

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第7期

Vol.33 No.7

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

三峡库首秭归地区大气降水硫同位素组成及示踪研究 吴起鑫, 韩贵琳 (2145)

成都春季生物质燃烧和沙尘期间气溶胶散射特征及其重建 岳建华, 陶俊, 林泽健, 朱李华, 曹军骥, 罗磊 (2151)

太湖上空大气气溶胶光学厚度及其特征分析 饶加旺, 马荣华, 段洪涛, 姜广甲, 尚琳琳, 周琳 (2158)

环上海地区干霾气溶胶垂直分布的季节变化特征 徐婷婷, 秦艳, 耿福海, 陈勇航, 张华, 刘琼, 马晓骏 (2165)

南京冬季市区和郊区气溶胶中 PAHs 浓度的昼夜特征及粒径分布 张红亮, 樊曙先, 顾凯华, 朱彬, 范洋, 祖繁, 李红双, 孟庆紫, 何佳宝 (2172)

青岛大气气溶胶水溶性无机离子研究: 季节分布特征 刘臻, 祁建华, 王琳, 陈晓静, 石金辉, 高会旺 (2180)

城市污水处理厂生成的微生物气溶胶的污染特性 邱雄辉, 李彦鹏, 牛铁军, 李美玲, 马智慧, 苗莹, 王湘君 (2191)

基于 WEPS 模型的天津郊区土壤风蚀起尘及对中心城区迁移量估算 陈莉, 韩婷婷, 李涛, 姬亚芹, 白志鹏, 王斌 (2197)

浒苔绿潮与苏北近岸海域营养盐浓度的关系研究 高嵩, 石晓勇, 王婷 (2204)

福建沿海近 10 a 赤潮基本特征分析 李雪丁 (2210)

HSPF 水文水质模型应用研究综述 李兆富, 刘红玉, 李燕 (2217)

城市降雨径流模拟的参数不确定性分析 黄金良, 林杰, 杜鹏飞 (2224)

利用 CDOM 吸收系数估算太湖水体表层 DOC 浓度 姜广甲, 马荣华, 段洪涛 (2235)

嘉善地区水环境敏感点水质影响权重分析及风险等级判定 谢蓉蓉, 逢勇, 张倩, 陈可, 孙明园 (2244)

重庆市盘溪河水质不同季节日变化规律及水质评价 张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强, 张焯 (2251)

南京市湿地水质对城市化影响强度的响应研究 郝敬锋, 刘红玉, 胡和兵, 安静, 张小红 (2259)

宁夏沙湖浮游植物与水环境因子关系的研究 邱小琼, 赵红雪, 孙晓雪 (2265)

影响太子河流域鱼类空间分布的不同尺度环境因子分析 丁森, 张远, 渠晓东, 孔维静, 刘思思, 孟伟 (2272)

大型底栖动物生物评价指数比较与应用 耿世伟, 渠晓东, 张远, 林坤德 (2281)

青藏高原纳木错流域水体总汞的时空分布特征 王康, 康世昌, 郭军明, 张强弓, 黄杰, 郑伟 (2288)

青藏高原纳木错湖水主要化学离子的时空变化特征 郭军明, 康世昌, 张强弓, 黄杰, 王康 (2295)

用物理-生态集成技术局部控制富营养化 李秋华, 夏品华, 吴红, 林陶, 张友春, 李存雄, 陈丽丽, 杨帆 (2303)

太湖氮素出入湖通量与自净能力研究 陈小锋, 揣小明, 曾巾, 刘涛, 杨柳燕 (2309)

富营养湖泊沉积物中磷组分对硫酸盐的响应 袁探, 华玉妹, 朱端卫, 赵建伟, 蔡建波 (2315)

巢湖表层沉积物磷的空间分布差异性研究 温胜芳, 单保庆, 张洪 (2322)

南京地区典型有机污染物长距离输送潜力研究 方利江, 吴有方, 丁中原, 马子龙, 柳敏, 高宏 (2330)

东海内陆架沉积物中黑碳分布及其与持久性有机污染物的相关性研究 林田, 方引, 陈颖军, 胡利民, 郭志刚, 张干 (2335)

嘉陵江重庆段表层水体多环芳烃的污染特征 蔡文良, 罗固源, 许晓毅, 杜炯 (2341)

电子废物拆解区河流沉积物中多氯联苯的污染水平、分布及来源 王学彤, 李元成, 缪绎, 张媛, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (2347)

基于梯形模糊数的沉积物重金属污染风险评价模型与实例研究 李飞, 黄瑾辉, 曾光明, 唐晓娇, 白兵, 蔡青, 祝慧娜, 梁婕 (2352)

渤海湾海岸带开发对近岸沉积物重金属的影响 秦延文, 郑丙辉, 李小宝, 张雷, 时瑶, 曹伟 (2359)

崇明东滩表层沉积物重金属空间分布特征及其污染评价 李雅娟, 杨世伦, 侯立军, 周菊珍, 刘英文 (2368)

白洋淀底泥重金属形态及竖向分布 李必才, 何连生, 杨敏, 孟睿, 袁冬海, 席北斗, 舒俭民 (2376)

西南涌酸挥发硫化物浓度水平及影响因素研究 刘晓冰, 温琰茂, 利锋, 吴昌华, 段志鹏 (2384)

氨氮在饮用水生物滤池内的去除机制 刘冰, 范辉, 余国忠, 于鑫, 赵承美, 李清飞, 张舒婷, 魏博 (2394)

Cu(II) 印迹壳聚糖交联膜的表征及其吸附热力学特性 张玉红, 张爱丽, 周集体, 孙筱雨 (2403)

声电氧化处理扑热息痛的研究 戴启洲, 马文姣, 沈宏, 陈浚, 陈建孟 (2410)

粉煤灰吸附-Fenton 及热再生处理亚甲基蓝废水的特性研究 白玉洁, 张爱丽, 周集体 (2419)

利用双室微生物燃料电池处理模拟废水的产电特性研究 张永娟, 李永峰, 刘春研, 王艺璇, 李龙, 王籽人, 董义兴 (2427)

Zn/Cr 型阴离子黏土的制备、表征及其对活性艳橙 X-GN 的去除性能研究 王小蓉, 吴平霄 (2432)

核电站低放射性废水在封闭水体中的输移规律研究 武国正, 徐宗学 (2438)

A + OSA 污泥减量工艺碳元素平衡与减量机制研究 翟小敏, 高旭, 张曼曼, 贾丽, 郭劲松 (2444)

系列混合碳源在 EBPR 系统颗粒化进程中的影响研究 蒋涛, 孙培德, 徐少娟 (2451)

氧化还原介体催化强化 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 反硝化特性研究 李海波, 廉静, 郭延凯, 赵丽君, 杜海峰, 杨景亮, 郭建博 (2458)

1 株转座子插入突变菌株 TB34 的筛选及产氢分析 刘洪艳, 王广策, 侍浏洋, 朱大玲 (2464)

蜜环菌漆酶对氯酚类污染物催化降解条件优化 秦仁炳, 朱显峰, 吴珂, 张晶晶, 赵海康 (2470)

双季稻田 CH₄ 和 N₂O 排放特征及品种筛选研究 傅志强, 朱华武, 陈灿, 黄璜 (2475)

闽江河口短叶茳芰湿地 CH₄ 和 N₂O 排放对氮输入的短期响应 牟晓杰, 刘兴土, 仝川, 孙志高 (2482)

青海三江源地区退化草地土壤全氮的时空分异特征 彭景涛, 李国胜, 傅瓦利, 易湘生, 蓝家程, 袁波 (2490)

不同降雨条件下侵蚀泥沙黏粒含量的变化规律 吴凤至, 史志华, 方怒放, 岳本江 (2497)

土壤性质对单一及复合污染下外源镉稳定化过程的影响 吴曼, 徐明岗, 张文菊, 武海雯 (2503)

多氯联苯污染农田土壤的原位生态调控修复效应 潘澄, 滕应, 骆永明, 涂晨, 李秀芬, 马婷婷, 张满云, 李振高, 宋静 (2510)

不同作物根系多环芳烃吸收特征差异的比较研究 梁宵, 占新华, 周立祥 (2516)

废气和废渣协同作用脱钠反应特性及机制研究 伊元荣, 韩敏芳 (2522)

