

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第2期

Vol.33 No.2

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于人体健康风险的水污染事件污染物安全阈值研究 郑丙辉, 罗锦洪, 付青, 秦延文, 胡林林 (337)

基于人体健康风险的水污染事件遗传性致癌物安全浓度研究 罗锦洪, 郑丙辉, 付青, 黄民生 (342)

湿地水环境健康评价方法及案例分析 李玉凤, 刘红玉, 郝敬锋, 郑因, 曹晓 (346)

北运河下游典型河网区水体中氮磷分布与富营养化评价 单保庆, 菅宇翔, 唐文忠, 张洪 (352)

漳卫南运河流域水质时空变化特征及其污染源识别 徐华山, 徐宗学, 唐芳芳, 于伟东, 程燕平 (359)

黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用 安乐生, 赵全升, 叶思源, 刘贯群, 丁喜桂 (370)

沉积物扰动持续时间对悬浮物中磷形态数量分布的影响 李大鹏, 黄勇, 李勇, 潘杨 (379)

沉水植物生长期对沉积物和上覆水之间磷迁移的影响 王立志, 王国祥, 俞振飞, 周贝贝, 陈秋敏, 李振国 (385)

长寿湖表层沉积物氮磷和有机质污染特征及评价 卢少勇, 许梦爽, 金相灿, 黄国忠, 胡文 (393)

洪泽湖沉积物中营养盐和重金属的垂向分布特征研究 张文斌, 余辉 (399)

降雨对农家堆肥氮磷流失的影响及其面源污染风险分析 彭莉, 王莉玮, 杨志敏, 陈玉成, 乔俊婧, 赵中金 (407)

浅水湖泊水动力过程对藻型湖区水体生物光学特性的影响 刘笑菡, 冯龙庆, 张运林, 赵林林, 朱梦圆, 时志强, 殷燕, 丁艳青 (412)

基于半分析模型的太湖春季水体漫衰减系数 K_d (490) 估算及其遥感反演 刘忠华, 李云梅, 李瑞云, 吕恒, 檀静, 郭宇龙 (421)

基于 QAA 算法的巢湖悬浮物浓度反演研究 张红, 黄家柱, 李云梅, 徐伟凡, 刘忠华, 徐昕 (429)

好氧/厌氧潜流湿地结构工艺优化 李锋民, 单时, 李媛媛, 李扬, 王震宇 (436)

邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻活性氧自由基的影响 别聪聪, 李锋民, 李媛媛, 王震宇 (442)

Rac-及 S-异丙甲草胺对 2 种微藻毒性特征影响研究 蔡卫丹, 刘惠君, 方治国 (448)

羟基自由基致死船舶压载水海洋有害生物研究 白敏冬, 张拿慧, 张芝涛, 陈操, 孟祥盈 (454)

天然菱铁矿改性及强化除砷研究 赵凯, 郭华明, 李媛, 任燕 (459)

零价铁降解 4-氯硝基苯动力学研究 廖娣劫, 杨琦, 李俊琦 (469)

水体中氧氟沙星的光化学降解研究 邵萌, 杨桂朋, 张洪海 (476)

阿替洛尔在硝酸根溶液中的光降解研究 季跃飞, 曾超, 孟翠, 杨曦, 高士祥 (481)

吡啶在紫外光辐射下的生物降解 方苗苗, 阎宁, 张永明 (488)

蜜环菌漆酶对蒽醌类染料的脱色条件优化 朱显峰, 秦仁炳, 余晨晨, 范书军 (495)

ϵ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究 曹玉娟, 张扬, 夏军, 徐虹, 冯小海 (499)

丝状菌污泥致密过程的强化条件研究 李志华, 孙玮, 姬晓琴, 王晓昌 (505)

亚硝化颗粒污泥对温度变化的响应特性研究 罗远玲, 杨朝晖, 徐峥勇, 周玲君, 黄毓, 肖勇, 曾光明, 汪理科 (511)

我国典型工程机械燃油消耗量及排放清单研究 李东玲, 吴焯, 周昱, 杜让, 傅立新 (518)

北京市 PM_{10} 自动监测网络优化研究 齐玲, 赵越, 谢绍东 (525)

道路绿化带对街道峡谷内污染物扩散的影响研究 徐伟嘉, 幸鸿, 余志 (532)

Fe^{II} (EDTA) 络合协同 RDB 去除 NO 废气效能及过程分析 陈浚, 杨宣, 於建明, 蒋轶锋, 陈建孟 (539)

UV-B 辐射对亚热带森林凋落叶氮、磷元素释放的影响 宋新章, 张慧玲, 江洪, 余树全 (545)

干热河谷林地燥红土固碳特征及“新固定”碳表观稳定性 唐国勇, 李昆, 孙永玉, 张春华 (551)

九龙江河口表层水体及沉积物中甲烷的分布和环境控制因素研究 郭莹莹, 陈坚, 尹希杰, 孙治雷, 邵长伟 (558)

秋季黄河口滨岸潮滩湿地系统 CH_4 通量特征及影响因素研究 姜欢欢, 孙志高, 王玲玲, 牟晓杰, 孙万龙, 宋红丽, 孙文广 (565)

我国典型非木浆造纸二噁英排放研究 王志芳, 丁琼, 王开祥, 吴昌敏, 曲云欢, 赵晓冬 (574)

典型电器工业区河涌沉积物中的多溴联苯醚空间和垂直分布 邱孟德, 邓代永, 余乐洵, 孙国萍, 麦碧娴, 许玫英 (580)

电子废物拆解区农业土壤中多氯联苯的污染特征 王学彤, 李元成, 张媛, 缪绎, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (587)

北京科教园区绿地土壤中多环芳烃的残留特征与潜在风险 彭驰, 王美娥, 欧阳志云, 焦文涛, 陈卫平 (592)

上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价 柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 庄腾飞, 施振香, 卢小遮 (599)

海河流域北部地区河流沉积物重金属的生态风险评价 尚林源, 孙然好, 王赵明, 汲玉河, 陈利顶 (606)

三峡库区消落带不同水位高程土壤重金属含量及污染评价 王业春, 雷波, 杨三明, 张晟 (612)

超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中细菌群落结构分析 叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝健, 蔡明山, 许燕滨, 占星星 (618)

