

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第10期

Vol.33 No.10

**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

|                                                                 |                                               |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 淀山湖百年营养演化历史及营养物基准的建立 .....                                      | 李小平, 陈小华, 董旭辉, 董志, 孙敦平 (3301)                 |
| 矿化度作为蒙新高原湖泊营养物基准影响指标的可行性 .....                                  | 席北斗, 张亚丽, 许秋瑾 (3308)                          |
| 小波分析在湖泊常见浮游藻类荧光识别测定中的应用 .....                                   | 张翠, 苏荣国, 宋志杰, 张珊珊, 王修林 (3314)                 |
| 湖面亮温对巢湖水华影响的遥感监测分析 .....                                        | 张红, 黄勇, 李堃 (3323)                             |
| 基于地下水暴露途径的健康风险评价及修复案例研究 .....                                   | 姜林, 钟茂生, 贾晓洋, 夏天翔, 姚珏君, 樊艳玲, 张丽娜, 唐振强 (3329)  |
| 基于多生物标志物污染指数法的北部湾潮间带污染程度评价 .....                                | 杜秀萍, 孟范平, 王志峰, 李祥蕾, 杨菲菲, 程凤莲, 杨跃志, 李正炎 (3336) |
| 东海无机氮排海通量年际变化估算 .....                                           | 吴家林, 方倩, 石晓勇, 李克强, 张传松, 王修林 (3344)            |
| 海洋酸化对大型海藻生长以及磷酸盐、硝酸盐吸收利用的影响 .....                               | 于娟, 张瑜, 杨桂朋, 田延旺 (3352)                       |
| 北黄海表层沉积物中颗粒态磷的形态分布 .....                                        | 孟佳, 姚庆祯, 陈洪涛, 于志刚 (3361)                      |
| 湖泊疏浚对沉积物再悬浮及磷迁移影响的模拟研究 .....                                    | 余居华, 钟继承, 张银龙, 范成新, 何伟, 张雷, 唐阵武 (3368)        |
| 降雨条件下岩溶泉水中悬浮颗粒物的运移特征及来源分析 .....                                 | 杨平恒, 刘子琦, 贺秋芳 (3376)                          |
| 三峡水库试验性蓄水前后大宁河富营养化状态比较 .....                                    | 张佳磊, 郑丙辉, 刘录三, 王丽婧, 吴光应 (3382)                |
| 三峡库区不同土地利用类型氮磷流失特征及其对环境因子的响应 .....                              | 曾立雄, 黄志霖, 肖文发, 田耀武 (3390)                     |
| 山地城市地表径流源区水质特征监测研究 .....                                        | 李立青, 单保庆, 赵建伟, 郭树刚, 高勇 (3397)                 |
| 唐山开滦煤矿区土壤及地表水中 Se 元素赋存状态及其生态效应研究 .....                          | 张秀芝, 马忠社, 王荫楠, 王志军, 谢伟民 (3404)                |
| 西藏地表水中砷的分布 .....                                                | 王明国, 李社红, 王慧, 肖唐付, 郑宝山 (3411)                 |
| 锡林河流域地表水痕量元素的时空分布 .....                                         | 薛丽洋, 吴锦奎, 张明泉, 丁永建, 叶柏生 (3417)                |
| 天津滨海地区表层沉积物中持久性有机污染物的含量特征与生态风险 .....                            | 卢晓霞, 张姝, 陈超琪, 侯珍, 杨君君 (3426)                  |
| 松花江流域河流沉积物中多氯联苯的分布、来源及风险评价 .....                                | 聂海峰, 赵传冬, 刘应汉, 彭敏, 李括, 杨柯, 刘飞 (3434)          |
| 长江口近岸表层沉积物中基质结合态磷化氢的分布特征 .....                                  | 李涛, 侯立军, 刘敏, 赵迪, 尹国宇, 郑艳玲, 赵慧 (3443)          |
| 烟台四十里湾柱状沉积物氮形态地球化学特征 .....                                      | 杨玉玮, 高学鲁, 李培苗 (3449)                          |
| 黄河口湿地土壤中正构烷烃分子指标及物源指示意义 .....                                   | 姚鹏, 尹红珍, 姚庆祯, 陈洪涛, 刘月良 (3457)                 |
| 含藻水中壬基酚的光降解转化研究 .....                                           | 彭章娥, 冯劲梅, 何淑英, 吴峰 (3466)                      |
| 硝酸铁-过硫酸盐改性 GAC 催化 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 氧化橙黄 IV .....   | 张瑛洁, 徐淑芬, 廖霞, 曹天静, 杨榕, 李大鹏 (3473)             |
| Pd/CMK-3 的合成、表征及对甲酸的电催化氧化性能研究 .....                             | 还中科, 宗恩敏, 魏丹, 万海勤, 郑寿荣, 许昭怡 (3479)            |
| 曝气稳定塘处理农村生活污水曝气控制条件研究 .....                                     | 李怀正, 姚淑君, 徐祖信, 陈卫兵 (3484)                     |
| 以亲水改性聚氨酯为多孔载体的生物膜移动床反应器处理污水中试研究 .....                           | 王玉晓, 孔秀琴, 冯权, 卢海涛, 王德源, 唐黎明, 邢新会 (3489)       |
