

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)

燃煤电厂湿烟筒降雨成因分析 欧阳丽华,庄焯,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,曹辉,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,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,傅洋洋,赵世督,李东兵(2116)

三维花状结构 α-FeOOH 协同 H₂O₂ 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/H₂O₂ 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 TiO₂ 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 Fe₃O₄/CeO₂-H₂O₂ 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-Fe⁰ 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 张奕奕,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)

Shewanella 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镉的影响 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直向季节变化 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 曾炜铨,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)

《环境科学》征订启事(1965) 《环境科学》征稿简则(2115) 信息(1925, 2076, 2084, 2146)

低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7

吴朋¹, 吴军¹, 高士祥¹, 孙成^{1*}, 蒋正方²

(1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023; 2. 常州武进厚余灯具厂, 常州 213146)

摘要: 以 40 W 的新型低频感应无极灯(LFEL)作为反应光源, 研究了其对于水中难生化降解偶氮染料酸性橙 7(AO7)的降解效果. 通过专用浸没式反应器研究了这种新型光源降解 AO7 的有效实验参数, 并与传统汞灯光源做了降解 AO7 的实验对比, 用 GC-MS 检测了主要降解产物小分子, 探讨了 LEEL 对 AO7 的降解机制及反应活性物质(ROS). 结果表明, LFEL 对于水中的 AO7 染料具有较好的降解效果和较高的矿化率, 在浸没式反应器中曝气量 $2 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, AO7 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (7 L) 在 4 h 的反应后能达到 94.1% 的降解率, 而其降解能耗远低于传统汞灯光源. 降解贡献来自于两个方面: 直接吸收降解和间接通过活性物质(ROS)氧化作用. 氧气是 ROS 的重要来源, 加大曝气量会提高降解效率, 反应过程中有臭氧的生成. 添加淬灭剂显示, $\cdot\text{OH}$ 对降解反应几乎无贡献, $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 则是反应的主要活性物质.

关键词: 低频感应无极灯; 曝气; 酸性橙 7; 臭氧; 紫外

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2147-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.031

Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp

WU Peng¹, WU Jun¹, GAO Shi-xiang¹, SUN Cheng^{1*}, JIANG Zheng-fang²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. Changzhou Wujin Houyu Lamp Factory, Changzhou 213146, China)

Abstract: Using the low-frequency electrodeless lamp (LFEL) of 40 watts, the photodegradation of Acid orange 7 (AO7) in water solution was studied. By applying a special reactor in which the light source was placed under the water, photodegradation efficiency of AO7 using LFEL was compared with that using common UV mercury lamp. A few small degradation products were detected by GC-MS. The photodegradation mechanism of AO7 was also studied based on the degraded compounds and the reactive oxidation species (ROS). It was found that the degradation rate of AO7 could reach 94.1% under the conditions of aeration of $2 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, AO7 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of 7 L and 4 h reaction. The experimental results demonstrated that the degradation ability could be attributed to two aspects: the direct degradation and the indirect degradation of oxidation by ROS. Oxygen is an important source of ROS and providing more air could increase the degradation rate, and detectable ozone was produced when LFEL was working. Quenching tests showed that $^1\text{O}_2$ and $\text{O}_2^{\cdot-}$ were the key active species and $\cdot\text{OH}$ nearly had no function, which also indicated that the concentration of dissolved oxygen (DO) was a key factor for the degradation.

Key words: low-frequency induction electrodeless lamp; aeration; AO7; ozone; UV

光降解作为一种高级氧化法, 具有诸如氧化能力强、无选择性、无后续污染等优点. 传统的光降解光源一般选择低压或者中压汞灯 (185 ~ 400 nm), 或者采用自然光, 用汞灯发射出来的紫外光线作为光能量来源, 自然光的强度偏小, 而紫外汞灯的波长则显得单一且光效不高, 所以在用作光化学反应的光源时研究者一般会人为加入有促进作用的催化剂以提高反应效率. 无极灯作为一款新型的光源以其寿命长、光效好、结构方便等成为目前新型光源的研究热点^[1,2], 邵春雷等^[3]、周团团等^[4]将微波无极灯引进到反应光源里, 探讨比较了由微波激发的无极灯在作为光化学反应光源时的特点, 发现微波无极灯拥有一系列普通汞灯所不具有的独特优势, 对污染物具有很好的降解效果.