大庆聚驱后油藏内源微生物群落结构解析与分布特征研究 赵玲侠, 高配科, 曹美娜, 高梦黎, 李国强, 朱旭东, 马挺 (625)

不同碳源刺激对老化污染土壤中 PAHs 降解研究 尹春芹, 蒋新, 王芳, 王聪颖 (633)

应用电致化学发光分子探针技术对微小原甲藻的检测 朱霞, 甄毓, 米铁柱, 于志刚, 池振明, 路兴岚 (640)

软骨藻酸直接竞争 ELISA 方法的建立及优化 王茜, 程金平, 高利利, 董宇, 席磊 (647)

固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素 洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 周雪飞, 朱洪光, 林双双 (652)

五氟酚对 HeLa 细胞毒性及 DNA 损伤的研究 金帮明, 王辅明, 熊力, 张晓峰, 刘堰 (658)

建筑陶瓷碳计量与优化模型研究 彭军霞, 赵宇波, 焦丽华, 曾路, 郑为民 (665)

《环境科学》征订启事 (447) 《环境科学》征稿简则 (475) 信息 (524, 586, 605, 624)

零价铁降解4-氯硝基苯动力学研究

廖娣劼¹, 杨琦^{1*}, 李俊錡²

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 2. 台湾清华大学生医工程与环境科学系, 台湾 新竹 30013)

摘要: 实验采用无氧条件下不同浓度零价铁降解硝基芳香烃代表物4-氯硝基苯, 研究4-氯硝基苯的降解速率及各产物的反应速率. 根据化学反应计量学, 通过准一级动力学方程对实验结果进行拟合, 得到生成各产物反应速率, 并利用穆斯堡尔技术检测零价铁的产物. 结果表明, 4-氯硝基苯的还原转化速率与零价铁浓度有关, 中间产物4-氯亚硝基苯和4-氯苯基羟胺的生成和转化速率可通过拟合各反应速率得到. 当零价铁浓度为 $1.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时4-氯硝基苯反应速率最快, 反应速率常数为 0.189 min^{-1} . 反应过程中生成的亚铁离子在反应初期吸附在零价铁表面, 各物质的生成和还原速率取决于零价铁表面的活性位点和各物质与零价铁之间的质量传递.

关键词: 零价铁; 硝基苯; 准一级动力学; 穆斯堡尔; 还原反应

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)02-0469-07

Kinetic Study of 4-Chloronitrobenzene Degradation by Zero-Valent Iron

LIAO Di-jie¹, YANG Qi¹, LEE Chun-chi²

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Biomedical Engineering and Environmental Sciences, Taiwan Tsing Hua University, Taiwan, Hsinchu 30013, China)

Abstract: 4-chloronitrobenzene as a representative material of nitroaromatic compounds was used in this study to investigate the degradation reaction rate and products by different concentrations of zero-valent iron (ZVI) under anoxic condition. According to stoichiometry, different reaction rates of products were obtained by fitting the experimental data. Products of ZVI were measured by Mössbauer technique. The results show that reduction of 4-chloronitrobenzene corresponds to the concentration of ZVI. The production and transformation rates of intermediate products, 4-chloronitrosobenzene and 4-chloro phenyl hydroxylamine, can be achieved. The 4-chloronitrobenzene reduction reaction is the fastest when the ZVI concentration is $1.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The reaction rate constant is 0.189 min^{-1} . Ferrous iron ions generated during reaction are sorbed on the ZVI surfaces in the early age of the reaction. Formation and reduction reaction rates of different products depend on the reactive sites of ZVI and the mass transfer between each other.

Key words: zero-valent iron (ZVI); nitrobenzene; pseudo-first order; Mössbauer; reduction reaction

硝基芳香烃在近代工业生产中用途广泛, 主要用于农药、军工业、制药业^[1]等, 因此硝基芳香烃广泛存在于环境中. 硝基芳香烃污染水体, 对人体具有致癌作用, 被美国环保署 (EPA) 列为优先控制污染物, 因此人们研究通过化学及生物技术降解并去除水体中的硝基芳香烃^[1]. 硝基苯类化合物属于难生物降解的有机物, 其化学结构稳定, 不易分解. 因此采用物理化学方法, 将难生物降解的硝基苯类化合物降解还原为易生物降解的苯胺类化合物, 经过生物作用最终将硝基苯类化合物从水体中去除, 从而提高水质质量^[2].

近些年来, 零价铁还原处理污染物的研究日趋成熟. 利用零价铁作为渗透床 (permeable reactor bed, PRB) 可以修复地下水中的含氯溶剂、芳香族硝基类污染物以及其他无机离子及污染物^[3~5]. Agrawal 等^[4]则研究了零价铁可将硝基芳香化合物还原生成亚硝基化合物、偶氮苯、氰化偶氮苯及芳胺化合物. 陈宜菲等还研究了零价铁对2-氯硝基苯的

还原作用, 指出零价铁的用量及反应条件对污染物的还原效果有重要影响^[6]. 零价铁用于去除水中的无机污染物^[7~9]及有机污染物^[10~12], 具有良好的处理效果. 零价铁的实验研究即成为科研人员的研究焦点^[13].

由于大部分研究均为有氧的自然环境, 对氧敏感的物质很难被监测. 为了研究地下水体污染的情况, 本研究采用无氧条件模拟地下水环境, 用4-氯硝基苯作为硝基芳香烃的代表物, 分析了利用零价铁还原转化水体中的4-氯硝基苯, 计算并利用公式拟合反应速率及反应效果, 讨论了反应速率的决定因素, 首次利用穆斯堡尔谱仪采用铁同位素技术进

收稿日期: 2011-03-10; 修订日期: 2011-08-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40102027, 50578151); 北京市自然科学基金项目 (8052017); 北京市教委产学研项目 (51900265005); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2009ZX07207-008, 2009ZX07419-002, 2009ZX07207-001)

作者简介: 廖娣劼 (1982~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境矿物学, E-mail: liaodijiesd@163.com

* 通讯联系人, E-mail: qiyang8232@163.com

行检测并测定溶液中的亚铁离子浓度,进一步研究零价铁被氧化后的产物及其状态,以期应用零价铁技术在实际工程中提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 试剂

