gases of electric arc furnaces and secondary aluminum smelters

- [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2005, **55**(2): 219-226.
- [6] Li X M, Li Y M, Zhang Q H, *et al.* Evaluation of atmospheric sources of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs around a steel industrial complex in northeast China using passive air samplers [J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(7): 957-963.
- [7] Ni Y W, Zhang H J, Fan S, *et al.* Emissions of PCDD/Fs from municipal solid waste incinerators in China [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(9): 1153-1158.
- [8] Gao H C, Ni Y W, Zhang H J, *et al.* Stack gas emissions of PCDD/Fs from hospital waste incinerators in China [J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(5): 634-639.
- [9] Yan M, Li X D, Lu S Y, *et al.* Persistent organic pollutant emissions from medical waste incinerators in China [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2011, **13**(3): 213-218.
- [10] Lin W Y, Wang L C, Wang Y F, *et al.* Removal characteristics of PCDD/Fs by the dual bag filter system of a fly ash treatment plant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **153**(3): 1015-1022.
- [11] Weber R, Nagai K, Nishino J, *et al.* Effects of selected metal oxides on the dechlorination and destruction of PCDD and PCDF [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(9-10): 1247-1253.
- [12] Lin X D, Yan M, Dai A H, *et al.* Simultaneous suppression of PCDD/F and NO_x during municipal solid waste incineration [J]. *Chemosphere*, 2015, **126**: 60-66.
- [13] Boos R, Budin R, Hartl H, *et al.* PCDD-and PCDF-destruction by a SCR-unit in a municipal waste incinerator [J]. *Chemosphere*, 1992, **25**(3): 375-382.
- [14] Debecker D P, Bertinchamps F, Blangenois N, *et al.* On the impact of the choice of model VOC in the evaluation of V-based catalysts for the total oxidation of dioxins: Furan vs. chlorobenzene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **74**(3-4): 223-232.
- [15] Karademir A, Bakoglu M, Taspinar F, *et al.* Removal of PCDD/Fs from flue gas by a fixed-bed activated carbon filter in a hazardous waste incinerator [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(4): 1201-1207.
- [16] Lu S Y, Ji Y, Buckens A, *et al.* Activated carbon treatment of municipal solid waste incineration flue gas [J]. *Waste Management & Research*, 2013, **31**(2): 169-177.
- [17] Wang H C, Chang S H, Hang P C, *et al.* Catalytic oxidation of gaseous PCDD/Fs with ozone over iron oxide catalysts [J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(2): 388-397.
- [18] Wang H C, Chang S H, Hang P C, *et al.* Synergistic effect of transition metal oxides and ozone on PCDD/F destruction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(2): 1452-1459.
- [19] Yan J H, Chen T, Li X D, *et al.* Evaluation of PCDD/Fs emission from fluidized bed incinerators co-firing MSW with coal in China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **135**(1): 47-51.
- [20] Chi K H, Chang S H, Huang C H, *et al.* Partitioning and

- removal of dioxin-like congeners in flue gases treated with activated carbon adsorption [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(9): 1489-1498.
- [21] Nagano S, Tamon H, Adzumi T, *et al.* Activated carbon from municipal waste [J]. *Carbon*, 2000, **38**(6): 915-920.
- [22] Ji S S, Li X D, Ren Y, *et al.* Ozone-enhanced oxidation of PCDD/Fs over V_2O_5 - TiO_2 -based catalyst [J]. *Chemosphere*, 2013, **92**(3): 265-272.
- [23] Oyama S T. Chemical and catalytic properties of ozone [J]. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2000, **42**(3): 279-322.
- [24] Devulapelli V G, Sahle-Demessie E. Catalytic oxidation of dimethyl sulfide with ozone: Effects of promoter and physico-chemical properties of metal oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **348**(1): 86-93.
- [25] Valdés H, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, *et al.* Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon [J]. *Langmuir*, 2002, **18**(6): 2111-2116.
- [26] Sánchez-Polo M, Von Gunten U, Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals; influence of operational parameters [J]. *Water Research*, 2005, **39**(14): 3189-3198.

