

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

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

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄烨, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曾辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国锋, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α-FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Sheewanella oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收锑沙星的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾伟铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)

三维花状结构 α -FeOOH 协同 H_2O_2 可见光催化降解双氯芬酸钠

许俊鸽¹, 李云琴¹, 黄华山², 苑宝玲^{1,2*}, 崔浩杰³, 付明来³

(1. 福州大学土木工程学院, 福州 351020; 2. 华侨大学土木工程学院, 厦门 361021; 3. 中国科学院城市环境研究所, 厦门 361021)

摘要: 采用油浴回流法, 在常压回流反应条件下批量制备出三维花状结构的 α -FeOOH 纳米材料, 并利用 XRD、FT-IR 和 SEM 等仪器对其进行分析表征; 以双氯芬酸钠为目标污染物, 考察三维花状结构 α -FeOOH 纳米材料, 在模拟太阳光照射下, 催化 H_2O_2 降解有机污染物的性能。结果表明, 三维花状结构 α -FeOOH 由纳米棒自组装形成, 纳米棒的长度约 400 ~ 500 nm, 直径约 40 ~ 60 nm。以模拟可见光为光源, 三维花状结构 α -FeOOH 与 H_2O_2 构成光助异相类 Fenton 体系, 对双氯芬酸钠有良好的光催化降解效果, 在 90 min 内对初始浓度为 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的双氯芬酸钠降解去除率达到 99% 以上, 催化降解反应以羟基自由基氧化反应为主。

关键词: 三维花状 α -FeOOH; 可见光; 光助异相类 Fenton; 双氯酚酸钠; 药品和个人护理用品

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2122-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.028

Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H_2O_2 Under Visible Light Irradiation

XU Jun-ge¹, LI Yun-qin¹, HUANG Hua-shan², YUAN Bao-ling^{1,2*}, CUI Hao-jie³, FU Ming-lai³

(1. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 351020, China; 2. College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China; 3. Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

Abstract: Three dimensional (3D) flower-like α -FeOOH nanomaterials were prepared by oil bath reflux method using FeSO_4 , urea, ethanol and water, and the products which were characterized by XRD, FT-IR and SEM techniques. The SEM images showed that the 3D flower-like samples consisted of nanorods with a length of 400-500 nm and a diameter of 40-60 nm. The catalytic performance of the samples was evaluated by catalytic degradation of diclofenac sodium using H_2O_2 as the oxidant under simulated visible light. The results showed that the as-prepared samples presented high efficient catalytic performances, and more than 99% of the initial diclofenac sodium (30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) was degraded in 90 min. A radical mechanism can be proposed for the catalytic degradation of diclofenac sodium solution.

Key words: 3D flower-like α -FeOOH; visible light; photo-heterogeneous Fenton-like reaction; diclofenac sodium; PPCPs

近年来, 药品和个人护理用品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 作为主要的新兴污染物, 广泛分布于各种水环境, 包括地下水、地表水和饮用水, 引起了人们的日益关注^[1,2]。双氯芬酸钠作为典型的 PPCPs, 是一种衍生于苯乙酸类的非甾体消炎镇痛药, 具有亲脂性和难生物降解性, 并可能产生抗药性病原体, 对人类身体健康产生危害^[3-6]。由于大多数污水处理厂采用活性污泥法, 此法对双氯芬酸钠的去除能力非常有限, 使得污水厂出水成为双氯芬酸钠进入水环境的一条主要途径^[7,8]。为解决传统生化方法的不足, 人们尝试高级氧化技术降解去除水中的双氯芬酸钠。

类 Fenton 技术作为一种不断改进发展的高级氧化技术, 用于处理污、废水中的难生物降解有机污染物。类 Fenton 反应按照催化剂的物相, 可分为均相

类 Fenton 和异相类 Fenton, 前者以游离的 Fe^{3+} 或其它的过渡金属离子为催化剂^[9], 后者则以含铁矿物^[10]或 Fe、Cu 等过渡金属负载载体为催化剂^[11]。异相类 Fenton 的优点是催化剂易于分离并重复利用、减少二次污染^[12], 但其反应速率比均相类 Fenton 反应速率慢, 常采用辅助外部能量^[13] (如光和声波等) 和制备新型催化剂^[14] 提高其催化效率。

利用异相类 Fenton 氧化技术的关键是选择高性能的催化剂, 催化剂的性能受晶体形貌、粒径、比表面积、表面官能团、表面电荷分布等因素影

收稿日期: 2014-11-06; 修订日期: 2015-01-09

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目 (NCET-11-0853); 国家自然科学基金项目 (51178117); 福建省自然科学基金项目 (2012J05094)

作者简介: 许俊鸽 (1977 ~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: xujunge@163.com

* 通讯联系人, E-mail: blyuan@hqu.edu.cn

响^[15]. 三维结构的纳米 α -FeOOH 因其具有比表面积大^[16]、对过氧化氢催化活性高等优点^[17], 备受关注. 许多研究工作者致力于合成三维结构 α -FeOOH 的纳米材料^[18, 19], 将其作为吸附剂用于水处理, 已见相关报道^[16, 20], 但作为类 Fenton 催化剂用于降解双氯芬酸钠却鲜见报道.