中国第三产业能源碳排放影响要素指数分解及实证分析 卢愿清, 史军 (2528)

《环境科学》征稿简则(2431) 《环境科学》征订启事(2532) 信息(2157, 2271, 2367, 2418)

声电氧化处理扑热息痛的研究

戴启洲, 马文姣, 沈宏, 陈浚*, 陈建孟

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032)

摘要: 采用电沉积法制备了新型稀土和氟树脂共掺杂二氧化铅电极, 并用于声电氧化体系处理扑热息痛 (APAP) 废水. 结果表明, 采用稀土掺杂电极后, APAP 的去除效率及矿化效率大幅度增加, 显示出催化效率的显著提升. 工艺因素作用规律结果表明, Ce-PTFE 共掺杂 PbO₂ 电极在电解质 14.2 g·L⁻¹、功率为 49.58 W·cm⁻²、频率 50 Hz、pH 为 3、电流密度为 71.43 mA·cm⁻² 的条件下去除 APAP 效果最佳. 反应进行 2 h 后, 500 mg·L⁻¹ APAP 去除率为 92.20%, COD 和 TOC 的去除率分别为 79.95% 和 58.04%, 电流效率高达 45.83%. 结合 GC-MS、HPLC、IC 等分析手段, 检测到了主要中间产物包括苯醌, 苯甲酸、乙酸、顺丁烯二酸, 乙二酸、甲酸等, 推测了 APAP 的可能降解途径.

关键词: 二氧化铅电极; 稀土; 声电氧化; 制药废水; 降解机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)07-2410-09

Studies on the Degradation of Paracetamol in Sono-electrochemical Oxidation

DAI Qi-zhou, MA Wen-jiao, SHEN Hong, CHEN Jun, CHEN Jian-meng

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: A novel lead dioxide electrodes co-doped with rare earth and polytetrafluoroethylene (PTFE) were prepared by the electrode position method and applied as anodes in sono-electrochemical oxidation for pharmaceutical wastewater degradation. The results showed that the APAP removal and the mineralization efficiency reached an obvious increase, which meant that the catalytic efficiency showed a significant improvement in the use of rare-earth doped electrode. The effects of process factors showed that the condition of the electrode had the best degradation efficiency with doped with Ce₂O₃ under electrolyte concentration of 14.2 g·L⁻¹, 49.58 W·cm⁻², 50 Hz, pH=3, 71.43 mA·cm⁻². The APAP of 500 mg·L⁻¹ removal rate reached 92.20% and its COD and TOC values declined to 79.95% and 58.04%, the current efficiency reached 45.83% after degradation process for 2.0 h. The intermediates were monitored by the methods of GC-MS, HPLC, and IC. The main intermediates of APAP were *p*-benzoquinone, benzoic acid, acetic acid, maleic acid, oxalic acid, formic acid etc, and the final products were carbon dioxide and water. The goal of completely degradation of pollutant was achieved and a possible degradation way was proposed.

Key words: lead dioxide electrode; rare earth; sono-electrochemical oxidation; pharmaceutical wastewater; degradation mechanism

随着医药工业的不断发展, 制药废水给环境带来了较为严重的负面影响. 据统计, 我国医药工业废水年排放 2~3 亿 t, 化学需氧量约 15 万 t^[1], 由于制药废水浓度高、可生化性差、水质变化大、含盐量高, 是我国当前最难处理的工业废水之一. 扑热息痛 (对乙酰氨基苯酚, APAP) 作为优良的感冒药等退热镇痛药的原料, 是一种典型的制药化合物, 其生产和使用过程中还产生大量酚类中间体, 被美国环境保护署列入 129 种优先控制污染物黑名单中^[2], 所以研究扑热息痛治理技术具有较好的现实意义^[3]. 近年来声化学利用其空化作用能够产生局部高温高压, 加快了能量和物质的传递, 促进体系的各种化学反应, 被广泛应用于废水中有机物的降解^[4,5]. 但单独使用超声降解, 存在能耗大、效率低等不足, 目前研究集中在超声波与其他技术联用方面^[6]. 将声化学引入到电化学中, 使电极表面连续清洗和活化, 实现电极的原位再生, 加速了污染物从液相主体向电

极表面的传质过程, 提高了电化学体系的催化效果.

电极材料是声电催化氧化技术的“核心”, 优良的阳极要求具有导电性高、催化活性好、寿命长、表面积大、价格低等特点^[7-9]. PbO₂ 具有良好的导电性及稳定的化学惰性而广泛应用于电化学工业^[10], 且对有机物降解及废水处理均有良好的电催化作用^[11], 引起了研究者极大关注. 然而传统的 PbO₂/Ti 阳极存在电化学稳定性较差等问题. Zhou 等^[12] 将氟树脂掺杂到 β-PbO₂ 镀层中, 可以明显增加电极的使用寿命. 本研究在前期工作的基础上^[12,13], 在添加氟树脂的同时, 在电极活性镀层中掺杂稀土元素,

收稿日期: 2011-09-21; 修订日期: 2012-02-02

基金项目: 浙江省重点科技创新团队项目 (2011R09048-04); 高等学校博士学科点专项科研项目 (20113317120004); 浙江省自然科学基金项目 (Y5090272); 国家科技支撑计划项目 (2011BAE07B09)

作者简介: 戴启洲 (1980~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境电化学技术, E-mail: dqz@zjut.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: bec@zjut.edu.cn

不仅可以改变电极的导电性和稳定性,而且会改善电极的电催化活性,增强对有机污染物的降解能力.

本研究以典型制药中间体扑热息痛为模拟污染物,采用稀土氟树脂共掺杂改性的 β - PbO_2 电极作为阳极,探讨了声电氧化处理典型制药废水.优化了声电协同条件下的工艺参数,考察了电极的稳定性和能量利用率,并通过分析降解过程中产生的中间产物,提出了可能的降解途径,以期对制药废水的污染控制提供了技术参考.

1 材料与方 法

1.1 实验方法与仪器

1.1.1 实验装置

反应器是外周为 $32.2\text{ cm} \times 28.1\text{ cm} \times 15.3\text{ cm}$ 的不锈钢外壳,内部超声发生器的尺寸为 $19.2\text{ cm} \times 12.5\text{ cm}$.超声发生器采用槽辐射式反应器,型号为JPCQ0628(频率范围为 $10 \sim 160\text{ Hz}$,超声源的振荡频率为 28 kHz ,功率为 $60 \sim 600\text{ W}$).电极尺寸为 $7\text{ cm} \times 1\text{ cm}$,电极极距 6 cm ,连接的直接电源型号为MPS601,电源的正极接电极阳极,负极接电极阴极(纯钛电极).

1.1.2 主要试剂

甲醇为色谱纯,其它试剂为分析纯,所用溶液由分析纯试剂和超纯水配制,溶液pH调节用NaOH或者 H_2SO_4 .

1.2 电极制备

1.2.1 电极的粗化处理

首先将 $1\text{ cm} \times 7\text{ cm} \times 1\text{ mm}$ 的Ti基体分别用240目和600目砂纸打磨抛光,使之呈银白色金属光泽.打磨的目的是使金属粗糙表面平坦、光滑.然后用蒸馏水冲洗干净.再用质量分数10%的NaOH热碱液脱油、水洗,除去Ti基体表面的油污.再用体积比为1:2的盐酸水溶液在 80°C 下刻蚀0.5 h.处理后的Ti基体表面形成凹凸不平的均匀麻面状.

1.2.2 电极底层的制备

涂液组成:32 g SbCl_3 ,150 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,50 mL浓盐酸,300 mL的 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$.用刷子或毛笔将涂层溶液均匀地涂刷至Ti基体表面,在 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 的管式电炉中烘20 min,重复5~7次,再在 500°C 的管式电炉中热分解2 h,重复涂覆烘干和高温分解一次,得到镀有锡锑氧化物底层的电极.

1.2.3 碱性电镀 α - PbO_2 层

碱性电镀液组成: $0.11\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{PbO} + 0.35$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH,槽电压 $1 \sim 2\text{ V}$,将上述步骤处理后的电极置于 PbO 溶于NaOH饱和溶液中,温度为 $50 \sim 60^\circ\text{C}$,电流密度为 $0.3 \sim 0.5\text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$,电镀时间 $30 \sim 60\text{ min}$,为此过程可用纯铅板做阴极.