实验中采用 SIGMA-ALDRICH 公司的 4-氯硝基苯(99%), 4-氯苯胺(98%) 和分析纯醋酸钠,

MERCK 公司分析纯铁粉,粒径在 500 nm ~ 5 μm 范围(图 1)。除此以外,还采用 PROLABO 公司液相色谱纯级的甲醇,ROTH 公司 3-吗啉基丙磺酸(MOPS, > 99.5%), ACROS/ORGANICS 公司氯化钾(> 99%)和亚铁嗉(> 98%)。实验反应溶液均用去离子水配制。

实验用原水为将 62.7 mg 4-氯硝基苯溶于 5 mL 去氧甲醇溶液中得到无氧 80 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 4-氯硝基苯储备液待用。

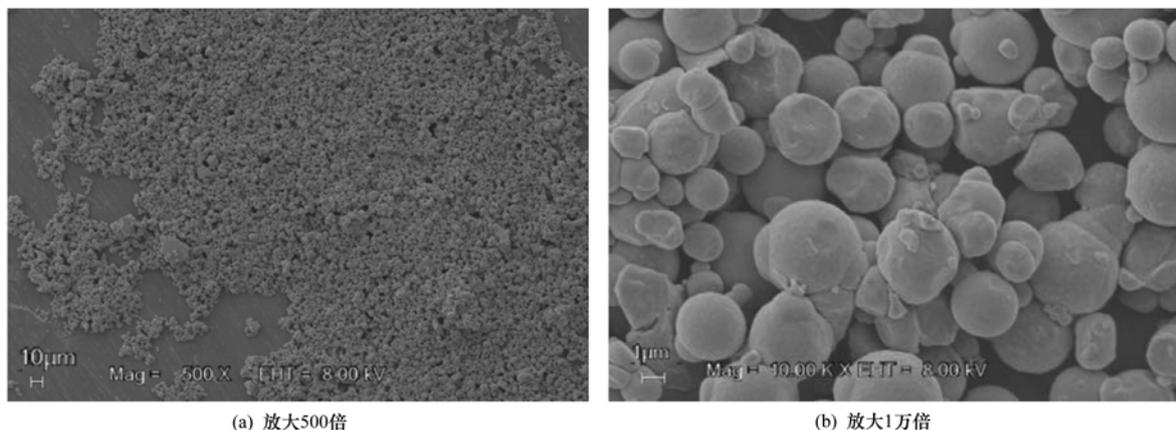


图 1 零价铁扫描电镜图

Fig. 1 Electron microscope images of zero-valent iron

1.1.2 仪器

实验所用仪器为 3500A 型厌氧箱(MBRAUN 公司),高效液相色谱仪 HPLC(岛津公司),MB-500 型穆斯堡尔光谱仪(Wissenschaftliche Elektronik GmbH 公司),以及旋转反应器(LABINCO 公司)。

1.2 实验方法

称量不同质量的纯铁粉置于厌氧箱中去氧一周以去除其表面吸附的氧,将其加入装有 40 mL 去氧的 30 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ MOPS 缓冲溶液的反应瓶中,再用 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾调节 pH 为 7.3。在反应瓶中加入硝基苯储备液 100 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,迅速盖上内置 Teflon 垫片的盖子,密封后置于转速为 40 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的旋转反应器中,于室温厌氧箱中进行反应,定时取样分析。样品用 0.45 μm 聚四氟乙烯(PTFE)(MILLIPORE 公司)滤膜过滤,在 HPLC 进样瓶中密封保存待测。

反应结束后,悬浮液通过 0.45 μm HAWP 型(MILLIPORE 公司)滤膜过滤,将过滤后的铁粉用聚酰亚胺薄膜厌氧密封保存待测。

1.3 测定方法

4-氯硝基苯及其产物通过岛津公司的高效液相

相色谱仪测定,分析柱为 Ziemer Chromatographie 公司的 C-8 (250 mm \times 3 mm) 反向色谱柱,流动相甲醇与醋酸缓冲溶液比例为 70:30, pH 为 5.7,流速 0.4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,样品吸光率采用紫外检测器检测,4-氯硝基苯和 4-氯苯胺的检测波长分别为 276 nm 和 235 nm。

溶液中二价亚铁离子采用亚铁嗉分光光度计方法定量分析。取一定量样品,按比例加入 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液,均匀混合后加入一定量亚铁嗉溶液显色,在波长为 562 nm 用分光光度计检测浓度。

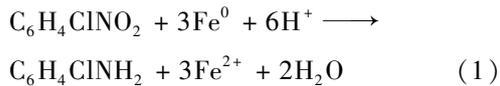
反应结束后,采用 MB-500 型穆斯堡尔谱仪来检测铁粉的氧化产物,将样品从厌氧箱取出,迅速置于低温保温器中并充入氮气防止亚铁离子被空气氧化。该穆斯堡尔谱仪使用 ^{57}Co 为同位素放射源,在室温条件下测量样品中 ^{57}Fe 含量。测量样品图谱通过 $\alpha\text{-Fe}(0)$ 图谱校准,通过 Recoil 软件分析拟合。

2 结果与讨论

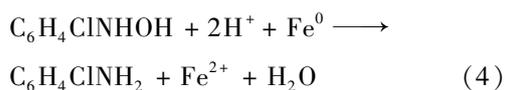
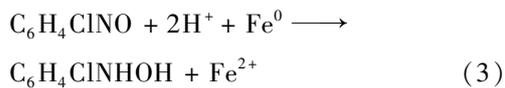
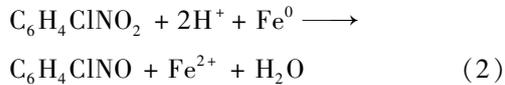
2.1 反应机制

零价铁($\text{Fe}(0)$, ZVI)为活泼金属,其电极电位 $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0.44 \text{ V}$,还原能力强。4-氯硝基苯

通过零价铁还原生成 4-氯苯胺的反应方程如式(1), 反应过程转移 6 个电子:



上式包含铁氧化与 4-氯硝基苯还原的逐级反应(2)~(4):



在 4-氯硝基苯逐级还原为 4-氯苯胺的过程中, 通过电子转移生成 4-氯亚硝基苯和 4-氯苯基羟胺。

2.2 4-氯硝基苯在零价铁系统中的还原转化

室温厌氧条件下, 4-氯硝基苯初始浓度为 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 40 mL MOPs 缓冲溶液中分别加入零价铁质量为 20.7 mg ($0.52 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)、41.4 mg ($1.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 67.7 mg ($1.69 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 并在 1、2、4、6、