Lee 等^[9]和于万禄等^[21]采用紫外光辅助均相类 Fenton 降解双氯芬酸钠, 但紫外光作为光源过于局限, 仅占太阳光能量的 4%, 可见光则占太阳光的 45% 左右, 若能以可见光为光源, 可降低处理成本^[22]. 本研究以碘钨灯作为模拟可见光光源, 以三维花状 α -FeOOH 为催化剂, 对 H_2O_2 作用形成光助异相类 Fenton 体系. 以双氯芬酸钠作为目标污染物, 考察三维花状 α -FeOOH 的催化性能, 研究溶液 pH 值、过氧化氢投加量等因素对催化性能的影响, 并评价催化剂的重复使用性.

1 材料与方法

1.1 实验仪器

X 射线粉末衍射仪 (X'Pert Pro) 购于 PANalytical 公司; 场发射扫描电子显微镜购于 HITACHI 公司; 高效液相色谱仪 (1260) 购于美国 Ailigent 公司; 傅里叶红外光谱仪 (Nicolet 360) 购于 Nicolet 公司; Zeta 电位分析仪 (Zetasizer Nano ZS) 购于英国 Malvern 公司; 荧光光谱仪 (F-4600) 购于日本日立公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器 (DF-101S) 购于巩义予华仪器公司; 振荡培养箱 (ZQTY-70) 购于上海知楚仪器公司.

1.2 主要药剂

硫酸亚铁、尿素、硫代硫酸钠、过氧化氢、双氯芬酸钠、无水乙醇均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 甲醇、磷酸、磷酸二氢钠均为色谱纯, 购于 Merck 公司.

1.3 样品制备

称取 5.56 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 溶于 160 mL 去离子水和 40 mL 无水乙醇组成的混合溶剂中, 磁力搅拌均匀后加入 1.20 g 尿素, 持续搅拌 10 min 转入 250 mL 的三口烧瓶, 放置于集热式恒温加热磁力搅拌器中, 温度升至 90℃, 油浴回流处理 6 h, 待反应结束, 自然冷却至室温, 用超纯水洗涤数次至中性, 放入干燥箱 70℃ 干燥 12 h, 即得样品.

1.4 样品分析表征

样品的组成和结晶相纯度用 X 射线衍射 (XRD) 进行分析; 样品的晶型及化学键的变化

用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR) 进行分析; 样品的形貌用场发射扫描电镜 (SEM) 观察; 样品的 Zeta 电位用 Zeta 电位分析仪进行测定; 样品在反应体系中产生的羟基自由基量用 F-4600 荧光光谱仪进行测定.

1.5 催化降解双氯芬酸钠实验

取一定量的 α -FeOOH 样品于 100 mL 锥形瓶中, 量取 50 mL 浓度为 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的双氯芬酸钠标准溶液 (初始 pH 值为 6.32), 放置于摇床中, 300 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 3 h 达到吸附平衡. 然后将溶液转入石英烧杯, 置于装有卤钨灯的光反应器中并搅拌, 加入一定量的过氧化氢 (30%), 同时开启光照, 每隔一定时间取样. 水样通过 220 nm 滤膜过滤, 加入适量硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 颗粒 (用于猝灭样品中过量的过氧化氢), 采用高效液相色谱 (HPLC) 进行测定, 计算双氯芬酸钠的降解去除率.

HPLC 测定条件: 反相 C18 液相色谱柱 (XB C18 5 $\mu\text{m} \times 4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$), 用 L-2455 二极管阵列检测器, 在 276 nm 波长处进行双氯芬酸钠检测. 流动相: 70% 甲醇 + 30% 磷酸盐缓冲溶液 (0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸与 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸氢二钠等体积混合, 用盐酸将 pH 调节至 2.5 ± 0.2), 流速 1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量 20 μL , 柱温 30℃.

1.6 羟基自由基的测定

称取 20 mg 样品于 50 mL 含有 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠的 3 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对苯二甲酸溶液中, 300 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 3 h 吸附平衡后, 一定时间间隔取样. 水样置于荧光光谱仪中, 用波长为 313 nm 的光进行激发, 测定 2-羟基对苯二甲酸的荧光光谱信号.