1.2.4 酸性电镀 β - PbO_2 层

酸性电镀液组成: $0.45 \sim 0.6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 , $0.35\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 , $0.025 \sim 0.035\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KF,质量分数60%的聚四氟乙烯乳液 $6 \sim 7\text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$.加入一定量的La、Ce,通氮气曝气下加热至 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$,槽电压 $2.6 \sim 3.0\text{ V}$,pH值 $0.5 \sim 1.5$,电流密度为 $5 \sim 6\text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 下电镀1.5 h,电镀过程中用碳酸铅调节铅离子浓度,用过氧化氢消除电镀时产生的 NO_2^- 离子.制备后可以得到Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PTFE + La + β - PbO_2 电极(La- PbO_2 /Ti电极),未掺杂电极记为 PbO_2 电极和Ti/SnO₂ + Sb₂O₃/PTFE + Ce + β - PbO_2 电极(Ce- PbO_2 /Ti电极).

1.3 分析方法

对APAP隔时隔时取样(0、5、10、20、30、60、90、120、180 min),APAP去除率采用Agilent 1200 HPLC液相色谱仪;化学需氧量(COD)的检测采用哈希DR1010;总有机碳(TOC)采用岛津TOC-VCPH分析仪;小分子酸检测采用戴安Dionex ICS-2000型离子色谱;中间产物的检测采用GC7890/MS5975分析.

在声电氧化降解APAP的过程中,阳极同时发生有机物的氧化和电解析氧反应,由于析氧副反应的竞争,造成电流效率的损耗,瞬时电流效率(ICE)可以反映有机物氧化与析氧在反应中的竞争程度^[14],ICE计算采用COD方法^[15].

$$\text{ICE} = \frac{\text{COD}_{t_1} - \text{COD}_{t_2}}{8I(t_2 - t_1)} FV \quad (1)$$

式中, COD_{t_1} 、 COD_{t_2} 分别表示降解时刻 t_1 、 t_2 时的化学需氧量 $\text{COD}(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$, $F(96487\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})$ 为法拉第常数, $V(\text{mL})$ 为溶液体积, $I(\text{A})$ 为电流.

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对APAP去除率的作用规律

2.1.1 电极材料

阳极材料是影响处理效率的关键因素之一^[16].取 $500\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的扑热息痛溶液,在电解质(Na_2SO_4) $14.2\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,功率为 $49.58\text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,频率为 50 Hz ,pH为7,电流密度为 $71.43\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下声电降解,分别考察了3种电极对去除率的影响.

从图 1 可知,分别采用 Ce/PbO₂ 电极、La/PbO₂ 电极和 PbO₂ 电极,降解 APAP 达 2 h 后,APAP 的去除率分别为 82.56%、70.86%、54.41%; COD 和 TOC 的去除率分别为 77.32%、64.66%、48.32% 和 50.26%、42.42%、37.49%。根据冯玉杰等^[17]对电极涂层形貌分析,经稀土掺杂后电极表面形成了一层致密的氧化膜,阻止了析氧反应产生的新生态氧扩散到基体表面,即减缓了电极失活,提高了电极的催化活性和使用寿命。故掺杂稀土氧化物后电极对 APAP 及其 COD 和 TOC 的去除率均得到了明显的提高,在相同的条件下,改性后 Ce/PbO₂ 电极和

La/PbO₂ 电极的电流效率由未掺杂稀土氧化物电极电流效率的 27.03% 分别提高到了 43.18% 和 35.91%, 综上可知 Ce/PbO₂ 电极对 APAP 的去除有较好的效果。

2.1.2 初始浓度

图 2 显示了采用 Ce/PbO₂ 为阳极,电解质 14.2 g·L⁻¹,功率为 49.58 W·cm⁻²,频率为 50 Hz,pH 为 7,电流密度为 71.43 mA·cm⁻²的条件下,不同初始浓度(200、500、1 000 mg·L⁻¹)的 APAP 溶液对去除率的影响。

随着 APAP 初始浓度的增大,去除率呈下降趋

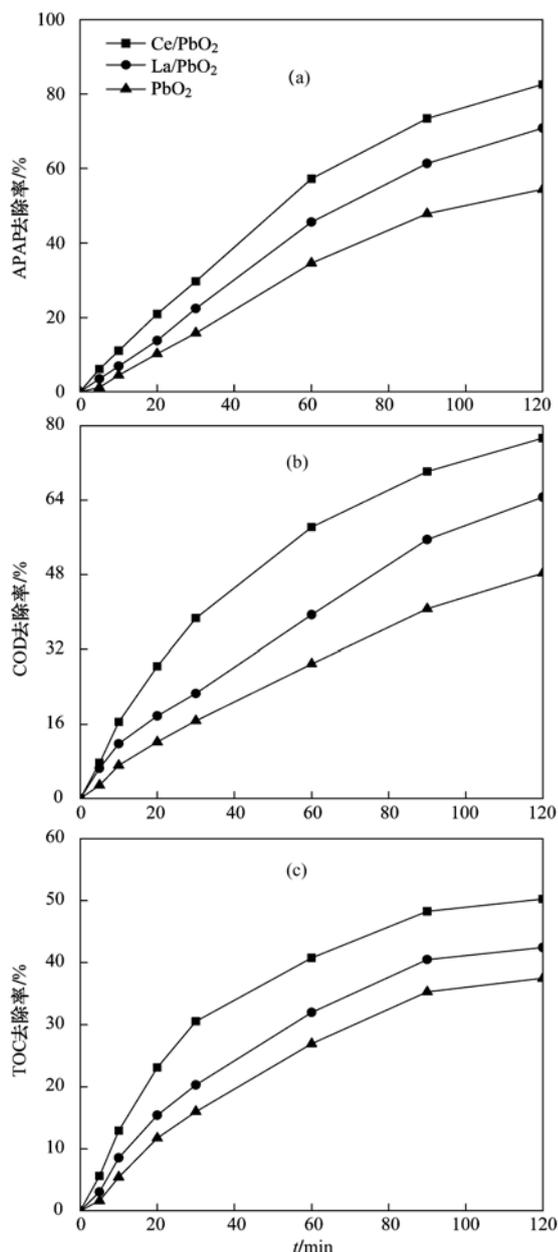


图 1 3 种不同电极对 APAP 及其 COD 和 TOC 去除率的影响

Fig. 1 Effects of three different electrodes on APAP and its COD, TOC removal rate

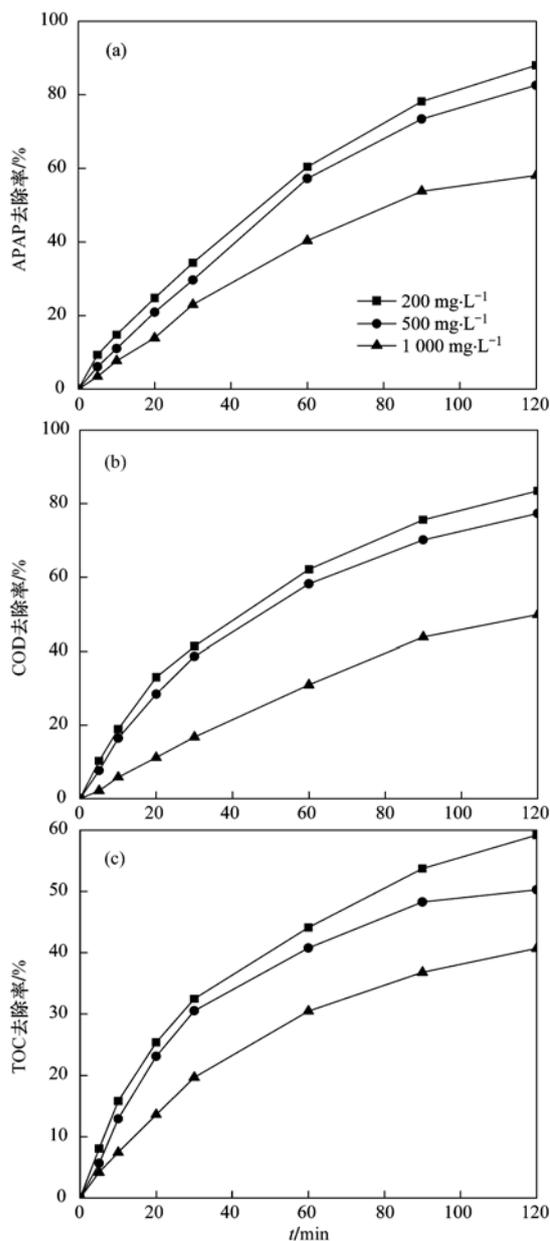


图 2 不同初始浓度对 APAP 及其 COD 和 TOC 去除率的影响

Fig. 2 Effects of different initial concentrations on APAP and its COD, TOC removal rate