10、15、20、25、30、45 和 60 min 通过注射器取样, 经 $0.45 \mu\text{m}$ PTFE 滤膜过滤保存于 HPLC 进样瓶中, 反应结束后取出厌氧箱通过 HPLC 测定各物质浓度, 不同浓度铁对 4-氯硝基苯降解和 4-氯苯胺生成的影响结果如图 2 所示。

由图 2(a)可知, 4-氯硝基苯在 3 种不同浓度零价铁的条件下的降解随不同零价铁的浓度而略有差异, 但均在约 20 min 后达到完全还原转化。零价铁浓度对 4-氯硝基苯的降解速率有一定影响。由图 2(b) 4-氯苯胺生成的数据可以看出, 在不同零价铁浓度下其初始 4-氯苯胺生成的速率相似, 但在 4 min 后, 和其他浓度零价铁比较而言, 浓度为 $1.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 零价铁的反应中生成较其它浓度零价铁更多的 4-氯苯胺。可以看出, 在系统中增加零价铁的浓度到一定量时有利于 4-氯苯胺的生成, 但超过一定量时再继续增加零价铁的浓度, 并不能生成更多的 4-氯苯胺。根据式(2)~(4)可知, 4-氯硝基苯首先降解为 4-氯亚硝基苯和 4-氯苯基羟胺, 后生成 4-氯苯胺, 因此 4-氯苯胺的生成速率与 4-氯亚硝基苯和 4-氯苯基羟胺的转化速率有极其重要的关系。

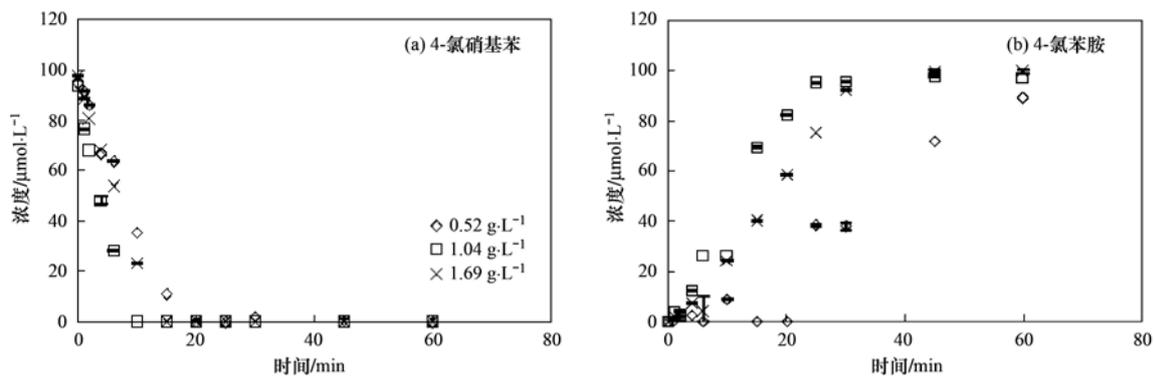


图 2 不同浓度零价铁对 4-氯硝基苯还原和 4-氯苯胺生成的影响

Fig. 2 Concentration effect of ZVI on reduction of 4-chloronitrobenzene and production of 4-chloroaniline

2.3 4-氯硝基苯转化的动力学研究

为了解 4-氯硝基苯的还原过程及速率, 本研究进一步对 4-氯硝基苯的分阶段还原速率进行计算及讨论。

由式(2)根据化学反应动力学公式可知, 4-氯硝基苯的降解速率为:

$$\frac{d[\text{Cl-NB}]}{dt} = -k[\text{Cl-NB}][\text{H}^+]^2[\text{Fe}^0] \quad (5)$$

式中, k 为 4-氯硝基苯的降解速率系数, $[\text{Cl-NB}]$ 为 4-氯硝基苯的浓度。根据方程式(1)计算可知, 降解 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4-氯硝基苯需零价铁 0.756 mg, 实

验中加入零价铁的量远大于所需消耗的质量, 因此可以假定该反应不受零价铁浓度的影响, 将式(5)改写为:

$$\frac{d[\text{Cl-NB}]}{dt} = -k'[\text{Cl-NB}] \quad (6)$$

式中 $k' = k[\text{Fe}^0][\text{H}^+]^2$ 。由于该反应在 pH 7.3 的条件下进行, 式中 $[\text{H}^+]^2$ 值极小且在反应过程中不变, 因此可并入反应速率系数 k' 。由式(6)可计算出 4-氯硝基苯随反应时间变化的浓度为:

$$[\text{Cl-NB}] = [\text{Cl-NB}]_0 e^{-k't} \quad (7)$$

式中 $[\text{Cl-NB}]_0$ 为 4-氯硝基苯在时间为 0 时刻的浓

度值. 将式(7)取对数, 改写为式(8), 取时间和 4-氯硝基苯对数值作图, 结果如图 3 所示, 参数见表 1.

$$\ln \frac{[\text{Cl-NB}]}{[\text{Cl-NB}]_0} = -k't \quad (8)$$

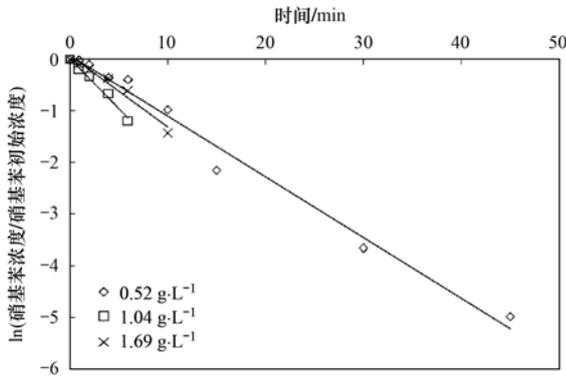


图 3 不同浓度零价铁还原 4-氯硝基苯的线性关系

Fig. 3 Linear relationship of 4-chloronitrobenzene reduction by different concentrations of ZVI

表 1 不同浓度零价铁还原 4-氯硝基苯线性关系参数

Table 1 Linear relationship parameters of 4-chloronitrobenzene reduction by different concentrations of ZVI

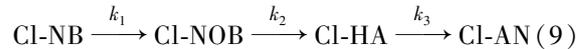
零价铁浓度 /g·L ⁻¹	线性方程	反应速率 k'	R ²
0.52	y = -0.117x + 0.068	0.117	0.985
1.04	y = -0.191x + 0.021	0.191	0.984
1.69	y = -0.138x + 0.082	0.138	0.958

由图 3 及表 1 可以看出, 由时间和 $\ln \frac{[\text{Cl-NB}]}{[\text{Cl-NB}]_0}$ 关系作图得到的不同零价铁浓度下 3 条直线的 R^2 均在 0.95 以上, 线性相关度较好, 因此 4-氯硝基苯的还原转化符合准一级反应动力学. 由反应速率 k' 的数值可以看出, 反应速率在零价铁浓度为 $1.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时最大, 为 0.191 min^{-1} .