现有的关于无极灯在污染物处理领域的应用报道基本上使用的都是在微波激发下的高频无极灯

(频率 $> 2 \text{ GHz}$)^[5,6], 改变的参数仅限于填充气体组分和压力^[7], 从而达到改变光谱提高处理效率的目的, 而没有在能源转换和结构上进行改进, 大部分的能耗都没有得到有效利用. 尤其在水相环境下使用时大部分的微波能都被水吸收转化为热能而使反应温度升高, 实验室阶段使用微波降解其功率能耗就达到了 500 W 以上^[8]. 相对于普通高频无极灯, 低频无极灯具有能耗低、光电转化效率高、发热量小等特点^[9]. 但是, 低频无极灯在制作和技术方面具有很大的限制, 不仅要求结构合理, 其频率转换器更是难以攻克的技术难关, 目前尚无将低频无极灯用在水处理领域的报道. 本研究选取一种新型低频电

收稿日期: 2014-11-18; 修订日期: 2015-01-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21177055, 51278242)

作者简介: 吴朋(1984 ~), 男, 硕士, 主要研究方向为水处理, E-mail: woshiwp84@163.com

* 通讯联系人, E-mail: envidean@nju.edu.cn

磁感应耦合型无极灯(LFEL)作为光源,构建了一套处理装置,在不加入任何催化材料的条件下,研究其对于水中典型偶氮染料污染物酸性橙7(AO7)的降解能力,并与其他处理AO7的工艺进行了能耗对比计算,探索了主要活性反应物质.

1 材料与amp;方法

1.1 实验装置

实验装置如图1所示,装置由低频电磁感应耦合型无极灯(230 MHz),小型离心风机,反应器箱体(棕色有机玻璃),微孔曝气管(平均孔径 φ 0.02 ~ 0.05 mm)组成. 总装机功率64 W(其中LFEL功率

40 W,轴流风机24 W). LFEL由灯管(石英材质),耦合器,频率转换器组成. 其工作原理为:由频率转换器将工频市电(50 Hz)转化为一个相对较高的频率(230 MHz,相对于其它报道的无极灯感应电磁波仍属于低频),并由耦合器将这个频率电磁波发送到灯管内,激发灯管内部的汞原子和惰性气体,无极灯发射出强紫外光和可见光.

离心风机与微孔曝气管组合为曝气装置,反应器总体积10 L,有效反应体积7 L. 为了作对照实验,用2只相近功率的低压汞紫外灯(17 W + 17 W,主波长254 nm)置于反应器内替代LFEL,用于降解AO7研究.

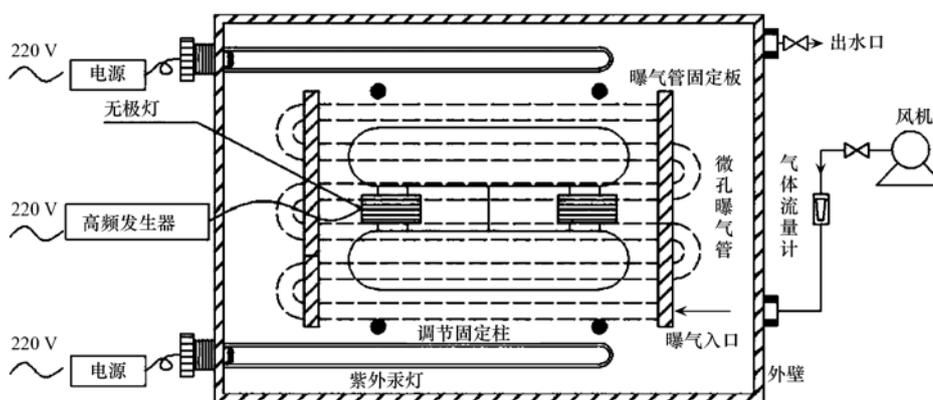


图1 低频感应无极灯降解污染物装置平面示意

Fig. 1 Experimental device for degradation of organic pollutants by low-frequency induction electrodeless lamp

1.2 仪器和试剂

LFEL(常州武进厚余灯具厂),UV-vis 分光光度计(UV-2450, Shimadzu, Japan), TOC分析仪(Shimadzu, TOC-5000),光谱仪(S3000-VIS 杭州赛曼科技),GC-MS 气质分析仪(Trace GC/ISQ MS 质谱仪).

酸性橙7为分析纯,实验用水为去离子.

1.3 实验和方法

1.3.1 实验步骤

如图1实验为分批实验,用去离子水配置适量AO7溶于反应器箱体中,调节至初始浓度($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 7 L, $\text{pH}_0 = 6.5$),暗反应24 h,依次打开风机,无极灯. 风机输出的气流通过微孔曝气管形成微小气泡均匀地分布到反应器中,一方面可以提高反应体系的溶解氧含量,另一方面可以利用自下而上的气泡扰动水流. 通过气体流量计实时显示曝气量,调节阀调节气流大小,出水口处进行采样. 反应正常进行时由于曝气装置的开启,外界空气无法进

入装置内部. 本实验为开放实验,LFEL在工作时发热量较小且装置总处理量达到7 L,其总体发热量仅超出室温 $3 \sim 5^\circ\text{C}$,因此不考虑温差变化对反应的影响.