势. APAP 的初始浓度分别为 200、500、1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, APAP 去除率分别达到 87.99%、82.56%、58.06%; COD 和 TOC 的去除率分别为 83.51%、77.32%、49.87% 和 59.17%、50.26%、40.69%. APAP 浓度由 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降到 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率提高了 24.50%, 而当 APAP 浓度由 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 下降到 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率提高了 29.93%. 可能由于初始浓度较低时, 由空化泡崩溃引起的温度上升而上升, 因而反应速率加快^[18]. 电流效率随着 APAP 初始浓度的增加而增大, APAP 初始浓度 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的电流效率 54.77% 比 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 20.64% 增加了 34.13%, 可能由于有机物浓度的升高, 电极表面附近有机物分子与电极或者电极产生的活性氧化物质的碰撞几率变大, 更多的自由基等活性物质参与到有机物的主体反应中, 即有机物浓度越大, 其 COD 值降低越多^[19]. 从总体看, 声电氧化对较高浓度的污染物也有较好的去除效果.

2.1.3 超声功率

选取 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 APAP 溶液, 采用 Ce/PbO_2 为阳极, 电解质 14.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 频率为 50 Hz, pH 为 7, 电流密度为 71.43 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 考察不同功率(12.04、36.71、49.58 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$) 对去除率的影响.

超声功率的增大, 即单位时间释放的能量增多, 空化崩溃强度增强, 产生更高的瞬态高温高压, 有利于分子键的断裂, 从而提高去除率^[20,21]. 如图 3 所示, 功率由 12.04 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 49.58 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, APAP 的去除率由 64.24% 提高到 82.56%, 随功率的增加, COD 的去除率依次为 60.46%、70.64%、77.32%, 而 TOC 的去除率差异不大. 功率达 49.58 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 可能由于较高功率可以增进空化过程, 降低过电位, 电流效率达最大即为 43.18%.

2.1.4 超声频率

在前期优化的基础上, 采用 Ce/PbO_2 为阳极, 电解质 14.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 功率为 49.58 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, pH 为 7, 电流密度为 71.43 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下, 比较不同频率(10、50、100 Hz) 对 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ APAP 去除率的影响.

超声频率是影响物质去除率的重要因素, APAP 的反应路径分为两步: 第一步, 水蒸气在空化泡内(高温高压)热解, 产生大量 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HO}_2\cdot$, 第二步自由基迁移到空化泡气液界面上形成 H_2O_2 , 或者直接与污染物反应. 一般而言, 当超声波的能量大于空化阈值时, 空化泡崩溃的数量随频率增加而增加^[22].

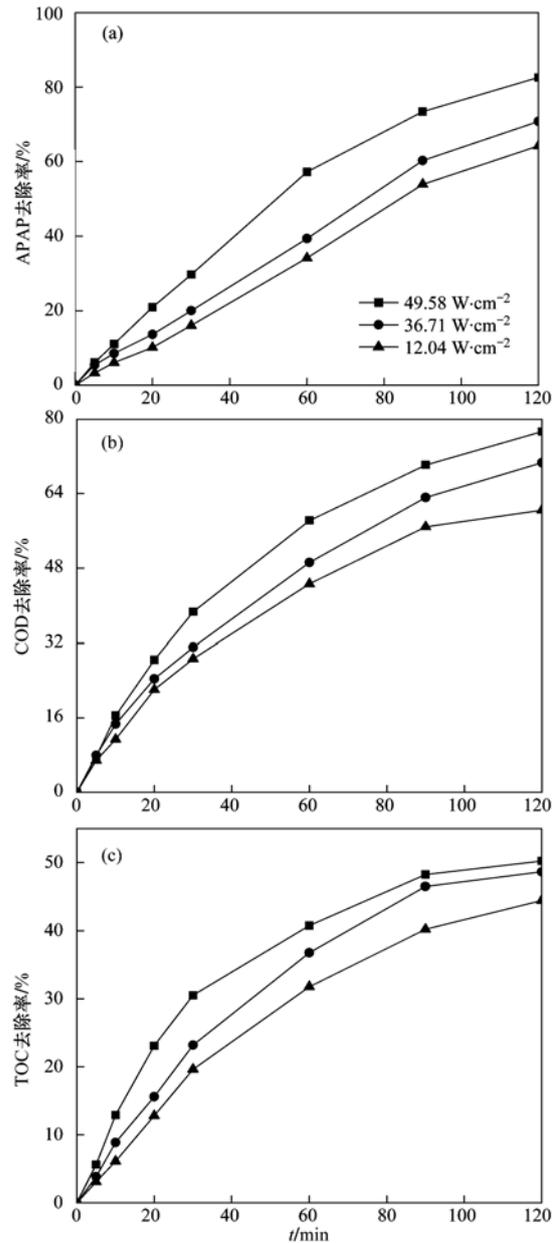


图3 不同功率对 APAP 及其 COD 和 TOC 去除率的影响

Fig. 3 Effects of different power on APAP and its COD, TOC removal rate

由图 4 可以看出, 在频率为 50 Hz 时去除效果最好, 当频率上升到 100 Hz 时, APAP 去除率, COD 去除率, TOC 去除率依次下降了 8.14%、11.44%、2.67%. 可能由于频率过高, 介质中能量消耗过快, 获得同样的化学效应需付出更多的能量, 有可能由于一部分自由基在空化泡崩溃前互相结合成 H_2O 而失活, 因此, 50 Hz 为实验的较理想参数.

2.1.5 电解质浓度

在反应体系中加入一定量的电解质, 可以增强溶液的导电性能, 进而影响物质存在的形态, 图 5 显示了采用 Ce/PbO_2 为阳极, 功率为 49.58 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,

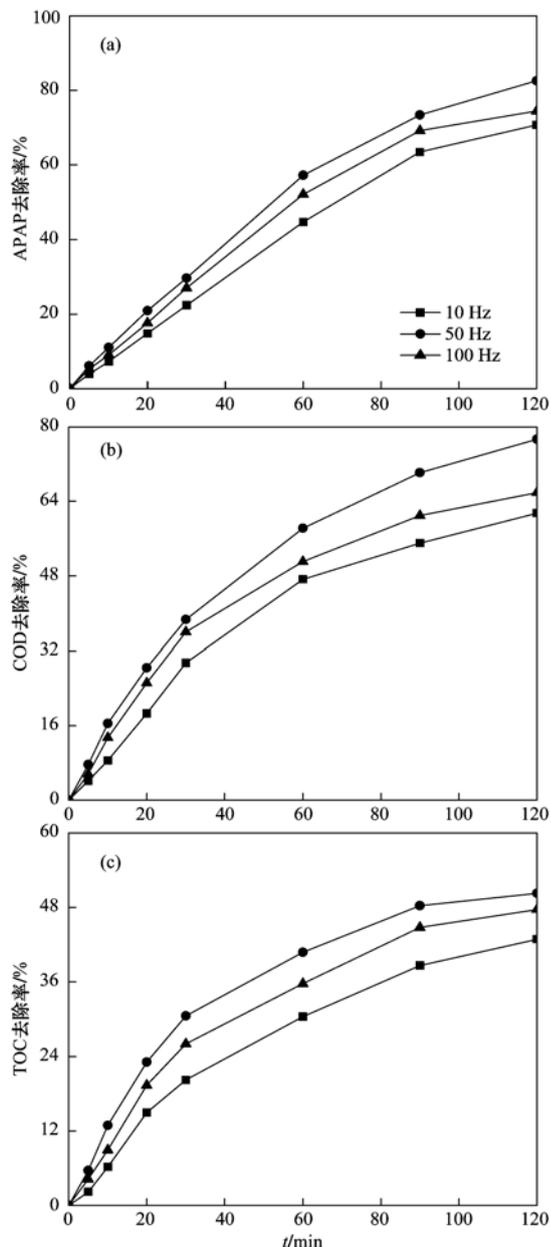


图4 不同频率对 APAP 及其 COD 和 TOC 去除率的影响

Fig. 4 Effects of different frequencies on APAP and its COD, TOC removal rate

pH 为 7, 电流密度为 $71.43 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, APAP $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 考察不同电解质浓度 (7.1 、 14.2 、 $28.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 对降解的影响。