反应速率随着零价铁浓度的变化而变化, 说明零价铁的浓度决定 4-氯硝基苯的还原速率. 但是由表 1 可以看出, 反应速率的增加并不与零价铁浓度成比例增加, 因此不能简单得出零价铁浓度越高, 反应速率越快的结论. 反应速率还取决于实际零价铁的反应位点. 若零价铁浓度高, 会导致零价铁聚集成团, 并且吸附更多反应过程中生成的亚铁离子, 限制了零价铁颗粒与反应物接触的反应位点. 由图 2(b) 还可以看到, 零价铁浓度为 $1.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时所生成的 4-氯苯胺值最大, 而并非为零价铁浓度最高的 $1.69 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 这也充分说明实际零价铁的反应位点在 4-氯硝基苯还原的过程中起主要作用. 当零价铁浓度为

$1.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 4-氯硝基苯的还原速率最大, 但当 4-氯硝基苯还原为 4-氯亚硝基苯及后续产物时, 各产物对零价铁的实际反应位点存在竞争吸附及竞争反应, 硝基苯的还原是通过零价铁表面质量传递与电子转移的机制^[14]来实现的, 因此 4-氯苯胺的生成不直接受零价铁浓度的影响.

由反应方程式(2)~(4)可知, 4-氯硝基苯反应先生成 4-氯亚硝基苯和 4-氯苯基羟胺, 最后生成 4-氯苯胺, 因此从 4-氯硝基苯到 4-氯苯胺的反应速率取决于 4-氯硝基苯的还原转化速率以及 4-氯亚硝基苯和 4-氯苯基羟胺的生成及还原速率. 其反应路径可简写为:



式中, k_1 、 k_2 和 k_3 分别为各分步反应的反应速率. 根据式(2)~(4)可写出各物质的准一级动力学方程如下:

$$\frac{d[\text{Cl-NB}]}{dt} = -k_1[\text{Cl-NB}] \quad (10)$$

$$\frac{d[\text{Cl-NOB}]}{dt} = k_1[\text{Cl-NB}] - k_2[\text{Cl-NOB}] \quad (11)$$

$$\frac{d[\text{Cl-HA}]}{dt} = k_2[\text{Cl-NOB}] - k_3[\text{Cl-HA}] \quad (12)$$

$$\frac{d[\text{Cl-AN}]}{dt} = k_3[\text{Cl-AN}] \quad (13)$$

式中, $[\text{Cl-NOB}]$ 、 $[\text{Cl-HA}]$ 和 $[\text{Cl-AN}]$ 分别为 4-氯亚硝基苯、4-氯苯基羟胺和 4-氯苯胺的浓度. 将式(10)~(13)求解, 调整反应速率 k_1 、 k_2 及 k_3 , 采用最小二乘法拟合实验数据并计算平均绝对误差, 拟合结果如图 4 所示.

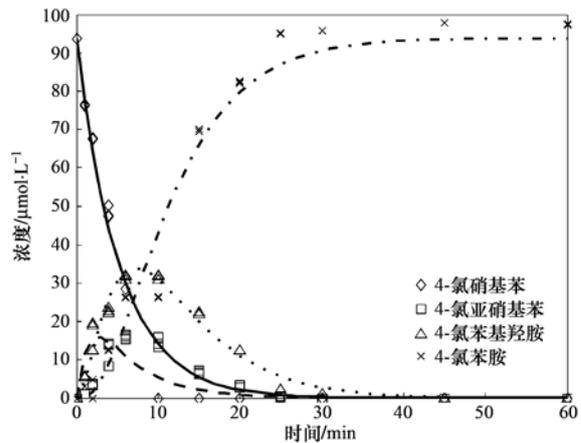


图 4 $1.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 零价铁实验点与准一级动力学方程拟合曲线

Fig. 4 Kinetics analysis of experimental data according to pseudo first-order in $1.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZVI

图 4 中 4-氯硝基苯和 4-氯苯胺点为实验观测点, 4-氯亚硝基苯与 4-氯苯基羟胺点通过主成分分析法 (principal component analysis, PCA) [15] 计算求得. 虚线为根据公式 (10) ~ (13) 所得的解进行拟合的结果. 由表 2 的拟合参数结果可以看出, 对不同零价铁浓度, 4-氯亚硝基苯的还原速率在 3 种物质中反应速率最快. 对于 4-氯硝基苯的还原速率, 零价铁浓度在 $1.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时最大为 0.189 min^{-1} , 与实际检测到的 0.191 min^{-1} 相接近, 因此拟合结果可以在一定程度上描述 4-氯硝基苯的还原动力学.

利用准一级反应动力学方程, 高效液相色谱分析结果重现了 4-氯硝基苯还原转化遵循 4-氯硝基苯 \rightarrow 4-氯亚硝基苯 \rightarrow 4-氯苯基羟胺 \rightarrow 4-氯苯胺的反应路径. 由通过公式拟合出的反应速率可以看出, k_2 的值大于 k_1 和 k_3 , 也就是说 4-氯亚硝基苯的还原转化速率最快. k_3 的值最小, 最低可达 0.052 min^{-1} . 虽然 4-氯苯胺的 k_3 值小, 但并不能直接说明 4-氯苯胺的生成速率小. 有研究表明[4, 16] 4-氯苯胺生成后会再次吸附在矿物表面, 阻碍金属的进一步反应, 因此可测得的在溶液中的 4-氯苯胺浓度也受到一定程度的限制. 这也进一步说明 4-氯苯胺的生成速率不仅取决于零价铁的浓度, 还取决于其他中间产物及零价铁的性质.