为了区分紫外光与可见光的作用,本研究取上述AO7模拟废水50 mL($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)于石英试管中,置于反应器内,在无极灯管(或普通汞灯)和试管中间设置一道420 nm滤光片(可通过420 nm以上光谱),反应120 min,每隔15 min取样一次.

1.3.2 实验方法

AO7溶液浓度由UV-vis分光光度计在486 nm处测定吸光度对照标准曲线得出^[10]. LFEL的光谱参数由S3000-VIS测出范围和相对强度. TOC分析仪测定溶液反应后的TOC值的变化. 用GC-MS测定反应后产物.

1.3.3 GC-MS分析

GC-MS仪器配Triplus进样器(美国ThermoFisher公司),以及DB-5MS色谱柱($30 \text{ m} \times$

0.25 mm × 0.25 μm 美国 Agilent Technologies 公司). 将经降解的 AO7 样品用二氯甲烷萃取提纯后, 用 GC-MS 进行分析. 条件为: GC 载气为氦气, 流量 1 mL·min⁻¹, 进样量 1 μL, 进样温度 250℃, 初始温度 35℃ 保持 2 min 然后以 10℃·min⁻¹ 的梯度升温至 280℃. 质谱为 EI 源, 电离能量 70 eV, 离子源温度 250℃.

2 结果与分析

2.1 光源辐射光谱分析

图 2 为光谱仪测定的 LEEL 发射光谱, 从中可以看出, LFEL 有从紫外到可见的发射光, 紫外包含全波段连续光谱, 但是在 246、310、361.7、401.6、432.2 nm 等紫外近紫外段有较为突出的强度峰, 这些特征都是由 LFEL 灯的内部参数如填充气体、气压、微量金属物, 频率转换器的电气参数等决定的.

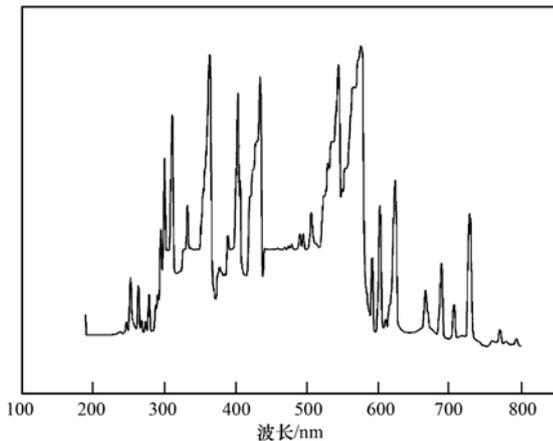


图 2 LFEL 光谱表征

Fig. 2 Radiation spectrum for LFEL

2.2 LEEL 和低压汞紫外灯的降解效果对比

同样作为紫外光源的发生装置, 为了验证 LFEL 和普通紫外装置的降解效果及能耗情况, 本研究将两种光源在相同条件下做对比实验. 图 3 为 LFEL 和低压汞灯相同条件下对于酸性橙 7 的降解效果对比曲线. 溶液在没有光照条件下, 暗反应 24 h, 再开启光源反应 4 h. 用低压汞灯 AO7 降解了 21.0%, 说明紫外汞灯对 AO7 有一定的降解效果, 与屈广周等^[11]的结论类似. 但用 LFEL 灯在同样的时间内, AO7 降解率达到了 94.1%, 远高于汞灯的降解效果, 说明 LFEL 降解水中 AO7 的效率远远高于普通紫外汞灯. 两种光源加上滤光片 (< 420 nm) 以后, 对 AO7 基本没有降解效果, 说明降解是由于紫外波段引起. 图 4 展示了实验过程中 TOC 变化趋势, 在

汞灯降解 AO7 条件下, 其 TOC 去除了 16.3%. 而同样反应时间, 用 LFEL 灯 TOC 则去除了 71.9%. 说明后者的矿化程度显著高于前者.