在体系中加入 Na_2SO_4 作为电解质, SO_4^{2-} 在阳极易氧化为过硫酸盐, 使污染物去除效率进一步提高。当电解质浓度为 7.1 、 14.2 、 $28.4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 去除率分别为 72.97% 、 82.56% 、 78.42% , TOC 和 COD 去除率依次为 63.28% 、 77.32% 、 70.80% 和 40.85% 、 50.26% 、 44.35% 。由此可见, 随着电解质投入量的增加, APAP 的处理率先上升再下降, 当电

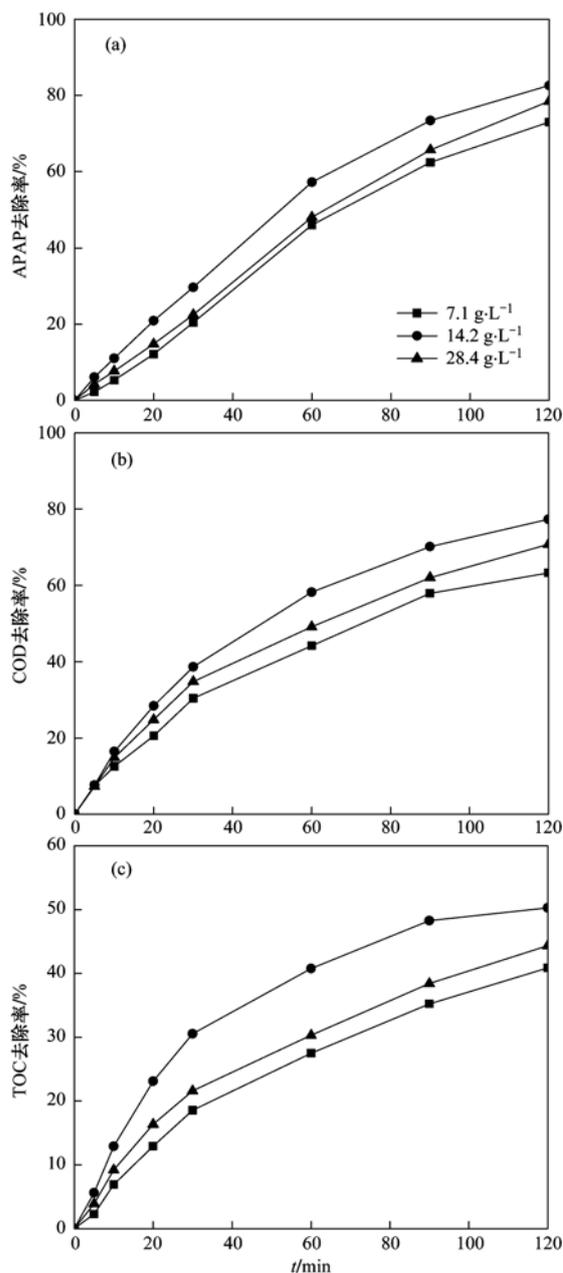


图5 不同电解质浓度对 APAP 及其 COD 和 TOC 去除率的影响

Fig. 5 Effects of different initial electrolyte concentrations on APAP and its COD, TOC removal rate

解质浓度较小时, 溶液的离子浓度很低, 导致通过溶液的电流太小, 电解反应不易发生。随着离子浓度的增大, 电流逐渐增大, COD 去除率和 TOC 去除率逐渐增大。当 Na_2SO_4 电解质浓度增至一定程度后, 离子扩散效应将随着离子浓度的增大而变小, 溶液的传质条件恶化, 阻碍了电子转移, 去除率反而下降^[23], 故较佳电解质投加量为 $14.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.1.6 电流密度

电流密度是影响物质去除率的重要参数。一般来说, 电流密度越大, 降解同样浓度的物质所需的时

间越短,物质的去除率也越大^[24].但电流密度过大,电流效率偏低,且易损坏电极,缩短使用寿命,故存在一较佳匹配参数.图6显示了采用Ce/PbO₂为阳极,电解质14.2 g·L⁻¹,功率为49.58 W·cm⁻²,pH为7,APAP 500 mg·L⁻¹的条件下,考察不同电流密度(42.93、71.43、114.3 mA·cm⁻²)对降解的影响.

图6中,当电流密度依次为42.93、71.43、114.3 mA·cm⁻²时,其去除率依次为71.14%、82.56%、86.54%.COD和TOC去除率为52.97%、77.32%、83.93%和42.81%、50.26%、66.99%.电流效率依次为51.59%,43.18%,29.18%,随着

电流密度的增加,APAP的降解速度加快,当电流密度超过一定值后,一方面由于副反应的竞争力变强,电量损失增大,另一方面电能向热能转化的部分也相应增加,故电流效率反而下降,这一结果与文献[25]一致.

2.1.7 初始 pH

溶液pH值影响有机物在水中存在的形式,造成有机物各种形态的分布系数发生变化,一方面会相当于向溶液中加入了解电解质,从而增加溶液的电导率,使电化学反应得以强化.另一方面会增加溶液离子强度,挤压溶液中的污染物到空化泡表面参与

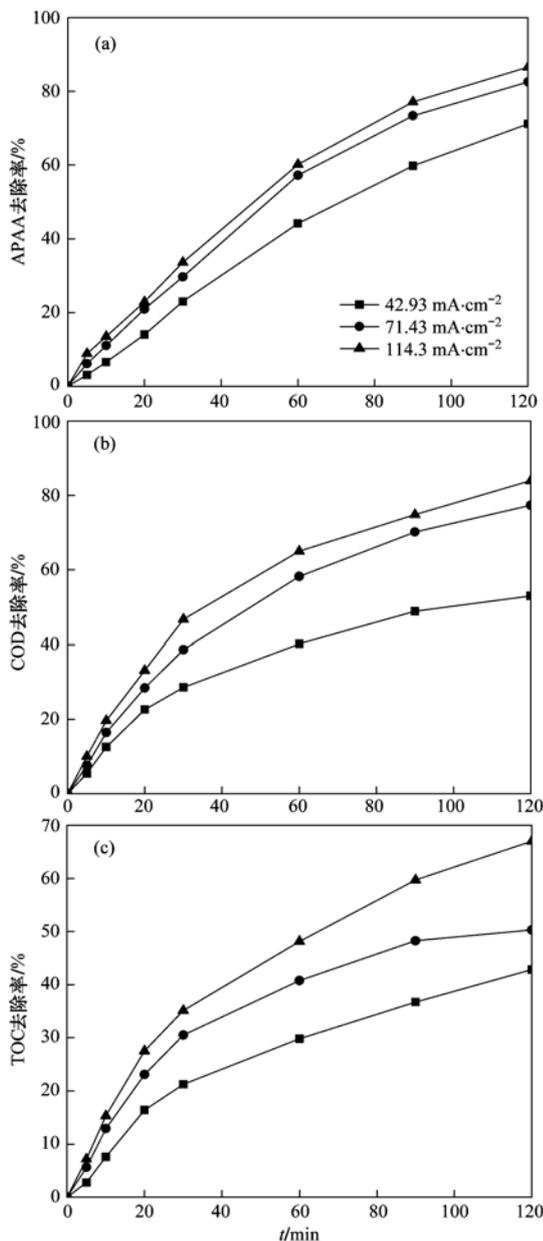


图6 不同电流密度对APAP及其COD和TOC去除率的影响

Fig. 6 Effects of different current densities on APAP and its COD, TOC removal rate