| 光催化降解渗滤液 DOM 不同组分的相对分子量变化特征 .....                               | 贾陈忠, 王焰新, 张彩香 (3495)                          |
| 短程硝化-反硝化生物滤池脱氮机制研究 .....                                        | 孙迎雪, 徐栋, 田媛, 李燕飞 (3501)                       |
| CANON 反应器运行稳定性及温度冲击的影响 .....                                    | 付昆明, 张杰, 曹相生, 李冬, 孟雪征 (3507)                  |
| MUCT 工艺全程硝化和短程硝化模式下反硝化除磷研究 .....                                | 曾薇, 王向东, 张立东, 李博晓, 彭永臻 (3513)                 |
| 活性污泥胞外聚合物 (EPS) 的分层组分及其理化性质的变化特征研究 .....                        | 袁冬琴, 王毅力 (3522)                               |
| 有机负荷条件对间歇式气提内循环反应器中好氧颗粒污泥形成的影响 .....                            | 刘孟媛, 周丹丹, 高琳琳, 马德方, 张予萌, 李克宇 (3529)           |
| 厌氧污泥降解蔡动力学与生物多样性研究 .....                                        | 曹新垲, 杨琦, 郝春博 (3535)                           |
| 雌二醇在土壤/沉积物中的吸附特征及猪粪 DOM 对吸附的影响 .....                            | 张丰松, 李艳霞, 黄泽春, 杨明 (3542)                      |
| 近海沉积物对粪固醇的等温吸附和热力学研究 .....                                      | 张晓蕾, 薛文平, 徐恒振, 马新东 (3547)                     |
| 甲苯在北京褐潮土中的运移分布及其 STOMP 模拟研究 .....                               | 韩春媚, 冉娟, 张慧, 李发生, 李雁, 谷庆宝 (3554)              |
| 聚丙烯酸钠为结合相的梯度扩散薄膜技术预测甘蔗田土壤中镉的生物有效性 .....                         | 王芳丽, 宋宁宁, 赵玉杰, 张长波, 沈跃, 刘仲齐 (3562)            |
| 土壤改良剂及其组合原位钝化果园土壤中的 Pb、Cd .....                                 | 汤民, 张进忠, 张丹, 陈舜, 张训, 刘万平, 余建 (3569)           |
| 基于不同通车时间的路旁土壤重金属健康风险:以连霍高速郑州—商丘段为例 .....                        | 谷蕾, 全致琦, 宋博, 马建华 (3577)                       |
| 生活污水污泥制备的生物质炭对红壤酸度的改良效果及其环境风险 .....                             | 卢再亮, 李九玉, 姜军, 徐仁扣 (3585)                      |
| 沉积物中多环芳烃对反硝化功能基因垂直分布的影响 .....                                   | 吴艳阳, 黄珊, 叶嘉欣, 张恒军, 张仁铎 (3592)                 |
| 阴离子黏土(层状双氢氧化物)对鲢鱼精 DNA 在重金属作用下的保护作用研究 .....                     | 唐旖旎, 吴平霄, 朱能武 (3598)                          |
| 预处理后生物成因施氏矿物的矿物学特征及对 As(III) 吸附的影响 .....                        | 梁剑茹, 李浙英, 刘奋武, 周立祥 (3606)                     |
| 铜绿假单胞菌 ZGKD2 的重金属耐性机制研究 .....                                   | 张玉秀, 王姣, 柴团耀, 张倩, 刘金光, 李霞, 白志强, 苏增健 (3613)    |
| 1 株 1,2-二氯乙烷降解菌的分离及降解特性研究 .....                                 | 王小春, 陈东之, 金小君, 陈建孟 (3620)                     |
| PCBs 降解菌的筛选及其降解特性研究 .....                                       | 史舜燕, 冯流, 龚吉 (3627)                            |
| 青草沙水库蓄水期间细菌群落结构变化的初步研究 .....                                    | 彭青, 谢冰, 袁琦, 黄智婷, 崔璐璐, 王文婷 (3634)              |
| 华北平原玉米-小麦轮作农田 N <sub>2</sub> O 交换通量的研究 .....                    | 裴淑玮, 张圆圆, 刘俊锋, 伦小秀, 牟玉静 (3641)                |
| 影响南京地区的两次典型空气污染过程分析 .....                                       | 王飞, 朱彬, 康汉清, 高晋徽, 王瑛, 江琪 (3647)               |
| 济南市夏季环境空气 VOCs 污染特征研究 .....                                     | 刘泽常, 张帆, 侯鲁健, 刘玉堂, 吕波 (3656)                  |
| 活性炭分解臭氧机制研究 .....                                               | 刘海龙, 张智辉, 张忠明, 焦媛媛, 王瑞军 (3662)                |
| 大气 O <sub>3</sub> 浓度升高对 2 种基因型矮菜豆丛枝菌根 (AM) 结构及球囊霉素蛋白产生的影响 ..... | 王鹏腾, 刁晓君, 王曙光 (3667)                          |
| 铝胁迫下外源钙对外生菌根真菌抗氧化保护酶活性的影响 .....                                 | 王明霞, 黄建国, 袁玲, 周志峰 (3675)                      |
| 锌冶炼不同群落生境蟋蟀汞污染 .....                                            | 郑冬梅, 李昕馨, 罗庆 (3680)                           |
| 《环境科学》征订启事 (3313) 《环境科学》征稿简则 (3322) 信息 (3328, 3512, 3561, 3640) |                                               |