2 结果与讨论

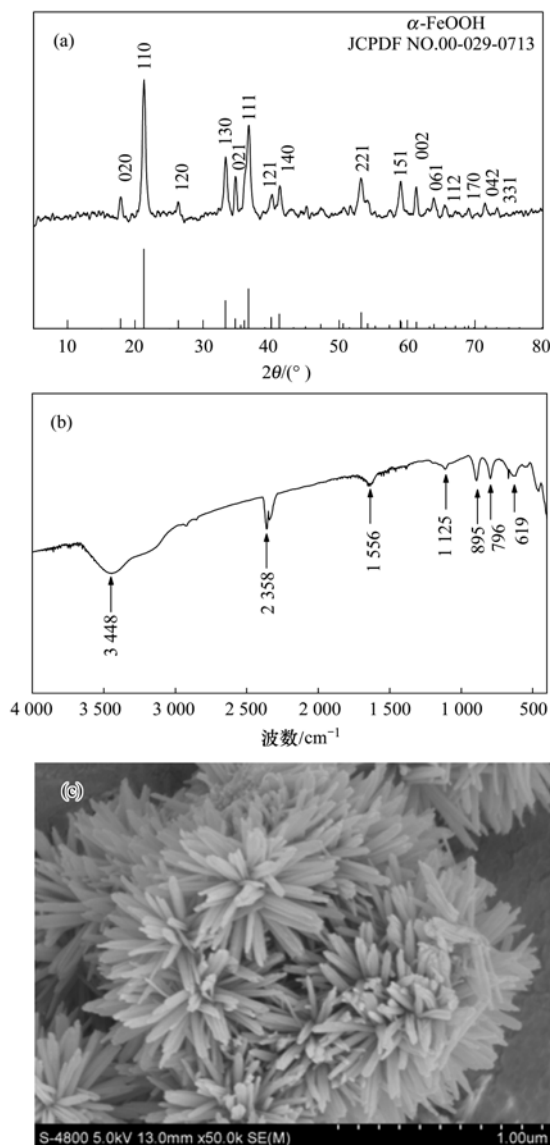
2.1 α -FeOOH 的表征分析

样品的 X 射线衍射 (XRD) 结果见图 1(a), 其中 2θ 为 17.80°、21.22°、26.32°、33.24°、34.70°、36.65°、41.19° 处的衍射峰分别对应 α -FeOOH 标准卡片 (JCPDS No. 00-029-0713) 的 (020), (110), (120), (130), (021), (111), (140) 晶面. XRD 图谱中没有其它明显杂质峰, 由此推断, 合成样品为针铁矿 (α -FeOOH) 晶体.

傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 进一步分析合成 α -FeOOH 的组成元素的键合状态, 结果如图 1(b) 所示, 其中波数为 3448 cm^{-1} 处的吸收带为表面羟基 ($-\text{OH}$) 的伸缩振动峰; 波数为 619、796、895 cm^{-1} 为 α -FeOOH 的 Fe-O、Fe-OH-Fe 特征吸收

峰^[18, 19, 23]; 波数为 $1\,125\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带为表面吸附的 SO_4^{2-} 伸缩振动峰, 来自反应前驱体硫酸亚铁盐; 波数为 $2\,358\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带为表面吸附 CO_2 的弯曲伸缩振动峰. 基于 FT-IR 和 XRD 分析, 表明合成样品为纯度高、晶相好的 $\alpha\text{-FeOOH}$.

通过 SEM 观察合成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的微观形貌如图 1(c), $\alpha\text{-FeOOH}$ 呈现尺寸均一、形貌规整的花状结构, 花状结构由数以百计的纳米棒组成. 纳米棒的长度在 $400\sim 500\text{ nm}$ 范围内, 直径在 $40\sim 60\text{ nm}$ 范围内, 纳米棒自组装形成直径约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 大小的三维花簇状结构^[19].

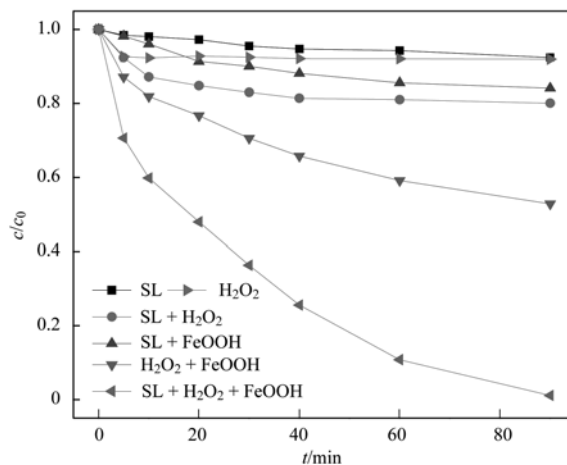


(a) XRD 图谱; (b) 傅立叶红外光谱图; (c) 扫描电镜照片
图 1 $\alpha\text{-FeOOH}$ 样品的 XRD 图谱、傅立叶
红外光谱图和扫描电镜照片

Fig. 1 XRD pattern, FT-IR spectrum,
SEM image of $\alpha\text{-FeOOH}$ sample

2.2 光助 $\alpha\text{-FeOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对双氯芬酸钠的催化降解