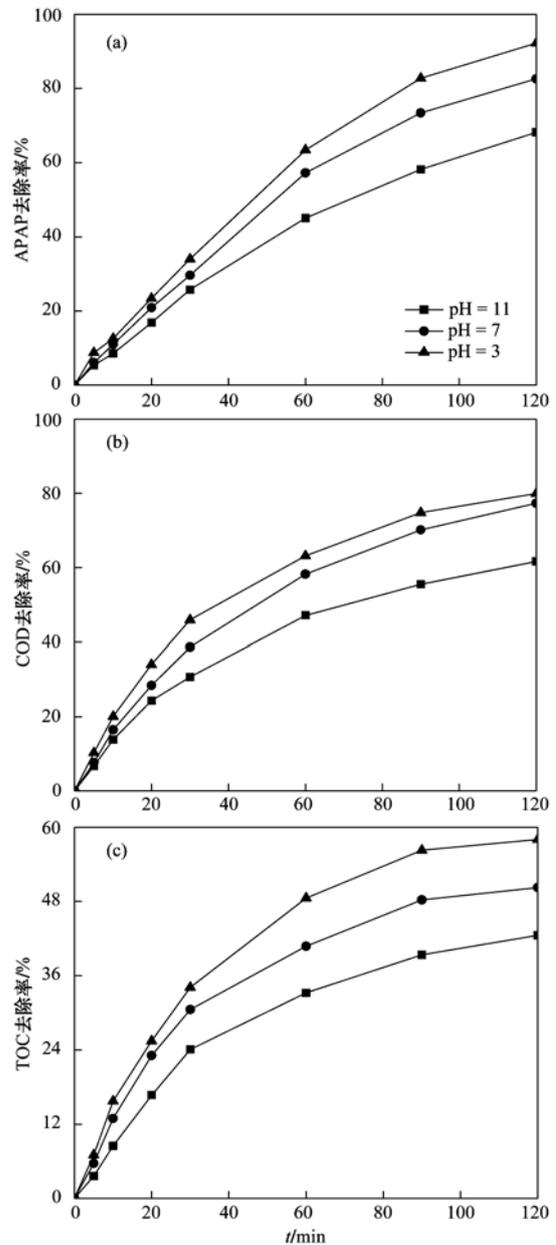


图7 不同pH对APAP及其COD和TOC去除率的影响

Fig. 7 Effects of different pH on APAP and its COD, TOC removal rate

氧化反应,声化学反应也得以强化,促进·OH等活性基团的产生,从而提高降解效率. Ce/PbO₂为阳极,电解质为 14.2 g·L⁻¹,功率为 49.58 W·cm⁻²,频率为 50 Hz, pH 为 7, 电流密度为 71.43 mA·cm⁻²的条件下,进一步考察 pH 为 3、7、11 对降解的影响.

由图 7 可见, pH 为 3、7、11 时, APAP 去除率依次为 92.20%、82.56%、68.13%, COD 和 TOC 的去除率分别为 79.95%、77.32%、61.66% 和 58.04%、50.26%、42.52%, 电流效率依次为 45.83%、43.18%、34.60%, 随 pH 变化去除率变化较为明显, pH 为 3 的去除率比 pH 为 11 时提高了 24.07%, TOC 去除率提高了 15.52%, 电流效率则提高了 11.23%. 由于析氧及析氧过程均会随着溶液 pH 值的增加而降低, pH 降低可以抑制析氧副反应, 因此提高了污染物的去除效率.

2.2 APAP 中间产物及可能的降解途径

在 500 mg·L⁻¹ 的扑热息痛溶液, 电解质硫酸钠 14.2 g·L⁻¹ 功率为 49.58 W·cm⁻², 频率为 50 Hz 的情况下声电降解, pH 为 3, 阳极为 Ce/PbO₂ 电极, 钛片为阴极, 电流密度为 71.43 mA·cm⁻², 如图 8 所示, 声电联合降解 APAP, 反应进行 3 h 后, 产生大

量中间产物, 主要有乙酸、甲酸、NO₂⁻、苯甲酸、顺丁烯二酸、乙二酸等(表 1), 中间产物大都经历先增加后减少的趋势, 顺丁烯二酸的浓度随时间变化增幅最大, 而 NO₂⁻ 总体浓度都较小, 变化趋势不明显. 在反应时间 120 min 前, 乙酸、甲酸、苯甲酸、顺丁烯二酸、乙二酸均增加, 且在 120 min 左右达到最大, 浓度依次为 1.60、0.45、1.61、4.63、0.67 mg·L⁻¹. 在 120 min 前, 乙二酸的含量几乎为甲酸的 2 倍, 随着反应的进行, 两者几乎相交, 可能由于乙二酸部分转化成甲酸所致. 120 min 后大部分小分子酸浓度下降可能进一步分解成 CO₂ 和 H₂O.

基于 GC-MS、IC 等分析手段检测到的中间产物, 提出了 APAP 可能的降解途径, 见图 9. 首先 APAP 在·OH、O₃、HO₂·等强氧化性活性基团作用下脱去甲基, 生成 M₁ 即 4-氨基苯甲酸, M₁ 一方面继续脱去氨基生成 M₂, 另一方面氧化成 M₃ 苯甲酸, 进而在·OH 的亲电攻击作用下, 通过苯环上的电子转移途径, 生成醌类物质即对苯醌, 通过一系列的脱氧反应、亲电反应及电子转移反应, 又分解成乙酸、顺丁烯二酸、乙二酸、甲酸等一系列小分子酸, 最终一部分酸彻底分解成 CO₂ 和 H₂O.

表 1 APAP 降解各中间产物列表¹⁾

Table 1 Intermediate products of APAP degradation

序号	停留时间/min	英文名	分子式	结构式	GC-MS	IC
M ₁	4.331	4-aminobenzoic acid	C ₇ H ₇ NO ₂		√	
M ₂	7.023	2-ethylcyclohexa-2,5-diene-1,4-dione	C ₈ H ₈ O ₂		√	
M ₃	9.017	benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂			√
M ₄	4.531	p-benzoquinone	C ₆ H ₄ O ₂		√	
M ₅	12.933	maleic acid	C ₄ H ₄ O ₄			√
M ₆	13.147	oxalic acid	C ₂ H ₂ O ₄	HOOC-COOH		√
M ₇	4.733	acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₃ COOH		√
M ₈	5.813	formic acid	CH ₂ O ₂	HCOOH		√
M ₉	5.693	nitrite	NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻		√

1) √ 为检测到的物质

3 结论

(1) 声电氧化处理 APAP 的优化工艺参数表

明, 500 mg·L⁻¹ 的扑热息痛, 在电解质硫酸钠 14.2 g·L⁻¹, 功率为 49.58 W·cm⁻², 频率 50 Hz, pH 为 3, 阳极为 Ce/PbO₂ 电极, 钛片为阴极, 电极极距 6 cm,

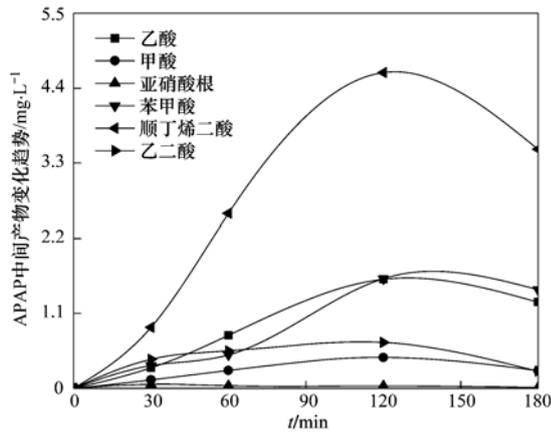


图 8 APAP 主要的小分子中间产物的变化趋势

Fig. 8 Evolution of the main small molecule degradation intermediates during APAP degradation

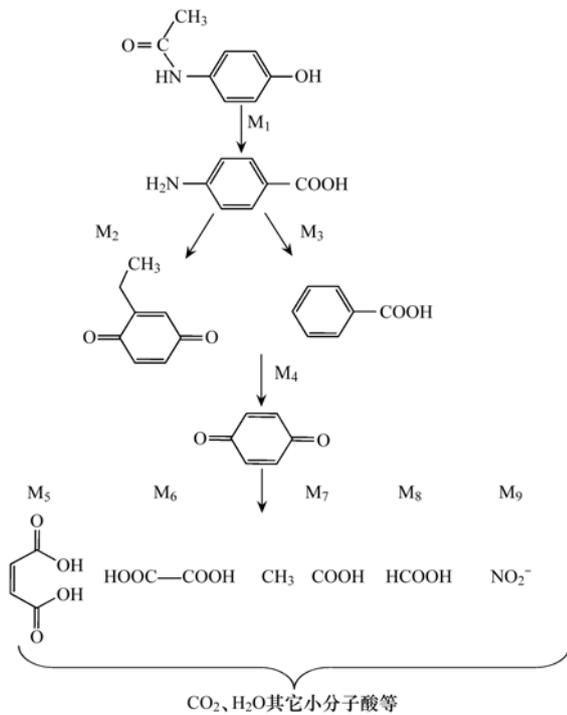


图 9 APAP 可能的降解路径

Fig. 9 Possible degradation pathways of APAP

电极面积 $1 \times 7 \text{ cm}^2$, 电流密度为 $71.43 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下, 反应进行 2 h 后, APAP 去除率达 92.20%, COD 和 TOC 的去除率分别为 79.95% 和 58.04%, 电流效率高达 45.83%. 可见制备的稀土/PTFE 共掺杂二氧化铅电极在声电体系中有良好的催化作用, 具有良好的应用前景.