## 含藻水中壬基酚的光降解转化研究

彭章娥<sup>1</sup>, 冯劲梅<sup>1</sup>, 何淑英<sup>2</sup>, 吴峰<sup>3</sup>

(1. 上海应用技术学院城市建设与安全工程学院, 上海 201418; 2. 上海市节能减排中心有限公司, 上海 200003; 3. 武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430079)

**摘要:** 选取壬基酚 (nonylphenol, NP) 作为研究对象, 研究了水中 2 种常见淡水藻 (小球藻和鱼腥藻) 对壬基酚的光降解促进作用, 并对藻引发水中壬基酚的光降解途径进行了分析; 同时也研究了天然水中普遍存在的物质成分 (腐殖酸和铁离子) 与藻协同引发壬基酚的光降解及其影响机制. 结果表明, 含淡水藻的水溶液经过光照后能引发其中壬基酚的光降解; 藻、腐殖酸和铁离子的水溶液经过光照后, 对壬基酚光降解的增强促进作用更大, 在含藻、腐殖酸和铁离子的水溶液中, 4 h 光照后壬基酚的降解率可达 58%. 根据此结果推测藻/腐殖酸和铁离子体系光照后能产生更多的活性物质, 从而促进水中有机污染物的光降解.

**关键词:** 壬基酚; 光照; 藻; 铁离子; 降解

中图分类号: X131; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)10-3466-07

## Study on the Degradation and Transformation of Nonylphenol in Water Containing Algae

PENG Zhang-e<sup>1</sup>, FENG Jin-mei<sup>1</sup>, HE Shu-ying<sup>2</sup>, WU Feng<sup>3</sup>

(1. College of Urban Construction and Safety Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China; 2. Shanghai Center for Energy-saving and Emission Reduction, Shanghai 200003, China; 3. School of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** The photodegradation of nonylphenol induced by two common freshwater algae was investigated. The mechanism of nonylphenol photodegradation induced by algae was analyzed. The synergistic induction of nonylphenol degradation by algae and substances in water such as humic acid and ferric ions was also investigated. Results showed that the algae could induce the photodegradation of nonylphenol. The degradation of nonylphenol in water in the presence of algae, humic acid and ferric ions was obvious and the efficiency of degradation could reach 58% after 4 h illumination. Based on the results, it was speculated that the algae, humic acid and ferric ions system could produce more active oxygen after illumination, which could promote the photodegradation of the organic contaminants in water.

**Key words:** nonylphenol; illumination; algae; ferric ions; degradation

随着表面活性剂的广泛应用, 表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚通过不同途径排入水体, 经过污水处理厂的生物化学过程后可转化为壬基酚和辛基酚<sup>[1, 2]</sup>. 研究表明, 壬基酚聚氧乙烯醚生物降解后的产物比其母体毒性更大<sup>[3]</sup>, 对人类和其他生物具有内分泌干扰活性和毒性<sup>[4, 5]</sup>, 且此类物质在环境中降解缓慢, 其累积后可达到显示毒性效应的浓度, 因此, 研究此类物质在环境中的降解与归趋对于人类健康与环境安全具有重要意义.