图 2 为不同条件下双氯芬酸钠的降解去除动力学变化曲线. 从中可知, 模拟太阳光 (SL) 照射条件下, 照射 90 min 时去除率仅 7.6% 左右; 单加过氧化氢反应 90 min 时, 对双氯芬酸钠去除率仅 8% 左右; 在模拟光源照射条件下, 加过氧化氢反应 90 min 时, 对双氯芬酸钠去除率为 20%; 太阳光照射条件下, 加入 $\alpha\text{-FeOOH}$ 对双氯芬酸钠去除率为 16%; $\alpha\text{-FeOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对双氯芬酸钠的去除率为 47.2%; 光助 $\alpha\text{-FeOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对双氯芬酸钠的降解去除效果明显增强, 降解去除率可达 99% 以上. 由此可见, 光助异相类 Fenton 催化降解双氯芬酸钠的效果最佳.



实验条件: $[\alpha\text{-FeOOH}] = 0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $[c_0] = 30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.32$

图 2 光助 $\alpha\text{-FeOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 催化降解双氯芬酸钠溶液

Fig. 2 Catalytic degradation of diclofenac sodium solution by
 $\alpha\text{-FeOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ under simulated visible light

2.3 溶液 pH 值对双氯芬酸钠吸附和光催化降解的影响

溶液的初始 pH 值直接影响到催化剂表面的电荷特性, 在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 浓度为 $0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, pH 对 $\alpha\text{-FeOOH}$ 吸附双氯芬酸钠的影响如图 3. 从中可知, $\alpha\text{-FeOOH}$ 对双氯芬酸钠的吸附率随 pH 增大而减小, 这主要是因为溶液的 pH 值影响 $\alpha\text{-FeOOH}$ 催化剂的表面电荷^[24].

双氯芬酸钠是弱酸盐 (双氯芬酸的 $\text{pK}_a = 4.0$), 在溶液中主要以离子的形式存在. 样品 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的 Zeta 电位 $\text{pH}_{\text{zpc}} = 6.80$, 当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ 时, $\alpha\text{-FeOOH}$ 样品表面带正电荷, 有利于吸附带负电的双氯芬酸根; 当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ 时, $\alpha\text{-FeOOH}$ 表面带负电荷, 电性相斥, 不利于催化剂吸附双氯芬酸根.

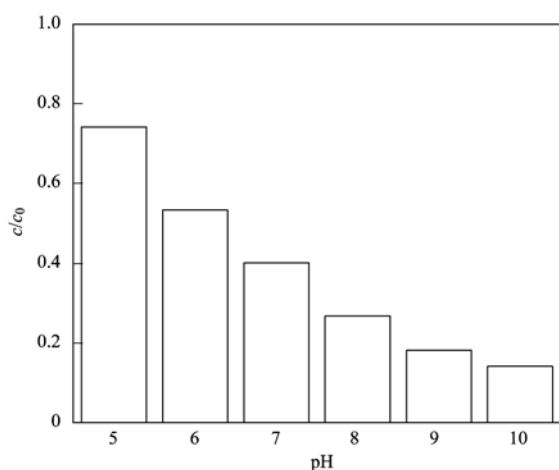


图3 初始 pH 值对双氯芬酸钠吸附效果的影响

Fig. 3 Effects of initial pH on diclofenac sodium adsorption

溶液的初始 pH 值对双氯芬酸钠降解去除结果的影响如图 4, 光助异相类 Fenton 体系对双氯芬酸钠催化降解率 pH 值的升高而降低. 溶液在 pH 值 5 ~ 7 时, 反应 90 min 时对双氯芬酸钠的催化降解率均可达到 95% 以上. 而当溶液 pH > 7 后, 随着溶液 pH 值的升高, α -FeOOH 对双氯芬酸钠的催化降解效率明显减弱. 溶液 pH = 8 时, α -FeOOH 对双氯芬酸钠的降解率仅 45% 左右. 由此可见, 溶液 pH 值对光助异相类 Fenton 体系受溶液 pH 值影响大.

浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 双氯芬酸钠溶液的初始 pH 与 α -FeOOH 的 pH_{zpc} 接近, 此时表面发生的吸附与分解受静电力影响较小, 催化剂表面容易富集目标物. 当溶液 pH 大于等电点, α -FeOOH 表现为去质子化带负电荷, 表面羟基数量减少导致其催化能力减弱, 同时催化剂中的 Fe^{3+} 容易吸附水中的 OH^- 形成 $Fe(OH)_3$, 阻塞反应位点, 对目标污染的去除效果减弱^[25].