CONTENTS

Estimation of PM _{2.5} Concentration over the Yangtze Delta Using Remote Sensing: Analysis of Spatial and Temporal Variations	XU Jian-hui, JIANG Hong (3119)
Seasonal and Spatial Variations of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Ningbo and the Estimation of Secondary Organic Carbon	DU Bo-han, HUANG Xiao-feng, HE Ling-yan, <i>et al.</i> (3128)
Concentrations of Acidic Gases, Ammonia and Related Water-Soluble Ions in PM _{2.5} and Gas-Particle Partitioning in Qingdao	ZHOU Jia-jia, SHI Jin-hui, LI Li-ping, <i>et al.</i> (3135)
Concentration and Particle Size Distribution of Microbiological Aerosol During Haze Days in Beijing	HU Ling-fei, ZHANG Ke, WANG Hong-bao, <i>et al.</i> (3144)
Air Quality Characteristics in Beijing During Spring Festival in 2015	CHENG Nian-liang, CHEN Tian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (3150)
Chemical Loss of Volatile Organic Compounds and Its Impact on the Formation of Ozone in Shanghai	WANG Hong-li (3159)
Removal of Waste Gas Containing Mixed Chlorinated Hydrocarbons by the Biotrickling Filter	CHEN Dong-zhi, MIAO Xiao-ping, OUYANG Du-juan, <i>et al.</i> (3168)
A Three Band Chlorophyll-a Concentration Estimation Model Based on GOCI Imagery	GUO Yu-long, LI Yun-mei, LI Yuan, <i>et al.</i> (3175)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Dissolved Organic Matter and Influencing Factors in Lake Chaohu	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, LIU Bo, <i>et al.</i> (3186)
Spectral Characteristic of Dissolved Organic Matter in Xiaohe River, Hebei	YU Min-da, ZHANG Hui, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (3194)
Spatial Variation of Ammonia-N, Nitrate-N and Nitrite-N in Groundwater of Dongshan Island	WU Hai-yan, FU Shi-feng, CAI Xiao-qiong, <i>et al.</i> (3203)
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Alkanes, Dissolved Fatty Acids in a Karst Underground River Water, in Chongqing Area	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (3212)
Influence of Sulfuric Acid to Karst Hydrochemical and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the Upper and Middle Reaches of the Wujiang River	HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (3220)
Hydrochemical Characteristic and Reasoning Analysis in Siyi Town, Langzhong City	ZHANG Yan, WU Yong, YANG Jun, <i>et al.</i> (3230)
Seasonal Variation on Nutrient Limitation for Phytoplankton Growth in a Coastal River-Reservoir System, Southeast China	CHEN Cong-cong, RAO La, HUANG Jin-liang, <i>et al.</i> (3238)
Physiological Effect of <i>Vallisneria natans</i> Under Different Concentrations of Nitrogen, Phosphorus and Chloramphenicol	HU Zhen-zhen, CUI Yi-bin, LI Mei, <i>et al.</i> (3248)
Effects of Algicidal Substance on <i>Phaeocystis globosa</i> and Its Fatty Acids by the Simulation Experiment	YANG Qiu-chan, ZHAO Ling, YIN Ping-he, <i>et al.</i> (3255)
Agricultural Non-Point Source Pollutants Removal by Enhanced Riverbank Interception Facilities Under Different Operating Conditions	LI Huai-zheng, CHEN Ke-li, WEI Zhong, <i>et al.</i> (3262)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Typical Material Roof Dusts	LI Dun-zhu, GUAN Yun-tao, LIU An, <i>et al.</i> (3269)
Formation of Disinfection By-Products During Chlor(am)ination of Danjiangkou Reservoir Water and Comparison of Disinfection Processes	ZHANG Min-sheng, XU Bin, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (3278)
Effects of Interaction of Ozonation and Coagulation on Coagulation Results	LIU Hai-long, GUO Xue-feng, WANG Min-hui, <i>et al.</i> (3285)
Effects of Anions on Bromate Formation During Ozonation of Bromide-Containing Water	WU Yue, WU Chun-de, LIU Li-gang, <i>et al.</i> (3292)
XAS Analysis upon Dissolved Species of Orpiment in Anoxic Environment	WANG Ying, XU Li-ying, WANG Shao-feng, <i>et al.</i> (3298)
AOX Pollution in Wastewater Treatment Process of Dyeing and Dyestuff Chemical Industries	SHEN Yang-yang, LIU Rui, XU Can-can, <i>et al.</i> (3304)
Fate of ARB and ARGs During Wastewater Treatment Process of Spiramycin Production	QIN Cai-xia, TONG Juan, SHEN Pei-hong, <i>et al.</i> (3311)
A Comparative Study on Two Membrane Bioreactors for the Treatment of Digested Piggery Wastewater	SHUI Yong, Kawagishi Tomoki, SONG Xiao-yan, <i>et al.</i> (3319)
Analysis of Microbial Community in the Membrane Bio-Reactor (MBR) Rural Sewage Treatment System	KONG Xiao, CUI Bing-jian, JIN De-cai, <i>et al.</i> (3329)
Start-up Characteristics of Four-zone Integrated Reactor for Nitrogen Removal in Winter and Analysis of Nitrobacteria Community	ZHANG Yan, SUN Feng-xia, XIE Hang-ji, <i>et al.</i> (3339)