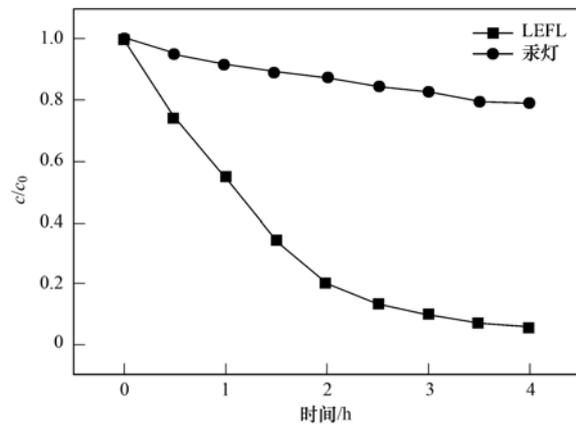


图 3 LFEL 和汞灯对于酸性橙 7 的降解率比较

Fig. 3 Comparison of AO7 degradation rates using LFEL with that using of UV mercury lamp

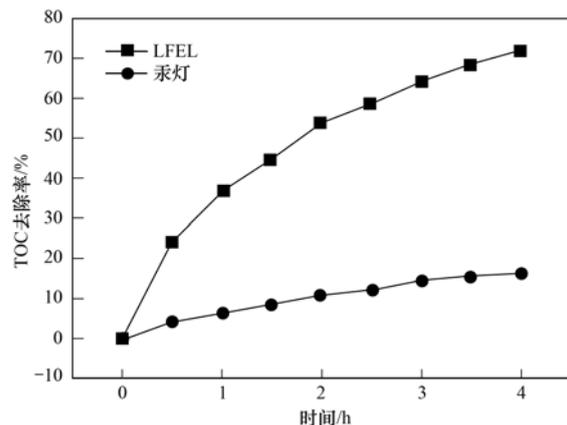


图 4 LFEL 和汞灯对于酸性橙 7 降解中 TOC 的变化

Fig. 4 TOC changes during AO7 photodegradation with LFEL and UV mercury lamp

2.3 曝气对于降解效果的影响及臭氧的作用

反应器中除存在目标降解物外还存在水和溶解氧, 为了判断溶解氧在反应中的作用, 分别采取脱氧和曝气的措施, 图 5 显示了曝空气, 不曝气, 曝氮气及不同曝气量对反应的影响. 从中可以发现: 曝空气的效率最高, 不曝气的效率稍低于曝气效率; 在开始的 1.5 h 内, 曝气和不曝气降解率相差不大, 基本都在 50% 上下. 当反应时间进行到 1.5 h 后, 两者降解效果有了较大的差异, 至反应结束 (4 h), 不曝气和曝空气的降解率分别为 60% 和 94.1%. 这说明氧气的存在有助于降解反应的进行且主要依靠水中的溶解氧作用, 当 1.5 h 后溶解氧浓度变小而外界曝气不能及时补充溶解氧损耗时反应速率即降

低. 为了检验降解效果中直接光解作用所占比重, 在将实验用水经超声处理 20 min 后, 为进一步去除水中的溶解氧, 预曝氮气 20 min, 同时隔绝外界氧气进入反应器 (此时经检测, 显示溶液中 DO 约为 $0.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 从图 5 中可以看出曝氮气条件下 AO7 的浓度也在逐渐下降, 但幅度远低于不曝气和曝空气, 至反应结束仅达 36.2%. 在光源直接照射而没有外界氧参与的情况下, 可视为染料直接吸收光源而引起的降解, 属于直接光降解作用. 图 5 中还可以看出不同曝气量对于降解率的影响, 当曝气量从 1 m^3 增加到 3 m^3 时降解率也随之提高, 当加大到 $2 \text{ m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ [$0.285 \text{ m}^3\cdot(\text{min}\cdot\text{L})^{-1}$] 以上时其变化不明显, 这是因为在此曝气速率条件下氧气已经达到了最大溶解平衡速率^[12,13].

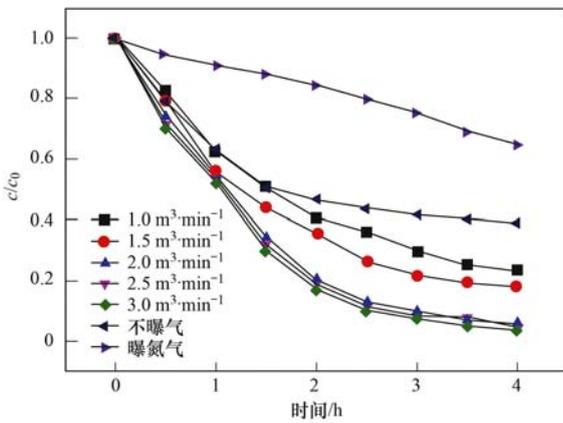


图 5 不同曝气量对于降解率的影响

Fig. 5 Effects of different aeration on the degradation rates

在通常情况下, 氧气与紫外光不发生作用, 但是波长 220 nm 以下的紫外光却可以将氧气氧化为臭氧^[14,15]. 臭氧是一种强氧化剂, 也是水处理工业中使用较多的一种处理药剂. 文献[16]研究了利用臭氧进行水体污染物降解, 臭氧和紫外联合进行处理的工艺也有报道^[17-19], 被认为是一种较为可靠和便捷的处理方法, 赵伟荣^[20]的研究表明 O_3/UV 的组合工艺在处理离子红 X-GRL 染料废水时效果要远远好于单一臭氧或紫外处理结果. 在本实验中, 对溶液曝气可能使水中产生臭氧, 而臭氧也为后续的各种强氧化活性物质 (ROS) 的产生提供了可能.