2.4 H_2O_2 投加量对双氯芬酸钠光催化降解的影响

过氧化氢投加量对双氯芬酸钠降解去除率结果的影响如图 5. 从中可知, 当过氧化氢浓度为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应进行 60 min 时, 双氯芬酸钠的降解去除率为 80%; 当过氧化氢投加量增至 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应进行 60 min 时, 双氯芬酸钠的降解去除率可达 95%; 过氧化氢投加量进一步增大, 反应初始速率增大, 降解去除率变化不大. 因此, 从应用成本的角度考虑, 过氧化氢的最佳投加量选定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.5 光助 α -FeOOH/ H_2O_2 催化降解双氯芬酸钠的作用机制

为了探讨光助异相类 Fenton 体系降解双氯芬

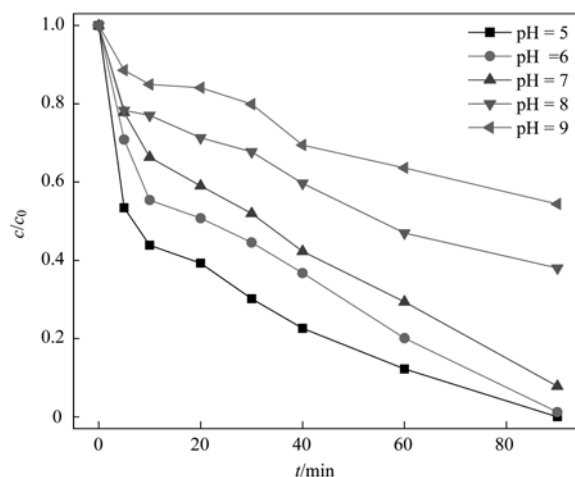


图4 双氯芬酸钠溶液在不同 pH 值条件下的催化降解

Fig. 4 Catalytic degradation of diclofenac sodium solution at different pH

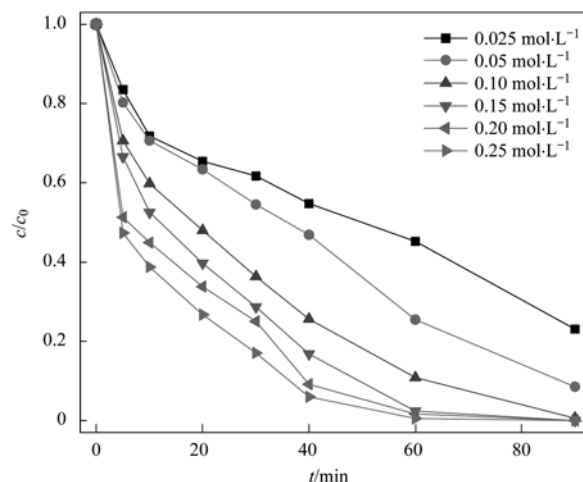


图5 过氧化氢投加量对双氯芬酸钠光催化降解效果的影响

Fig. 5 Effects of H_2O_2 dosage on photocatalytic degradation of diclofenac sodium

酸钠的作用机制, 通过加入羟基自由基捕获剂——叔丁醇, 考察其对双氯芬酸钠降解效果影响如图 6. 从中可知, 随着加入叔丁醇浓度的升高, 双氯芬酸钠催化降解效果也相应的减弱. 当叔丁醇浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 光助异相类 Fenton 体系对双氯芬酸钠的降解去除率降低 25%; 当叔丁醇浓度增至 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对双氯芬酸钠降解去除率降低 45%. 因此, 推断光助异相类 Fenton 反应体系中, 以羟基自由基作为主要氧化基团参与反应.

采用对苯二甲酸荧光光度法, 跟踪测定催化体系中 $\cdot OH$ 产生量的变化, 结果如图 7 和图 8. 由图 7 可知 α -FeOOH/ H_2O_2 反应体系中 $\cdot OH$ 的生成量相对较少; 从图 8 可知光助 α -FeOOH/ H_2O_2 体系中引入

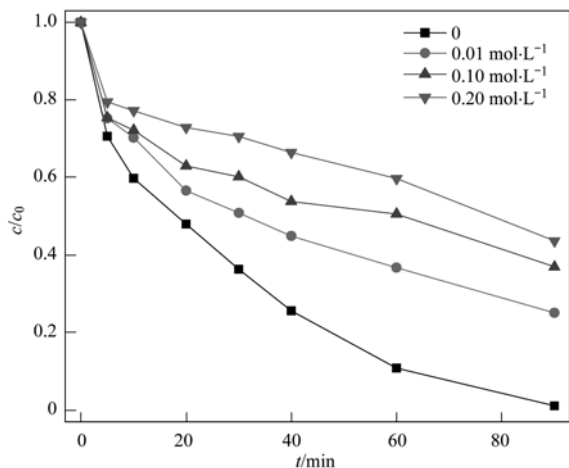


图6 叔丁醇对双氯芬酸钠催化降解效果的影响

Fig. 6 Effects of tertiary butanol on the diclofenac sodium solution degradation

太阳光后,以 α -FeOOH 作为铁离子载体,有效促进 H_2O_2 在 α -FeOOH 表面发生分解生成 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 总量随反应时间增加而增加^[11, 26],表明光助异相类 Fenton 体系遵从羟基自由基机制. 该体系在溶液 pH 接近中性条件下进行,生成强氧化性的 $\cdot OH$ 使双氯芬酸钠发生降解,其反应过程如下^[11, 24, 27, 28]:

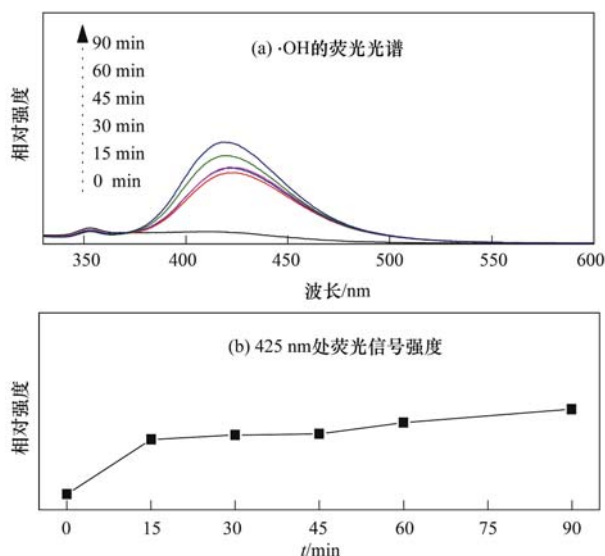
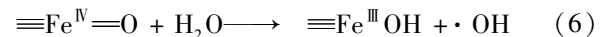
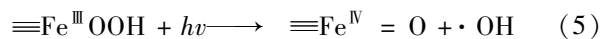
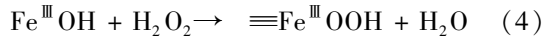
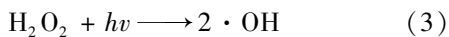
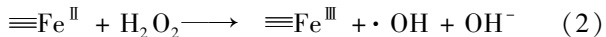
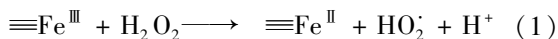
图7 α -FeOOH/ H_2O_2 的 $\cdot OH$ 荧光光谱和荧光信号强度变化

Fig. 7 Fluorescence spectra and fluorescence signal intensities of α -FeOOH/ H_2O_2

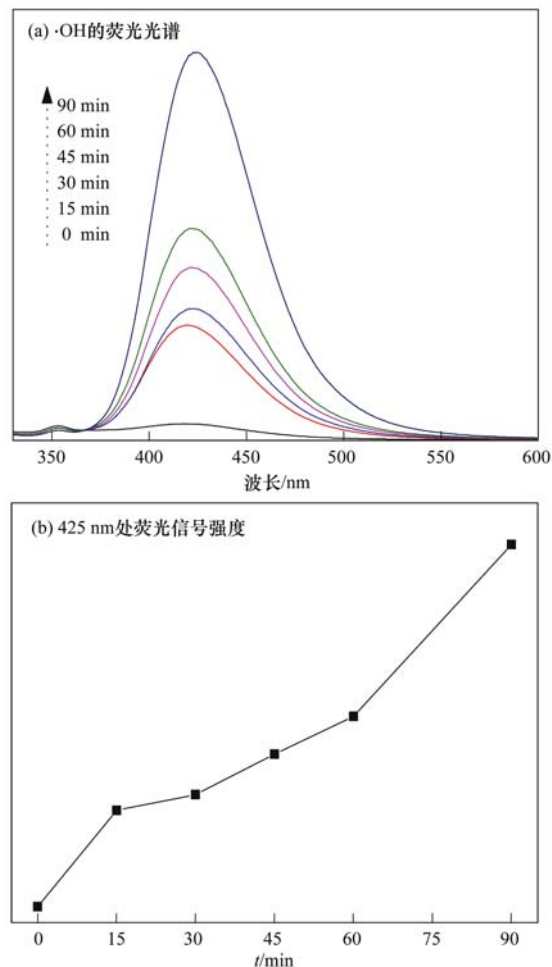


图8 光/ α -FeOOH/ H_2O_2 体系的 $\cdot OH$ 荧光光谱和荧光信号强度变化

Fig. 8 Fluorescence spectra and fluorescence signal intensities of α -FeOOH/ H_2O_2 under simulated solar light

2.6 催化剂回用

为了测试催化剂的循环性能,本研究将 α -FeOOH ($0.40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 在 H_2O_2 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液初始 $\text{pH} = 6.32$ 的条件下降解双氯芬酸钠,反应后的催化剂进行回收、干燥,进行 5 次循环降解实验测试其光催化性能. 循环使用降解双氯芬酸钠的实验如图 9. 从中可知,第一次循环后降解去除率降低 15%,但随着催化剂循环次数增多,样品经过后续 4 次循环后,其光催化性能保持稳定,对双氯芬酸钠的降解去除率均在 70% 以上. 5 次循环过程中没有检测到铁溶出,表明催化剂中铁的赋存具有较高的稳定性.