(2) 通过 GC-MS, IC 等分析手段, 检测到了大量中间产物, 包括苯醌, 苯甲酸、乙酸、顺丁烯二酸, 乙二酸、甲酸等, 且矿化明显, 实现了污染物的完全降解, 说明声电氧化是一种环境友好型的高效处理技术.

参考文献:

- [1] 童晓庆. 铁炭微电解-厌氧工艺处理扑热息痛生产废水实验研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2007. 14-20.
- [2] Moyers B, Wu J S. Removal of organic precursors by permanganate oxidation and alum coagulation [J]. Water Research, 1985, **19**(3): 309-314.
- [3] Xu G L, Guan B H. A preliminary research on acetaminophen wastewater treatment[J]. Technology of Water Treatment, 1999, **25**(3): 178-182.
- [4] Ince N H, Tezcanli G, Belen R K, et al. Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, **29**(3): 167-176.
- [5] Ma Q, Zhuan L Y, Ni Y M. Study on the ultrasound-assisted electro-catalytic oxidation of benzoic acid in water[J]. Chemical Research and Application, 2007, **19**(2): 191-194.
- [6] Parag R G, Pandit A B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods [J]. Advances in Environmental Research, 2004, **8**(3-4): 553-597.
- [7] 王晓森, 胡锋平, 罗健文, 等. 电催化氧化技术中高效催化电极的研究进展[J]. 中原工学院学报, 2009, **20**(1): 15-18.
- [8] Piya-Areethan P, Shenchunthichai K, Hunsom M. Application of electrooxidation process for treating concentrated wastewater from distillery industry with a voluminous electrode [J]. Water Research, 2006, **40**(15): 2857-2864.
- [9] Li X Y, Cuib Y H, Feng Y J, et al. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes[J]. Water Research, 2005, **39**(10): 1972-1981.
- [10] Schümann U, Gründler P. Electrochemical degradation of organic substances at PbO_2 anodes: monitoring by continuous CO_2 measurements[J]. Water Research, 1998, **32**(9): 2835-2842.
- [11] Zhou M H, He J J. Degradation of cationic red X-GRL by electrochemical oxidation on modified PbO_2 electrode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **53**(4): 1902-1910.
- [12] Zhou M H, Dai Q Z, Lei L C, et al. Long life modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: electrochemical characteristics and degradation mechanism [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(1): 363-370.
- [13] 周明华, 戴启洲, 雷乐成, 等. 新型二氧化铅阳极电催化降解有机污染物的特性研究[J]. 物理化学学报, 2004, **20**(8): 871-876.
- [14] 张小兴. 对硝基苯酚的电化学氧化降解过程研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2009. 22-32.
- [15] Comminellis C, Pulgarin C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, **21**(8): 703-708.
- [16] 冯玉杰, 崔玉虹, 孙丽欣, 等. 电化学废水处理技术及高效电催化电极的研究与进展[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, **36**(4): 450-455.
- [17] 冯玉杰, 崔玉虹, 王建军. Dy 改性 SnO_2/Sb 电催化电极的制

- 备及表征[J]. 无机化学学报, 2005, 21(6): 836-841.
- [18] 陆永生, 沈虹, 华彬. 含单环芳香烃废水的超声降解实验研究[J]. 上海环境科学, 1999, 18(11): 494-496.
- [19] 王村. 电化学氧化与纳滤法耦合处理染料废水[D]. 天津: 天津大学, 2009. 34-36.
- [20] Hardcastle J L, Ball J C, Hong Q, *et al.* Sonoelectrochemical and sonochemical effects of cavitation: correlation with interfacial cavitation induced by 20 kHz ultrasound [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2000, 7(1): 7-14.
- [21] Pollet B, Lorimer J P, Phull S S, *et al.* Sonoelectrochemical recovery of silver from photographic processing solutions [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2000, 7(2): 69-76.
- [22] Katsuyoshi K, Chiba A, Minami N. Effects of ultrasound on both electrolytic and electroless nickel depositions [J]. *Ultrasonics*, 2000, 38(1-8): 676-681.
- [23] 李小明, 王敏, 矫志奎, 等. 电解氧化处理垃圾渗滤液研究[J]. 中国给水排水, 2001, 17(8): 14-17.
- [24] 胡晨燕, 李光明, 夏凤毅, 等. 电解法深度处理生活垃圾焚烧厂渗滤液研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(15): 95-99.
- [25] 张辉. 超声电化学处理难降解有机物的工艺和机理研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2009. 46-52.

关于反对个别作者一稿两投行为的联合声明

为保证所发表论文的首创性和学术严谨性,《环境科学》、《中国环境科学》、《环境科学学报》编辑部和《Journal of Environmental Sciences》编辑部特发表如下联合声明。

我们明确反对个别作者的一稿两投或变相一稿两投行为. 自即日起, 我们各刊在接受作者投稿时, 要求论文全体作者就所投稿件作出以下承诺(附在投稿上):

1) 来稿所报道的研究成果均系全体作者的原创性研究成果, 文中报道的研究成果(含图、表中数据的全部或部分)未曾发表亦未曾投其它科技期刊.

2) 在接到所投期刊编辑部关于稿件处理结果之前, 所投稿件的全部或部分内容不再投其它科技期刊.

我们将认真对待作者所作的上述承诺, 并建立信息共享机制, 对违背上述承诺的作者(包括在文中署名的全体作者)采取联合行动.

净化学术环境、促进学术繁荣是学术期刊作者和编者的共同责任. 我们诚恳地希望广大作者能够了解我们的上述立场和做法, 并积极宣传和配合.