本实验用 LFEL 在空气中工作时可以迅速产生臭氧特有的鱼腥味, 为了验证是否是臭氧存在于反应体系中, 本研究利用靛蓝比色法测定反应溶液中臭氧^[21]. 在曝气条件下, 开启 LEEL 辐射后水中臭氧的浓度随时间变化曲线如图 6 所示. 从中可以看出, 当 LEEL 辐射后水中的臭氧浓度呈上升状态, 60

min 左右达到最高值, 之后略有下降, 然后趋于平缓, 这是因为臭氧的半衰期约为 40 min, 部分臭氧进入水体开始转化为其他物质, 且由于曝气装置的运行, 会有部分生成的臭氧随气流逸散到外界直至达到溶解平衡.

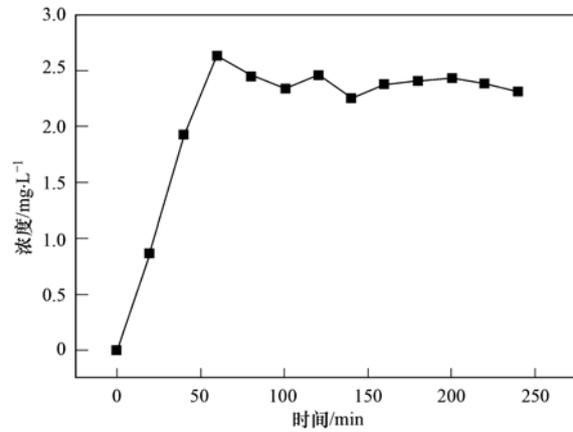


图 6 LFEL 光照联合曝气产生臭氧浓度变化

Fig. 6 Concentration variation of O_3 under combination of LFEL and aeration

2.4 染料浓度对于降解效果的影响

光降解反应中溶液的色度直接影响光源的透光度, 也直接影响降解反应的结果, 图 7 显示了浓度为 5、10、20、40 与 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的酸性橙 7 溶液反应的降解率, 从中可以看出, 起始浓度越低, 染料的去除率越高, 4 h 反应结束以后去除率从高到低, 分别为 99.4%、97.3%、94.1%、81.2% 和 73.6%. 本研究模拟了在酸性橙 7 溶液 5、10、20、40 与 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的降解速率方程, 发现其基本上符合一级动力学反应方程, 其 K 值分别为 0.311 min^{-1} 、 0.418 min^{-1} 、 0.758 min^{-1} 、 0.897 min^{-1} 、 1.113 min^{-1} , 由此可以看出 AO7 浓度越高, 其降解速率越快. 本组

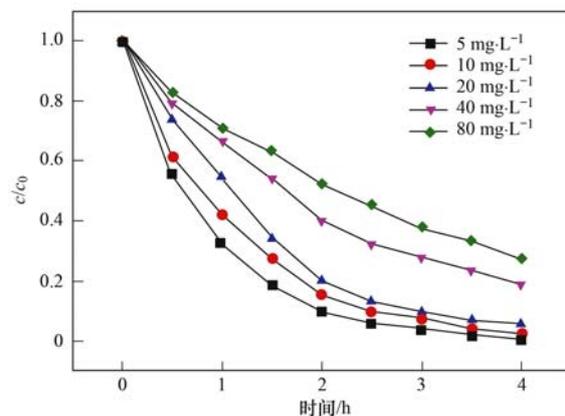


图 7 不同浓度对于去除效果的影响

Fig. 7 Effects of different concentrations on the degradation rate

数据是在曝气量 $2 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下 3 次实验的平均值. 降解反应不仅有直接光敏反应效果, 也有间接的高级氧化作用, 因此, 光反应对于低浓度有机物的降解一般服从准一级动力学方程, 由 Origin 8.5 软件分析本反应中 $\ln(c/c_0) - t$ 呈现较好的线性关系, $r^2 \geq 0.996$.