催化剂循环使用后过滤烘干,利用 XRD 和 SEM 进行表征分析,图 10(a) 可知,催化剂循环使用后晶型没有发生变化;图 10(b) 可知,催化剂循环使用后微观形貌变化不大. α -FeOOH 对双氯芬酸钠的去

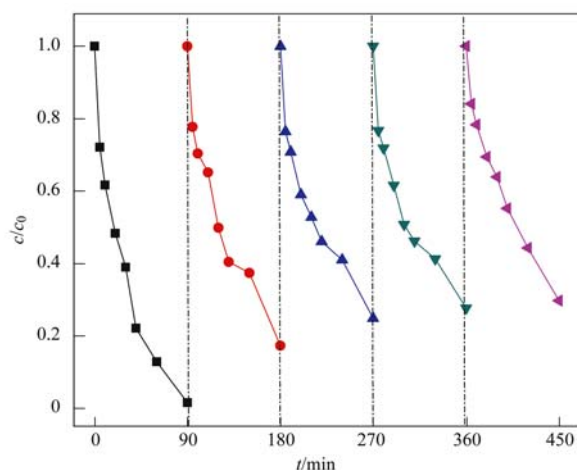
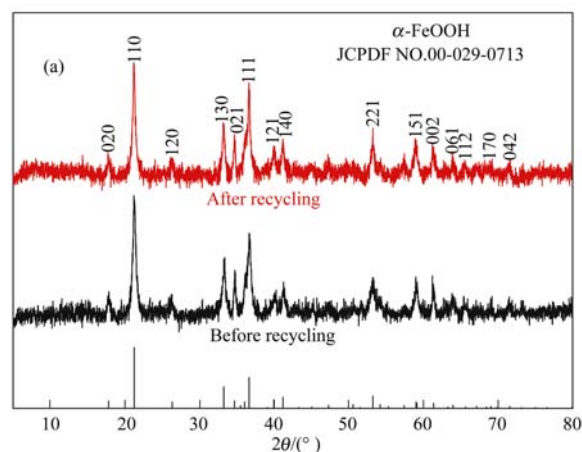


图9 催化剂 α -FeOOH 降解双氯芬酸钠循环效果

Fig. 9 Reusability of α -FeOOH as the catalyst for degradation of diclofenac sodium

除作用包括吸附和降解两个方面。催化剂的吸附性能与催化降解性能有一定关联关系^[26, 29], 随循环次数增加, 催化剂的微观形貌基本不变, 其吸附性能随



(a) XRD 图谱; (b) 扫描电镜照片

图10 α -FeOOH 循环使用后的 XRD 图谱和扫描电镜照片

Fig. 10 XRD patterns and SEM images of α -FeOOH sample after five cycles

之保持稳定, 催化剂表面暴露于反应物活性位点也保持稳定。因此, 催化剂催化目标污染降解的效率也保持不变^[10, 30]。

3 结论

(1) 本研究采用常压低温一步回流法制备的三维花状结构纳米 α -FeOOH 在光助类 Fenton 体系中, 对双氯芬酸钠有较好的催化降解效果。

(2) H_2O_2 的最佳投加量为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; H_2O_2 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应时间为 90 min, $\text{pH} \leq 7$ 的条件下, 在模拟可见光照射下, 对双氯芬酸钠的降解去除率可达 95% 以上; 样品经 5 次循环实验, 对双氯芬酸钠的降解去除率仍在 70% 以上。

(3) 可见光能有效地提高 α -FeOOH/ H_2O_2 体系催化降解双氯芬酸钠的效果, 其反应机制遵从自由基反应机制, 主要的氧化活性物种为羟基自由基。

参考文献:

- [1] 邹艳敏, 吴向阳, 仰榴青. 水环境中药品和个人护理用品污染现状及研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(6): 14-19.
- [2] 刘印平, 祝凌燕, 李敬光. 药品与个人护理用品的生态与健康影响研究进展[J]. 卫生研究, 2009, 38(2): 237-240.
- [3] Kosma C I, Lambropoulou D A, Albanis T A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2014, 466-467: 421-438.
- [4] Vieno N M, Tuhkanen T, Kronberg L. Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(21): 8220-8226.
- [5] Bu Q W, Wang B, Huang J, et al. Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262: 189-211.
- [6] Yu H, Nie E, Xu J, et al. Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments[J]. Water Research, 2013, 47(5): 1909-1918.
- [7] Crane M, Watts C, Boucard T. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals[J]. Science of the Total Environment, 2006, 367(1): 23-41.
- [8] 温智皓, 段艳平, 孟祥周, 等. 城市污水处理厂及其受纳水体中 5 种典型 PPCPs 的赋存特征和生态风险[J]. 环境科学, 2013, 34(3): 927-932.
- [9] Lee H J, Lee H, Lee C. Degradation of diclofenac and carbamazepine by the copper(II)-catalyzed dark and photo-assisted Fenton-like systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 245(6): 258-264.
- [10] Cao J L, Li G J, Wang Y, et al. Synthesis and characterization of hierarchical porous α -FeOOH for the adsorption and