表 2 不同浓度零价铁准一级反应速率及相关参数

Table 2 Pseudo first-order reaction rates parameters at different concentrations of ZVI

零价铁浓度 / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	k_1	k_2	k_3	平均绝对误差 / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0.52	0.106	0.133	0.052	9.176
1.04	0.189	0.678	0.178	4.033
1.69	0.128	0.681	0.102	5.745

2.4 零价铁还原 4-氯硝基苯后的转化

由式 (1) 可知, 零价铁还原 4-氯硝基苯的同时, 自身失去电子被氧化成二价亚铁离子. 为了进一步研究零价铁的转化产物, 实验测定了溶液中的二价亚铁离子含量, 并采用穆斯堡尔技术, 讨论零价铁还原 4-氯硝基苯后的产物.

不同浓度零价铁还原 4-氯硝基苯反应中亚铁离子浓度如图 5 所示. 可以看出, 亚铁离子浓度随 4-氯硝基苯的还原而逐渐增加, 且零价铁浓度为 $1.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 溶液中亚铁离子浓度在反应初始至 30 min 时均高于另外 2 个零价铁浓度. 但在反应 30 min 后, 浓度为 $1.69 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 零价铁的溶液中亚铁离子浓度达到最高. 根据还原 4-氯硝基苯与消耗电子之间

的关系为 1:6, 因此可以得知在反应初期, 溶液中的二价亚铁离子浓度较被还原的 4-氯硝基苯要低, 可证明被氧化的二价亚铁离子吸附在零价铁表面. 通过图 5 可以得知零价铁浓度高时可吸附更多的亚铁离子在表面, 吸附的亚铁离子与反应物及中间产物竞争反应位点, 影响各物质的反应速率, 因此导致零价铁浓度为 $1.69 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 4-氯硝基苯的反应速率低于浓度为 $1.04 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的反应速率.

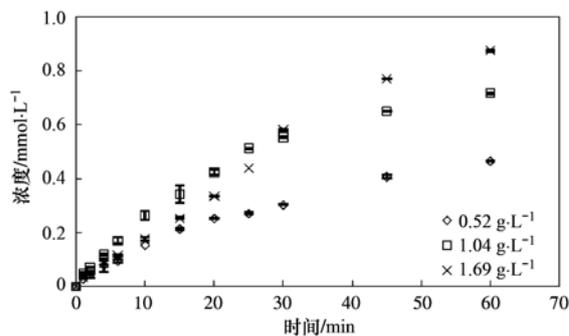


图 5 零价铁还原 4-氯硝基苯后生成亚铁离子浓度

Fig. 5 Ferrous iron concentration after 4-chloronitrobenzene has been reduced by ZVI

有研究表明零价铁在还原硝基苯的反应过程中, 表面被严重腐蚀[17], 因此采用穆斯堡尔技术检测零价铁的氧化产物. 穆斯堡尔谱仪检测结果如图 6 所示, 参数见表 3.

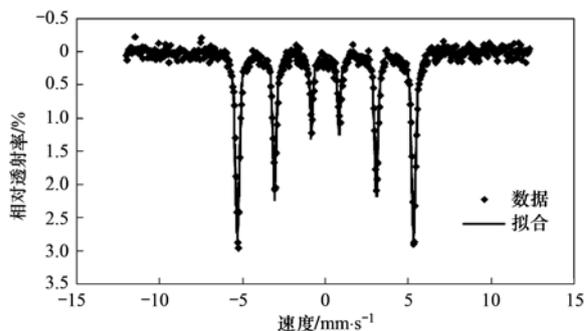


图 6 穆斯堡尔谱仪测试 4-氯硝基苯还原转化后的零价铁

Fig. 6 Mössbauer spectroscopy of ZVI after 4-chloronitrobenzene reduction

表 3 中还原 4-氯硝基苯后的零价铁同质异能位移为 $0.001975 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 并且具有超精细分裂的特征六谱线, 即零价铁的穆斯堡尔谱线, 但在穆斯堡尔谱中并未呈现清晰的二价亚铁离子的特征双峰谱线.

从图 6 可看到完整的超精细分裂的特征六谱

表 3 铁的穆斯堡尔参数

Table 3 Mössbauer parameters of iron

物质	项目	同质异能位移(CS) /mm·s ⁻¹	四级分裂(QS) /mm·s ⁻¹	超精细分裂(H)/T	χ^2	文献
亚铁离子	Fe ²⁺	1.2~1.3	2.2~2.5	—	0.5~1.0	[18]
ZVI	FeO	0.001 975	—	32.99	0.820 7	本实验

线,但是并没有吸附亚铁离子的四级分裂的特征双峰谱线及同质异能位移.由图5可知零价铁反应生成的二价亚铁离子存在于溶液中,由于4-氯硝基苯及各中间产物都和零价铁相互作用,通过吸附及电荷作用与零价铁接触,占据反应位点.在反应结束后生成的二价亚铁离子均存在于溶液中,因此在穆斯堡尔谱议的测试中检测不到二价亚铁离子的生成.除此之外,二价亚铁离子具备吸附在铁矿物表面的可能,并可能有少量铁离子生成纤铁矿^[19],但是由于铁矿物与二价亚铁离子的含量相差极大,因此即使存在亚铁离子的特征谱线,也不易从穆斯堡尔谱线的结果来证实.但从穆斯堡尔谱线的结果可以看出,零价铁在系统中大量过量并在固液界面稳定存在,因此采用准一级动力学方程符合实验条件并有较好的拟合效果.

3 结论

(1)零价铁在无氧环境下对4-氯硝基苯在短时间内具有良好的还原转化能力,且4-氯硝基苯的还原转化符合准一级反应动力学模型.

(2)4-氯硝基苯的反应速率不只取决于零价铁的浓度,存在最佳投加量.4-氯苯胺的生成速率与零价铁的浓度不呈现正相关的关系,还取决于中间产物的生成及转化速率.