2.5 能耗估算分析

为了对本研究工艺的能耗进行估算对比, 参照 Bader 等^[21] 在进行酸性橙 7 降解实验时的研究, 引入了一个同数量级降解效率 (EE/O, $\text{kW} \cdot \text{h}$) 的概念进行量化比较功耗, 见如下公式:

$$\text{EE/O} = U_{\text{cell}} I t / V I g(A_0/A)$$

式中, U_{cell} 为平均电压 (V), I 为电流 (A), t 为降解时

间 (h), V 是处理对象体积 (L). 表 1 列举了几种不同工艺对酸性橙 7 进行降解的 EE/O 值, 从中可以发现不同光源对于 AO7 的降解效果有较大差别, 不同催化剂对降解结果的影响也很大, 其中前 3 种属于传统紫外光源范畴, 后两者为不同种类的无极灯. 很明显, 微波无极灯 (MWL) 因通过微波为无极灯管输送能量, 大量的能耗成为发热损耗被水吸收从而无法有效地转化为光能, 所以从总能耗的角度来说, 其 EE/O 远超一般的光反应器, 而 LEEL 因基本无发热损耗, 其能耗仅是微波无电极灯的百分之一, 又因其紫外光为主, 结合曝气, 能耗优于有光催化剂的光降解工艺. 由此可见 LFEL 在光源能耗上具有较大的优势.

表 1 4 种不同工艺对于酸性橙 7 的降解能耗比较

Table 1 Comparison of electrical consumption in different reaction systems

方法	反应条件	EE/O/ $\text{kW} \cdot \text{h}$	文献
UV/TiO ₂	[AO7] ₀ = 17.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, [TO ₂] = 0.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH ₀ 6.1, 43 W UV lamp	273.9	[22]
UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	[AO7] ₀ = 17.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, [TO ₂] = 0.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, [H ₂ O ₂] = 71 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH ₀ 6.1, 43 W UV lamp	40.6	[23]
UV/TiO ₂ + ZnO/PDS	[AO7] ₀ = 17.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, [PDS] = 8.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, [ZO + TO ₂] = 0.25 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH ₀ 6.1, 43 W UV lamp	18.1	[22]
Microwave electrodeless lamp LFEL	[AO7] ₀ = 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH ₀ 6.15, 700 W MWL	1 794.8	[6]
LFEL	[AO7] ₀ = 20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH ₀ 6.5, 700 W MWL	15.3	本研究

3 降解结果分析与机制探讨

从实验结果可知, 紫外汞灯和 LFEL 都有降解水中的染料的能力, 但是 LFEL 的降解能力远远大于同样功率输出的紫外汞灯. 降解效果来自于 2 个方面, 大约 33.3% 来自于染料分子吸收了有效光子后发生的直接光解, 其余来自于由活性物种参与的间接反应. 用降解后的溶液中 TOC 去除率来表征反应体系的矿化率, 4 h 反应结束后紫外汞灯 TOC 去除了 29.1%, 而 LFEL 则去除了 71.9%, 后者约为前者的 2.5 倍, LFEL 的矿化效果明显高于普通汞灯. 在反应过程中溶解氧起到了不可忽视的作用, 有曝气的情况下降解率可达到 94.1%, 仅靠自身溶解氧的降解率则只有 61.1%, 在去除溶解氧的情况下降解率最小只有 33.3%, 说明溶解氧参与并起到了重要的作用, 与文献[25]的结论一致. 外界补充曝气量的多少也关系着处理效率的高低, 曝气量越大降解率越高, 但是曝气并不是越高越好, 以本装置为例, 曝气量不足 $2 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时对处理效果影响显著, 但是当曝气量大于 $2 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时效果虽然有所上升但是不明显. 这首先是因为过量补充的氧气并不能充分及时地溶入水中, 造成了无效曝气, 其次是因为氧气

进入装置以后会和 LFEL 发出的 UVC 波段光发生反应, 而紫外能量是有限的, 造成了不能有效地激发氧气进入活性状态. 通过实验还可以发现: LFEL 发出的紫外光可以有效地被氧气吸收从而生成臭氧, 本装置条件下, 在反应 60 min 以后水中的臭氧达到最大浓度, 之后浓度保持在 $2.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 臭氧作为一种氧化能力较高的活性物质可以激发一系列的连续反应, 从而达到降解水中染料的目的.

图 8 是酸性橙 7 随时间变化降解的 UV-vis 谱图变化, 从中可以看出, 目标物的各个吸收峰的吸光度都在随时间下降, 说明酸性橙 7 的含量在减少, 组成物质被分解破坏. 由 GC-MS 分析图谱可知, 随着反应进行 AO7 母体浓度含量在减少, 反应过程中有大量的小分子中间产物生成, 表 2 列出了检测到的部分降解中间产物, 这些物质通过进一步氧化最终生成无机小分子.