Achievement of Sulfate-Reducing Anaerobic Ammonium Oxidation Reactor Started with Nitrate-Reducing Anaerobic Ammonium Oxidation	LIU Zheng-chuan, YUAN Lin-jiang, ZHOU Guo-biao, <i>et al.</i> (3345)
Effect of Increasing Organic Loading Rate on the Formation and Stabilization Process of Aerobic Granular Sludge	LIU Xiao-peng, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (3352)
Nitrogen Loss Through Different Ways in Cropland Under Conventional Fertilization: An <i>In-situ</i> Study of Summer Maize Season in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River	SANG Meng-meng, FAN Hui, JIANG Shan-shan, <i>et al.</i> (3358)
Effects of Water and Nitrogenous Fertilizer Coupling on CH ₄ and N ₂ O Emission from Double-Season Rice Paddy Field	FU Zhi-qiang, LONG Pan, LIU Yi-yi, <i>et al.</i> (3365)
Characteristics of N ₂ , N ₂ O, NO, CO ₂ and CH ₄ Emissions in Anaerobic Condition from Sandy Loam Paddy Soil	CAO Na, WANG Rui, LIAO Ting-ting, <i>et al.</i> (3373)
Characteristics of Soil Respiration along Eroded Sloping Land with Different SOC Background on the Hilly Loess Plateau	CHEN Gai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (3383)
Effect of Biochar on Soil Greenhouse Gas Emissions in Semi-arid Region	GUO Yan-liang, WANG Dan-dan, ZHENG Ji-yong, <i>et al.</i> (3393)
Characteristics and Coupling Relationship of Soil Carbon and Nitrogen Transformation During <i>In-situ</i> Mineralization Cultivation in Forestlands in the Mountain Area of Southern Ningxia	NI Yin-xia, HUANG Yi-mei, NIU Dan, <i>et al.</i> (3401)
Nitrogen Fraction Distributions and Impacts on Soil Nitrogen Mineralization in Different Vegetation Restorations of Karst Rocky Desertification	HU Ning, MA Zhi-min, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (3411)
Distribution and Dynamics of Cropland Soil Organic Carbon in Jiangnan Plain: A Case Study of Qianjiang City	WANG Yu-zhu, XIAO He-ai, ZHOU Ping, <i>et al.</i> (3422)
Impact of Land Utilization Pattern on Distributing Characters of Labile Organic Carbon in Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Rui, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (3429)
Magnetic Responses of Heavy Metals in Street Dust of Typical Mine-Based City, Northwest China	NIE Yan, WANG Xin, WANG Bo, <i>et al.</i> (3438)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in Environmental Samples Around Electroplating Factories and the Health Risk Assessment	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, ZHOU Qiao-li, <i>et al.</i> (3447)
Homologues Levels and Distribution Pattern of Polychlorinated Biphenyls in Typical Capacitor Contaminated Soil	LIU Jie, LI Xiao-dong, ZHAO Zhong-hua, <i>et al.</i> (3457)
Adsorption and Desorption Characteristics of Endosulfan in Purple Soil	ZHAO Yan, ZHENG Guo-can, ZHU Heng, <i>et al.</i> (3464)
Influence of <i>Mirabilis jalapa</i> Linn. Growth on the Microbial Community and Petroleum Hydrocarbon Degradation in Petroleum Contaminated Saline-alkali Soil	JIAO Hai-hua, CUI Bing-jian, WU Shang-hua, <i>et al.</i> (3471)
Al ³⁺ Absorption and Assimilation by Four Ectomycorrhizal Fungi	WANG Ming-xia, YUAN Ling, HUANG Jian-guo, <i>et al.</i> (3479)
Contamination of Organophosphorus Pesticides Residue in Fresh Vegetables and Related Health Risk Assessment in Changchun, China	YU Rui, LIU Jing-shuang, WANG Qi-cun, <i>et al.</i> (3486)
Community Structure and Succession of Methanogens in Beishenshu Landfill, Beijing	SONG Li-na, WANG Lei, XIA Meng-jing, <i>et al.</i> (3493)
Fertility and Environmental Impacts of Urban Scattered Human Feces Used as Organic Granular Fertilizer for Leaf Vegetables	LÜ Wen-zhou, QIAO Yu-xiang, YU Ning, <i>et al.</i> (3501)
Degradation of PCDD/Fs by the Mixture of V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ Catalyst and Activated Carbon	REN Yong, JI Sha-sha, YU Ming-feng, <i>et al.</i> (3508)
Energy Conservation and Emissions Reduction Benefits Analysis for Battery Electric Buses Based on Travel Services	LIN Xiao-dan, TIAN Liang, LÜ Bin, <i>et al.</i> (3515)
Definition and Control Indicators of Volatile Organic Compounds in China	JIANG Mei, ZOU Lan, LI Xiao-qian, <i>et al.</i> (3522)
Influence of Dissimilatory Iron Reduction on the Speciation and Bioavailability of Heavy Metals in Soil	SI You-bin, WANG Juan (3533)

《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9月15日 第36卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 9 Sep. 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