(3)通过高效液相色谱检测方法,利用准一级动力学方程,拟合出各分步反应动力学常数,得到4-氯亚硝基苯反应速率最快,反应速率常数可达0.681 min⁻¹,而4-氯苯胺反应速率最慢,反应速率常数最低为0.052 min⁻¹.

(4)穆斯堡尔谱仪清晰检测出零价铁的特征谱线,并充分证明零价铁在反应过程中在固液界面大量稳定存在,零价铁被氧化后以亚铁离子形式存在,被氧化的二价亚铁离子在还原反应结束后大量存在于溶液中而非吸附在零价铁金属表面.

参考文献:

[1] Larson R A, Weber E J. Reaction mechanisms in environmental organic chemistry [M]. Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo: Lewis Publishers, 1994.
[2] Spain J C. Biodegradation of nitroaromatic compounds [J].

Annual Review of Microbiology, 1995, 49(1): 523-555.

- [3] Zhang P F, Tao X, Li Z H, et al. Enhanced perchloroethylene reduction in column systems using surfactant-modified zeolite/zero-valent iron pellets [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(16): 3597-3603.
[4] Agrawal A, Tratnyek P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(1): 153-160.
[5] Zhang Y, Frankenberger W T Jr. Removal of selenate in river and drainage waters by *Citrobacter braakii* enhanced with zero-valent iron [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 54(1): 152-156.
[6] 陈宜菲, 陈少瑾. 零价铁对土壤中2-氯硝基苯的还原作用[J]. 环境工程学报, 2007, 1(1): 118-120.
[7] Choe S, Liljestrand H M, Khim J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes [J]. Applied Geochemistry, 2004, 19(3): 335-342.
[8] Liou Y H, Lo S L, Lin C J, et al. Chemical reduction of an unbuffered nitrate solution using catalyzed and uncatalyzed nanoscale iron particles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 127(1-3): 102-110.
[9] 廖娣劫, 杨琦, 尚海涛. 纳米铁去除水中硝酸盐的动力学研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(6): 985-989.
[10] 王国贤, 零价铁还原硝基苯的反应机理及影响因素[J]. 水资源保护, 2007, 23(4): 85-87.
[11] Liang C J, Guo Y Y. Mass transfer and chemical oxidation of naphthalene particles with zerovalent iron activated persulfate [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(21): 8203-8208.
[12] Johnson T L, Fish W, Gorby Y A, et al. Degradation of carbon tetrachloride by iron metal: complexation effects on the oxide surface [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1998, 29(4): 379-398.
[13] 陈宜菲. 零价金属还原转化硝基芳香烃污染物研究进展[J]. 辽宁化工, 2009, 38(9): 643-646.
[14] Larese-Casanova P, Cwiertny D M, Scherer M M. Nanogoethite formation from oxidation of Fe(II) sorbed on aluminum oxide: Implications for contaminant reduction [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(10): 3765-3771.
[15] Jolliffe I T. Principal component analysis [M]. New York: Springer, 2002.
[16] Bell L S, Devlin J F, Gillham R W, et al. A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, 66(3-4): 201-217.

- [17] 王世杰, 谷庆宝, 杜平, 等. 零价铁表面积对泥浆反应体系中硝基苯降解行为的影响 [J]. 环境科学研究, 2007, 20(6): 106-109.
- [18] Bancroft G M, Sham T K, Riddle C, *et al.* Ferric/ferrous-iron ratios in bulk rock samples by Mössbauer spectroscopy— The determination of standard rock samples G-2, GA, W-1 and mica-Fe [J]. *Chemical Geology*, 1977, 19(1-4): 277-284.
- [19] Huang Y H, Zhang T C. Reduction of nitrobenzene and formation of corrosion coatings in zerovalent iron systems [J]. *Water Research*, 2006, 40(16): 3075-3082.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjkx.ac.cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1), (2)……表示,后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102,010-62849343;传真:010-62849343;E-mail: hjkx@rcees.ac.cn;网址: www.hjkx.ac.cn