表 2 GC-MS 分析 LFEL 降解中间产物

Table 2 Intermediates of LFEL degradation identified by GC-MS

t_{R}/min	m/z	化学式	匹配度/%
6.5	55.1	C ₇ H ₁₂ O ₂	77.6
11.4	128.0	C ₁₀ H ₈	82.1
8.4	57.0	C ₉ H ₆ O	95.0
13.7	105.0	C ₈ H ₈ O ₃	75.5
6.9	55.0	C ₆ H ₆ O ₂	73.2

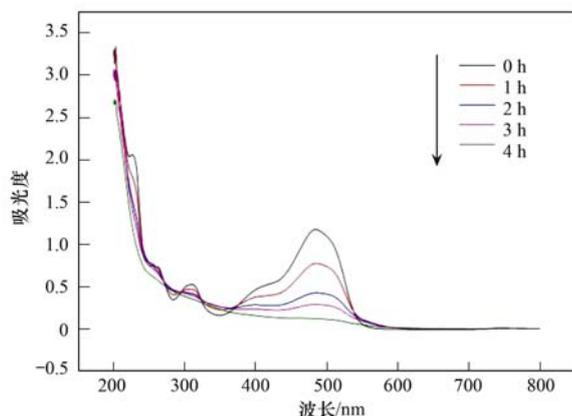


图 8 紫外可见吸收图谱变化

Fig. 8 UV-vis spectral changes of AO7 in solution under LFEL irradiation

本反应过程中,可能起作用的活性物种有 $\cdot\text{OH}$ 、单线态 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ^[26],因此,可以利用相应的淬灭剂来选择判断反应中起主要作用的活性物质,选用TBA作为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂, $\text{NaHCO}_3 + \text{NaN}_3$ 作为 $^1\text{O}_2$ 的淬灭剂, SOD ($5\,000\text{ units}\cdot\text{mL}^{-1}$)作为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的淬灭剂^[27].淬灭反应结果发现, SOD 对反应体系的抑制效果最大, $\text{NaHCO}_3 + \text{NaN}_3$ 对降解也有较强的抑制作用,TBA则基本不具备抑制效果.图9显示了分别添加了3种淬灭剂以后的动力学影响变化,其反应速率常数分别为 $K_{\text{空白}} = 0.0573\text{ min}^{-1}$ 、 $K_{\text{TBA}} = 0.0556\text{ min}^{-1}$ 、 $K_{\text{NaHCO}_3 + \text{NaN}_3} = 0.0211\text{ min}^{-1}$ 、 $K_{\text{SOD}} = 0.0016\text{ min}^{-1}$,添加3种淬灭剂与空白相比 K 值分别下降了3.1%、63.2%、97.6%,说明本反应的ROS主要为 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$,而氧气的参与在本实验中是一个主要的影响因素,而由氧气转化为臭氧则是反应中的关键一步.

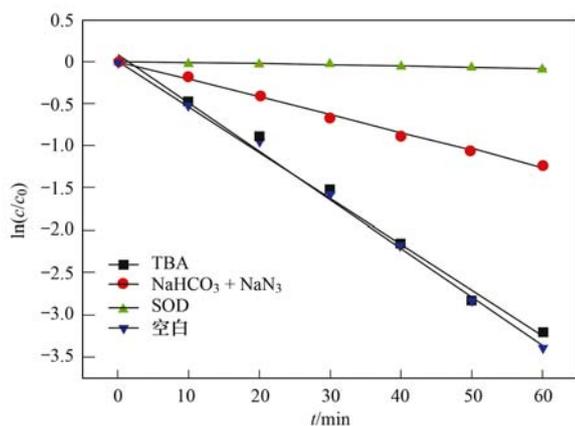


图 9 淬灭剂对 LEEL 降解 AO7 反应的动力学影响

Fig. 9 Effects of TBA, NaN_3 and BQ on the photodegradation kinetics of AO7 by LFEL irradiation

4 结论

(1)根据 LFEL 这种新型光源的特点,采用自行设计的反应装置,对水中的 AO7 染料进行了降解实验,并与紫外汞灯进行了对比研究,证实了 LFEL 作为一种能耗低,结构方便的新型光源,其降解能力高而能耗则远远少于普通紫外汞灯与其它无电极灯.

(2)溶解氧是本降解实验的重要参与因素,反应时适当曝气能提高反应效率,在微孔曝气的条件下, $0.285\text{ m}^3\cdot(\text{min}\cdot\text{L})^{-1}$ 是最佳曝气量.

(3)LFEL 对于 AO7 的降解具有较好的降解和矿化效果,在曝气条件下 AO7 ($20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)最高降解率为 94.1%,TOC 最高去除率可达 71.9%,整个反应遵循准一级动力学模型.

(4)引起染料降解的反应机制分为两类,包括染料分子吸收光子的直接光解和在有 ROS 参与的间接反应;AO7 的降解有小分子被检测到,淬灭反应显示 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是主要的活性物质.