《环境科学》编辑部

《中国环境科学》编辑部

《环境科学学报》编辑部

《Journal of Environmental Sciences》编辑部

CONTENTS

Isotopic Composition and Isotope Tracing of Sulfur in Atmospheric Precipitation at the Head Area of the Three Gorges Reservoir, China	WU Qi-xin, HAN Gui-lin (2145)
Characterization and Reconstruction of Aerosol Light Scattering Coefficient at Chengdu During Biomass Burning and Dust Storm Period in Spring	YUE Jian-hua, TAO Jun, LIN Ze-jian, <i>et al.</i> (2151)
Aerosol Optical Thickness of the Atmospheric Aerosol over Taihu Lake and Its Features; Results of In-site Measurements	RAO Jia-wang, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao, <i>et al.</i> (2158)
Seasonal Variations in the Vertical Distribution of Aerosols During Dry Haze Periods in Regions Around Shanghai	XU Ting-ting, QING Yan, GENG Fu-hai, <i>et al.</i> (2165)
Size Distributions and Diurnal Variations in the Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Winter in Urban and Suburban Nanjing, China	ZHANG Hong-liang, FAN Shu-xian, GU Kai-hua, <i>et al.</i> (2172)
Seasonal Distribution of Water-Soluble Inorganic Ions in the Atmospheric Aerosol in Qingdao	LIU Zhen, QI Jian-hua, WANG Lin, <i>et al.</i> (2180)
Pollution Characteristics of Microbial Aerosols Generated from a Municipal Sewage Treatment Plant	QIU Xiong-hui, LI Yan-peng, NIU Tie-jun, <i>et al.</i> (2191)
Estimation of the Effect Derived from Wind Erosion of Soil and Dust Emission in Tianjin Suburbs on the Central District Based on WEPS Model	CHEN Li, HAN Ting-ting, LI Tao, <i>et al.</i> (2197)
Variation of Nutrient Concentrations at the Inshore Coastal Area of Northern Jiangsu Province and the Occurrence of Green Tide Caused by <i>Enteromorpha prolifera</i>	GAO Song, SHI Xiao-yong, WANG Ting (2204)
Analysis on Characteristics of Red Tide in Fujian Coastal Waters During the Last 10 Years	LI Xue-ding (2210)
Review on HSPF Model for Simulation of Hydrology and Water Quality Processes	LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Yan (2217)
Parameter Uncertainty Analysis for Urban Rainfall Runoff Modelling	HUANG Jin-liang, LIN Jie, DU Peng-fei (2224)
Estimation of DOC Concentrations Using CDOM Absorption Coefficients; A Case Study in Taihu Lake	JIANG Guang-jia, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao (2235)
Weight Parameters of Water Quality Impact and Risk Grade Determination of Water Environmental Sensitive Spots in Jiashan	XIE Rong-rong, PANG Yong, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (2244)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality in Different Seasons of Panxi River in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (2251)
Responses of Wetland Water Quality to Influence the Strengthness of Urbanization in Nanjing, China	HAO Jing-feng, LIU Hong-yu, HU He-bing, <i>et al.</i> (2259)
Studies on Relationship of Phytoplankton and Water Environmental Factors in Shahu Lake	QIU Xiao-cong, ZHAO Hong-xue, SUN Xiao-xue (2265)
Influence on the Spatial Distribution of Fish in Taizi River Basin by Environmental Factors at Multiple Scales	DING Sen, ZHANG Yuan, QU Xiao-Dong, <i>et al.</i> (2272)
Comparison and Application of Biological Indices of Macroinvertebrates in River Health Assessment	GENG Shi-wei, QU Xiao-dong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2281)
Spatial and Temporal Distribution of Total Mercury (T-Hg) in Different Water Bodies of Nam Co, Tibetan Plateau	WANG Kang, KANG Shi-chang, GUO Jun-ming, <i>et al.</i> (2288)
Temporal and Spatial Variations of Major Ions in Nam Co Lake Water, Tibetan Plateau	GUO Jun-ming, KANG Shi-chang, ZHANG Qiang-gong, <i>et al.</i> (2295)
Eutrophication Control in Local Area by Physic-ecological Engineering	LI Qiu-hua, XIA Pin-hua, WU Hong, <i>et al.</i> (2303)
Nitrogenous Fluxes and Its Self-Purification Capacity in Lake Taihu	CHEN Xiao-feng, CHUAI Xiao-ming, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2309)
Response of Phosphorus Components in Sediments from Eutrophic Lake to External Sulfate	YUAN Tan, HUA Yu-mei, ZHU Duan-wei, <i>et al.</i> (2315)
Spatial Distribution Character of Phosphorus Fractions in Surface Sediment from Chaohu Lake	WEN Sheng-fang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong (2322)
Long-range Transport Potential of Typical Organic Pollutants in Nanjing	FANG Li-jiang, WU You-fang, DING Zhong-yuan, <i>et al.</i> (2330)
Distribution of Black Carbon in the Surface Sediments of the East China Sea and Their Correlations with Persistent Organic Pollutants	LIN Tian, FANG Yin, CHEN Ying-jun, <i>et al.</i> (2335)
Contamination Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Water from Jialing River in Chongqing	CAI Wen-liang, LUO Gu-yuan, XU Xiao-yi, <i>et al.</i> (2341)
Levels, Distribution and Possible Sources of Polychlorinated Biphenyls in River Sediments from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, MIAO Yi, <i>et al.</i> (2347)
Assessment Model for Heavy Metal Pollution in Sediment Based on Trapezoidal Fuzzy Numbers and Case Study	LI Fei, HUANG Jin-hui, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i> (2352)
Impact of Coastal Exploitation on the Heavy Metal Contents in the Sediment of Bohai Bay	QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (2359)
Spatial Distribution and Contamination Evaluation of Heavy Metals in the Intertidal Surface Sediments of Eastern Chongming	LI Ya-juan, YANG Shi-lun, HOU Li-jun, <i>et al.</i> (2368)
Speciation and Vertical Distribution of Heavy Metals in Sediments of Baiyangdian Lake	LI Bi-cai, HE Lian-sheng, YANG Min, <i>et al.</i> (2376)
AVS Concentrations in Xinan Creek and the Influencing Factors	LIU Xiao-bing, WEN Yan-mao, LI Feng, <i>et al.</i> (2384)
Mechanism of NH ₄ ⁺ -N Removal in Drinking Water Biofilter	LIU Bing, FAN Hui, YU Guo-zhong, <i>et al.</i> (2394)
Characterization and Thermodynamic Properties of Cu(II) Imprinted Chitosan Crosslinked Membrane	ZHANG Yu-hong, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti, <i>et al.</i> (2403)
Studies on the Degradation of Paracetamol in Sono-electrochemical Oxidation	DAI Qi-zhou, MA Wen-jiao, SHEN Hong, <i>et al.</i> (2410)
Study on Treatment of Methylene Blue Wastewater by Fly Ash Adsorption-Fenton and Thermal Regeneration	BAI Yu-jie, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti (2419)
Electricity Generation Performance of Two-Chamber Microbial Full Cell in the Treatment of Simulated Wastewater	ZHANG Yong-juan, LI Yong-feng, LIU Chun-yan, <i>et al.</i> (2427)
Preparation and Characterization of Zn/Cr-LDHs and Their Removal Performances of Reactive Brilliant Orange X-GN	WANG Xiao-rong, WU Ping-xiao (2432)
Transport Processes of Low-level Radioactive Liquid Effluent of Nuclear Power Station in Closed Water Body	WU Guo-zheng, XU Zong-xue (2438)
Analysis of Carbon Balance and Study on Mechanism in Anoxic-Oxic-Settling-Anaerobic Sludge Reduction Process	ZHAI Xiao-min, GAO Xu, ZHANG Man-man, <i>et al.</i> (2444)
Effect of Mixed Carbon Sources in the Granulation Process of EBPR System	JIANG Tao, SUN Pei-de, XU Shao-juan (2451)
Biocatalyst of Redox Mediators on the Denitrification by <i>Paracoccus versutus</i> Strain GW1	LI Hai-bo, LIAN Jing, GUO Yan-kai, <i>et al.</i> (2458)
Isolation of a High Hydrogen-producing Mutant TB34 Generated by Transposon Insertion and Analysis of Hydrogen Production	LIU Hong-yan, WANG Guang-ce, SHI Liu-yang, <i>et al.</i> (2464)
Condition Optimization for Degradation of Chlorophenols Using Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	QIN Ren-bing, ZHU Xian-feng, WU Ke, <i>et al.</i> (2470)
Characterization of CH ₄ , N ₂ O Emission and Selection of Rice Cultivars in Double Cropping Rice Fields	FU Zhi-qiang, ZHU Hua-wu, CHEN Can, <i>et al.</i> (2475)
Short-term Effects of Exogenous Nitrogen on CH ₄ and N ₂ O Effluxes from <i>Cyperus malaccensis</i> Marsh in the Min River Estuary	MOU Xiao-jie, LIU Xing-tu, TONG Chuan, <i>et al.</i> (2482)
Temporal-spatial Variations of Total Nitrogen in the Degraded Grassland of Three-River Headwaters Region in Qinghai Province	PENG Jing-tao, LI Guo-sheng, FU Wa-li, <i>et al.</i> (2490)
Temporal Variations of Clay Content in Eroded Sediment Under Different Rainfall Condition	WU Feng-zhi, SHI Zhi-hua, FANG Nu-fang, <i>et al.</i> (2497)
Effects of Soil Properties on the Stabilization Process of Cadmium in Cd Alone and Cd-Pb Contaminated Soils	WU Man, XU Ming-gang, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i> (2503)
<i>In-situ</i> Remediation of Polychlorinated Biphenyls Polluted Soil by Ecological Controlling Measures; A Field Trial	PAN Cheng, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2510)
Characterization Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Uptake by Roots of Different Crops	LIANG Xiao, ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang (2516)
Characteristics and Mechanism of Sodium Removal by the Synergistic Action of Flue Gas and Waste Solid	YI Yuan-rong, HAN Min-fang (2522)
Decomposition Model of Energy-Related Carbon Emissions in Tertiary Industry for China	LU Yuan-qing, SHI Jun (2528)

《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7月15日 33卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 7 Jul. 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@ 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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行