CONTENTS

Safety Value of Contaminant in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	ZHENG Bing-hui, LUO Jin-hong, FU Qing, <i>et al.</i> (337)
Safety Concentration of Genotoxic Carcinogens in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	LUO Jin-hong, ZHENG Bing-hui, FU Qing, <i>et al.</i> (342)
A Quantitative Method and Case Analysis for Assessing Water Health	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> (346)
Temporal and Spatial Variation of Nitrogen and Phosphorus and Eutrophication Assessment in Downstream River Network Areas of North Canal River Watershed	SHAN Bao-qing, JIAN Yu-xiang, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (352)
Spatiotemporal Variation Analysis and Identification of Water Pollution Sources in the Zhangweinan River Basin	XU Hua-shan, XU Zong-xue, TANG Fang-fang, <i>et al.</i> (359)
Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in the Yellow River Delta	AN Le-sheng, ZHAO Quan-sheng, YE Si-yuan, <i>et al.</i> (370)
Impacts of Sediment Disturbance Time on the Distribution of Phosphorus Forms in Suspended Solids	LI Da-peng, HUANG Yong, LI Yong, <i>et al.</i> (379)
Influence of Submerged Macrophytes on Phosphorus Transference Between Sediment and Overlying Water in the Growth Period	WANG Li-zhi, WANG Guo-xiang, YU Zhen-fei, <i>et al.</i> (385)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments of Lake Changshouhu in Chongqing, China	LU Shao-yong, XU Meng-shuang, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> (393)
Vertical Distribution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Lake Hongze	ZHANG Wen-bin, YU Hui (399)
Effects of Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Loss from Courtyard Compost and Its Risk of Nonpoint Source Pollution	PENG Li, WANG Li-wei, YANG Zhi-min, <i>et al.</i> (407)
Effects of Hydrodynamic Process on Bio-optical Properties in Algal-Dominated Lake Region of Shallow Lake	LIU Xiao-han, FENG Long-qing, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (412)
Estimation and Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient $K_d(490)$ in Lake Taihu in Spring Based on Semi-analytical Model	LIU Zhong-hua, LI Yun-mei, LI Rui-yun, <i>et al.</i> (421)
Monitoring the Total Suspended Matter of Lake Chaohu Based on Quasi-Analytical Algorithm	ZHANG Hong, HUANG Jia-zhu, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (429)
Optimization of Aerobic/Anaerobic Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Feng-min, SHAN Shi, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (436)
Effects of Allelochemical Dibutyl Phthalate on <i>Gymnodinium breve</i> Reactive Oxygen Species	BIE Cong-cong, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (442)
Toxicity Effects of <i>Rac</i> - and <i>S</i> -Metolachlor on Two Algae	CAI Wei-dan, LIU Hui-jun, FANG Zhi-guo (448)
Studies for Killing the Oceanic Harmful Organisms in Ship's Ballast Water Using Hydroxyl Radicals	BAI Min-dong, ZHANG Na-hui, ZHANG Zhi-tao, <i>et al.</i> (454)
Modification of Natural Siderite and Enhanced Adsorption of Arsenic	ZHAO Kai, GUO Hua-ming, LI Yuan, <i>et al.</i> (459)
Kinetic Study of 4-Chloronitrobenzene Degradation by Zero-Valent Iron	LIAO Di-jie, YANG Qi, LEE Chun-chi (469)
Photochemical Degradation of Ofloxacin in Aqueous Solution	SHAO Meng, YANG Gui-peng, ZHANG Hong-hai (476)
Photodegradation of Atenolol in Aqueous Nitrate Solution	JI Yue-fei, ZENG Chao, MENG Cui, <i>et al.</i> (481)
Biodegradation of Pyridine Under UV Irradiation	FANG Miao-miao, YAN Ning, ZHANG Yong-ming (488)
Optimization on Decoloration Conditions of Anthraquinone Dyes by Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	ZHU Xian-feng, QIN Ren-bing, YU Chen-chen, <i>et al.</i> (495)
Biosorption of Chromium (VI) by Waste Biomass of ϵ -Poly-L-lysine Fermentation	CAO Yu-juan, ZHANG Yang, XIA Jun, <i>et al.</i> (499)
Investigation on Enhanced Conditions for the Densification of Filamentous Sludge	LI Zhi-hua, SUN Wei, JI Xiao-qin, <i>et al.</i> (505)
Effect of Temperature on the Response Characteristics of Shortcut Nitrification Granular Sludge	LUO Yuan-ling, YANG Zhao-hui, XU Zheng-yong, <i>et al.</i> (511)
Fuel Consumption and Emission Inventory of Typical Construction Equipments in China	LI Dong-ling, WU Ye, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (518)
Optimization of PM ₁₀ Monitoring Network in Beijing	QI Ling, ZHAO Yue, XIE Shao-dong (525)
Effect of Greenbelt on Pollutant Dispersion in Street Canyon	XU Wei-jia, XING Hong, YU Zhi (532)
Investigation of Effect and Process of Nitric Oxide Removal in Rotating Drum Biofilter Coupled with Absorption by Fe ^{II} (EDTA)	CHEN Jun, YANG Xuan, YU Jian-ming, <i>et al.</i> (539)
Effect of UV-B Radiation on Release of Nitrogen and Phosphorus from Leaf Litter in Subtropical Region in China	SONG Xin-zhang, ZHANG Hui-ling, JIANG Hong, <i>et al.</i> (545)
Characteristics of Carbon Sequestration and Apparent Stability of New Sequestered Carbon in Forested Torrid Red Soil at Dry-Hot Valley	TANG Guo-yong, LI Kun, SUN Yong-yu, <i>et al.</i> (551)
Spatial Distribution of Methane in Surface Water and Sediment of Jiulongjiang Estuary and the Effect Environment factors of It	GUO Ying-ying, CHEN Jian, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> (558)
Methane Fluxes and Controlling Factors in the Intertidal Zone of the Yellow River Estuary in Autumn	JIANG Huan-huan, SUN Zhi-gao, WANG Ling-ling, <i>et al.</i> (565)
Study on Dioxin Emission for Typical Non-Wood Pulp Making in China	WANG Zhi-fang, DING Qiong, WANG Kai-xiang, <i>et al.</i> (574)
Horizontal and Vertical Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediment from a Typical Electrical Equipment Industrial Area	QIU Meng-de, DENG Dai-yong, YU Le-huan, <i>et al.</i> (580)
Characteristics of Polychlorinated Biphenyls in Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (587)
Characterization and Potential Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Green Space Soils of Educational Areas in Beijing	PENG Chi, WANG Mei-e, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (592)
Spatial Variability and Evaluation of Soil Heavy Metal Contamination in the Urban-transect of Shanghai	LIU Yun-long, ZHANG Li-jia, HAN Xiao-fei, <i>et al.</i> (599)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments of Rivers in Northern Area of Haihe River Basin, China	SHANG Lin-yuan, SUN Ran-hao, WANG Zhao-ming, <i>et al.</i> (606)
Concentrations and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals at Different Water-level Altitudes in the Draw-down Areas of the Three Gorges Reservoir	WANG Ye-chun, LEI Bo, YANG San-ming, <i>et al.</i> (612)
Analysis of Community Structure on Sludge Aerobic/anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (618)
Research on Population Structure and Distribution Characteristic of Indigenous Microorganism in Post-polymer-Flooding Oil Reservoir	ZHAO Ling-xia, GAO Pei-ke, CAO Mei-na, <i>et al.</i> (625)
Study on Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with Different Additional Carbon Sources in Aged Contaminated Soil	YIN Chun-qin, JIANG Xin, WANG Fang, <i>et al.</i> (633)
Detection of <i>Proocentrum minimum</i> (Pavillard) Schiller with the Electrochemiluminescence-Molecular Probe	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (640)
Development of Direct Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Domoic Acid	WANG Qian, CHENG Jin-ping, GAO Li-li, <i>et al.</i> (647)
Simultaneous Determination of 10 Sulfonamide Antibiotics in Water by Solid-phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography	HONG Lei-jie, SHI Lu, ZHANG YA-lei, <i>et al.</i> (652)
Effects of Pentachlorophenol on DNA Damage and Cytotoxicity of HeLa Cells	JIN Bang-ming, WANG Fu-ming, XIONG Li, <i>et al.</i> (658)
Modeling of Carbon Dioxide Measurement and Optimization on Building Ceramic Industry	PENG Jun-xia, ZHAO Yu-bo, JIAO Li-hua, <i>et al.</i> (665)

《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 汤鸿霄 陈吉宁 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)

2012年2月15日 33卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 2 Feb. 15, 2012

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@reeces. 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@reeces. 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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行