参考文献:

- [1] Klán P, Literák J, Hájek M. The electrodeless discharge lamp: A prospective tool or photochemistry [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, **128** (1-3): 145-149.
- [2] Kataoka S, Tompkins D T, Zeltner W A. Photocatalytic oxidation in the presence of microwave irradiation: Observations with ethylene and water [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, **148**(1-3): 323-330.
- [3] 邵春雷,夏兰艳,顾丁红,等.微波无极灯光解模拟 CS_2 废气[J].*环境科学*,2007,**28**(7):1627-1631.
- [4] 周团团,王思达,郑利兵,等.微波辅助光催化降解高浓度活性黑[J].*环境工程学报*,2013,**7**(8):2861-2866.
- [5] Zhang X W, Li G T, Wang Y Z, et al. Microwave electrodeless lamp photolytic degradation of acid orange 7 [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, **184** (1-2): 26-33.
- [6] Zhang X W, Sun D D, Li G T, et al. Investigation of the roles of active oxygen species in photodegradation of azo dye AO7 in TiO_2 photocatalysis illuminated by microwave electrodeless lamp [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, **199**(2-3): 311-315.
- [7] 马兴冠,马莹,陈琪,等.微波无极紫外碘灯净化低浓度挥发性有机物的研究[J].*环境污染与防治*,2011,**33**(7):54-57.
- [8] 叶招莲,汪斌,路娟娟,等.新型无极准分子光源深度处理水相中含 N -杂环化合物[J].*环境科学*,2012,**33**(3):849-856.
- [9] 施朝阳,张惠君.新型节能照明产品无极灯的特点及其应用[J].*机电信息*,2007,(20):40-41.
- [10] Liang C J, Huang C F, Mohanty N, et al. A rapid

- spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(9): 1540-1543.
- [11] 屈广周, 查康达, 梁东丽, 等. Fe、N 掺杂活性炭负载 TiO₂ 光催化降解酸性橙 II 的研究[J]. *西北农林科技大学学报 (自然科学版)*, 2014, **42**(3): 157-162.
- [12] 张芝涛, 鲜于泽, 宗旭, 等. 臭氧溶解理论基础与实验研究[J]. *东北大学学报 (自然科学版)*, 2002, **23**(10): 1016-1019.
- [13] 刘存礼, 徐富春. 臭氧水中传质模型的研究[J]. *环境污染与防治*, 1997, **19**(3): 1-4.
- [14] Masschelein W J. Ozone generation: Use of air, oxygen or air simpsonized with oxygen [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 1998, **20**(3): 191-203.
- [15] Eliasson B, Kogelschatz U. Ozone generation with narrow-band UV radiation [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 1991, **13**(3): 365-373.
- [16] 于丽, 张培龙, 侯甲才, 等. 臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素[J]. *环境科学*, 2013, **34**(6): 2210-2217.
- [17] Peyton G R, Glaze W H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. photolysis of aqueous ozone[J]. *Environmental Science & Technology*, 1988, **22**(7): 761-767.
- [18] Hsing H J, Chiang P C, Chang E E, *et al.* The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes a comparative study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **141**(1): 8-16.
- [19] Jung Y J, Oh B S, Kang J W. Synergistic effect of sequential or combined use of ozone and UV radiation for the disinfection of *Bacillus subtilis* spores[J]. *Water Research*, 2008, **42**(6-7): 1613-1621.
- [20] 赵伟荣. 阳离子红 X-GRL 染料的 UV、O₃、O₃/UV 氧化处理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [21] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. *Water Research*, 1981, **15**(4): 449-456.
- [22] Lin H, Zhang H, Hou L W. Degradation of C. I. Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe₃O₄/PDS process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **276**: 182-191.
- [23] Sadik W A. Effect of inorganic oxidants in photodecolourization of an azo dye[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **191**(2-3): 132-137.
- [24] Lin H, Hou L W, Zhang H. Degradation of Orange II in aqueous solution by a novel electro/Fe₃O₄ process [J]. *Water Science & Technology*, 2013, **68**(11): 2441-2447.
- [25] Ju Y M, Qiao J Q, Peng X C, *et al.* Photodegradation of malachite green using UV-vis light from two microwave-powered electrodeless discharge lamps (MPEDL₂): Further investigation on products, dominant routes and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **221**: 353-362.
- [26] Carp O, Huisman C L, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, **32**: 33-177.
- [27] Xu Z H, Jing C Y, Li F S, *et al.* Mechanisms of photocatalytic degradation of monomethylarsonic and dimethylarsinic acids using nanocrystalline titanium dioxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(7): 2349-2354.

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>Shevanelia 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 Smeectite-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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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

国内外公开发行人