- photodegradation of rhodamine B [J]. International Journal of Photoenergy, 2014, **2014**: 1-7.
- [11] Sheydaei M, Aber S, Khataee A. Preparation of a novel γ -FeOOH-GAC nano composite for decolorization of textile wastewater by photo Fenton-like process in a continuous reactor [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, **392**: 229-234.
- [12] Yuan B L, Xu J G, Li X T, *et al.* Preparation of Si-Al/ α -FeOOH catalyst from an iron-containing waste and surface-catalytic oxidation of methylene blue at neutral pH value in the presence of H_2O_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **226**: 181-188.
- [13] 王鹤茹, 宋永伟, 徐峙辉, 等. 化学合成施氏矿物与 H_2O_2 共存体系下光化学处理垃圾渗滤液的研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(4): 1408-1413.
- [14] Zhang Y Y, He C, Deng J H, *et al.* Photo-Fenton-like catalytic activity of nano-lamellar $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ in the degradation of organic pollutants[J]. Research on Chemical Intermediates, 2009, **35**(6-7): 727-737.
- [15] 王彦斌, 赵红颖, 赵国华, 等. 基于铁化合物的异相 Fenton 催化氧化技术[J]. 化学进展, 2013, **25**(8): 1246-1259.
- [16] Wang B, Wu H, Yu L, *et al.* Template-free formation of uniform urchin-like α -FeOOH hollow spheres with superior capability for water treatment[J]. Advanced Materials, 2012, **24**(8): 1111-1116.
- [17] Wu H H, Dou X W, Deng D Y, *et al.* Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite [J]. Environmental Technology, 2012, **33**(14): 1545-1552.
- [18] Li Z C, Guan M Y, Lou Z S, *et al.* Facile hydrothermal synthesis and electrochemical properties of flowerlike α -FeOOH [J]. Micro & Nano Letters, 2012, **7**(1): 33-36.
- [19] Chen H F, Wei G D, Han X, *et al.* Large-scale synthesis of hierarchical α -FeOOH flowers by ultrasonic-assisted hydrothermal route[J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2011, **22**(3): 252-259.
- [20] Li H, Li W, Zhang Y J, *et al.* Chrysanthemum-like α -FeOOH microspheres produced by a simple green method and their outstanding ability in heavy metal ion removal [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, **21**(22): 7878-7881.
- [21] 于万禄, 熊振湖, 马华继. Photo-Fenton 法降解水中新型污染物双氯芬酸及降解产物的毒性评价 [J]. 环境科学学报, 2009, **29**(10): 2070-2075.
- [22] 秦烜, 陈龙, 匡劫, 等. 针铁矿/ H_2O_2 体系对染料橙黄Ⅱ光化学脱色的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2013, **36**(5): 33-37.
- [23] Tong G X, Guan J G, Zhang Q J. Goethite hierarchical nanostructures: Glucose-assisted synthesis, chemical conversion into hematite with excellent photocatalytic properties [J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, **127**(1-2): 371-378.
- [24] 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.
- [25] 朱佳裔, 沈吉敏, 陈忠林, 等. FeOOH/ H_2O_2 体系去除水中对氯硝基苯 [J]. 化工学报, 2012, **63**(1): 272-278.
- [26] Liu Z, Chen F, Fang P, *et al.* Study of adsorption-assisted photocatalytic oxidation of benzene with $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanocomposites [J]. Applied Catalysis A: General, 2013, **451**: 120-126.
- [27] Bae S, Kim D, Lee W. Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, **134-135**(9): 93-102.
- [28] 张瑛洁, 马军, 陈雷, 等. 树脂负载草酸铁光助类芬顿降解水中孔雀石绿 [J]. 环境科学, 2009, **30**(12): 3609-3613.
- [29] 何洁, 杨晓芳, 张伟军, 等. 纳米 Fe_3O_4 - H_2O_2 非均相 Fenton 反应催化氧化邻苯二酚 [J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 1773-1781.
- [30] Han S C, Hu L F, Liang Z Q, *et al.* One-Step Hydrothermal Synthesis of 2D Hexagonal Nanoplates of α - Fe_2O_3 /Graphene Composites with Enhanced Photocatalytic Activity [J]. Advanced Functional Materials, 2014, **24**(36): 5719-5727.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TIAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《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6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 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