在天然水中普遍存在着各种生物或非生物的物质成分, 例如藻、腐殖酸、铁离子等, 太阳光可使这些物质发生光化学过程, 从而产生各种活性物质, 这些活性物质可引发水体中有机污染物的光降解. 2003 年 Liu 等<sup>[6, 7]</sup>研究表明在高压汞灯或紫外灯光照条件下, 藻可引发水中持久性有机物的光降解. 2004 年葛利云等<sup>[8]</sup>研究表明在高压汞灯光照下, 普

通小球藻可引发水中苯胺的光降解. Conte 等<sup>[9]</sup>曾研究应用腐殖酸作为一种天然的表面活性剂来修复处理高污染的土壤. Fukushima 等<sup>[10]</sup>研究了水中腐殖酸与金属离子对苯胺污染物降解转化的影响. 吴峰<sup>[11]</sup>的研究表明, 铁-草酸盐配合物体系在光照作用下能产生氢氧自由基并能促进有机污染物的光降解. Cho 等<sup>[12]</sup>研究表明, 铁离子可与非离子型表面活性剂形成复合物, 在可见光照射下可使 CCl<sub>4</sub> 脱氯. Chen 等<sup>[13]</sup>研究表明, 铁-草酸盐配合物可引发农药草甘膦的光降解.

研究表明, 天然水中腐殖酸、金属离子可通过相互作用形成稳定的复合物<sup>[14]</sup>, 在天然环境中金属

收稿日期: 2011-12-21; 修订日期: 2012-02-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20177017); 上海应用技术学院校内基金项目 (YJ2011-12)

作者简介: 彭章娥 (1970 ~), 女, 博士, 主要研究方向为环境改善与污染控制, E-mail: zhepeng@126.com

离子主要以腐殖质的配合物形式存在<sup>[15, 16]</sup>。由于藻同腐殖酸有某些类似的结构特征,因此可以推测,藻与金属离子之间自然也会存在类似的复合作用。藻类、金属离子和腐殖质等可通过相互作用形成复合物,在光照条件下发生一系列的光化学过程,引发水体中有机污染物的光降解<sup>[17]</sup>。由于生物和非生物物质复合物的光作用促进机制的复杂性,到目前为止,对于这些复合物的光促进过程引发的有机污染物的光降解和机制的研究仍不够。本实验主要研究了水中淡水藻类、以及水中藻与铁离子、腐殖质等的复合物(藻/腐殖酸/铁离子)在光的作用下引发壬基酚的降解转化,分别分析了底物的初始浓度、藻的浓度、溶液的 pH 值、铁离子及腐殖酸浓度变化等因素的影响作用。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 试剂

壬基酚(nonylphenol, NP)(分析纯,美国 Sigma 公司),乙腈(分析纯,上海凌峰化学试剂公司),甲醇(色谱纯,美国 Fisher 公司),HCl、NaOH(分析纯),FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(分析纯),腐殖酸(humic acid/HA, Aldrich 公司/USA),水生 4 号(HB-4)培养基和 SE 培养基所需试剂。实验所用水为去离子水。以乙腈为助溶剂,配制 200 mg·L<sup>-1</sup>壬基酚(体积分数 70% 乙腈)储备液。腐殖酸储备液为 200 mg·L<sup>-1</sup>(微量碱助溶,0.45 μm 微孔滤膜过滤)。

#### 1.1.2 仪器和反应装置

高效液相色谱仪:岛津 LC-10ATVP 泵、KR100-5C18 色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 5 μm)、Waters 481 紫外检测器(Waters, 美国)、N3000 色谱工作站(浙江大学),TES-1332 数字式照度计(台湾泰仕电子股份有限公司),LD5-2A 离心机(北京医用离心机厂),pH320-S 精密数字酸度计(梅特勒公司),电子天平 AY120(日本岛津),恒温光照培养箱(HGP300 型,中国科学院武汉科学仪器厂),显微镜,金属卤化物灯(250 W, 波长 365 nm, 光强 197 800 lx; 循环冷却水套外光强为 150 000 lx),自制光反应器,自制灯外罩循环冷却水套。

#### 1.1.3 藻的培养与处理

实验中选用 2 种淡水藻:鱼腥藻(*Anabaena cylindrica*, AC)和小球藻(*Chlorella vulgaris*, CV)。其中小球藻的培养基组成成分为:200 mg·L<sup>-1</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 mg·L<sup>-1</sup>[Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O +

CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O], 80 mg·L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 100 mg·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>, 25 mg·L<sup>-1</sup> KCl, 0.150 mL·L<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub>(1%), 2.86 mg·L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 1.81 mg·L<sup>-1</sup> MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0.222 mg·L<sup>-1</sup> ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0.039 mg·L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.079 mg·L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 0.5 mL·L<sup>-1</sup> 土壤浸出液。培养基用 0.1 mol·L<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 调至 pH 7.0 ~ 7.2。

鱼腥藻的培养基组成成分为:250 mg·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>, 75 mg·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 75 mg·L<sup>-1</sup> MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 19 mg·L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 175 mg·L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 25 mg·L<sup>-1</sup> NaCl, 0.662 mg·L<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub>, 2 mg·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>EDTA, 2.86 mg·L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 1.81 mg·L<sup>-1</sup> MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0.222 mg·L<sup>-1</sup> ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0.039 mg·L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.079 mg·L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 4 mg·L<sup>-1</sup> 土壤浸出液。培养基用 0.1 mol·L<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 调至 pH 7.0 ~ 7.2。

在无菌条件下进行接种,放入恒温光照培养箱培养,培养温度 25℃。培养至藻对数生长期及藻浓度较大时(10 ~ 14 d),取出离心(转速 4000 r·min<sup>-1</sup>, 时间 20 min)收集藻体,并用去离子水离心清洗 3 次,在显微镜下用血球计数板计藻细胞个数(个体计数法),该藻备用。

### 1.2 实验方法

含藻或藻、腐殖酸和铁离子水溶液中壬基酚的光降解实验:用清洗后备用的藻和腐殖酸、铁离子与酚类物质的储备液分别配制一定浓度的反应液,用 HCl 和 NaOH 调节到指定的 pH 值定容后,将其转入分布在金属卤化物灯周围的壬基酚光反应器中,开启金属卤化物灯进行光照反应,同时打开灯的冷却水套水系统,使灯水套周围环境温度维持常温。间隔一定时间(0、1、2、3、4、5 h)取样,光照 0 ~ 5 h 的样品都在 5 h 后统一离心(3 500 r·min<sup>-1</sup>, 22 min),取离心后的上清液采用 HPLC 方法分析底物浓度。暗反应同时进行,数据为 3 次实验的平均值,误差低于 5%。

HPLC 的主要测定条件(参数)为:280 nm 波长下检测。检测 NP 的流动相:甲醇/水:93/7(体积比),流速均为 1.0 mL·min<sup>-1</sup>。在此分析条件下,所用去离子水中没有烷基酚类背景物被检出。

## 2 结果与讨论

### 2.1 藻引发水中壬基酚的光降解

#### 2.1.1 光照和藻的存在对壬基酚降解的影响

为考察光照和藻类同时存在对壬基酚降解转化的影响,本实验选择了模拟自然光的人工光源,选取了天然水中常见的小球藻作为媒介物质,在壬基酚的初始浓度为  $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,小球藻的浓度范围为  $0.3 \times 10^9 \sim 6 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$  时研究了壬基酚的降解率,实验结果如图 1 所示。有光照时,藻对壬基酚的降解促进作用明显,随着小球藻浓度的增加,壬基酚的光降解率升高。无光照时,含藻浓度为  $3 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$  的壬基酚水溶液中,壬基酚几乎无降解反应,此结果说明,光照对于壬基酚的降解起主要诱导作用。另外,当无藻时,在光照条件下,壬基酚也几乎没有直接光解,此结果说明,淡水藻在光照后会产生促进壬基酚降解的因子。

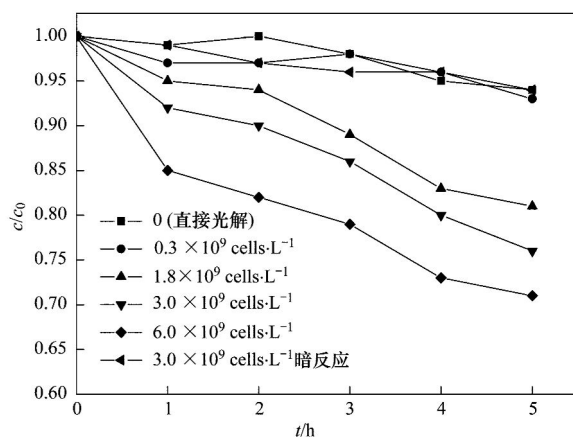


图1 含小球藻水溶液中小球藻(CV)浓度变化对壬基酚的光降解影响

Fig. 1 Effect of the change in CV concentration on the photodegradation of NP

### 2.1.2 鱼腥藻浓度变化的影响

为考察其他淡水藻类在光照时对壬基酚降解转化的影响,本实验选取了另一种水中常见的淡水藻鱼腥藻。当壬基酚的初始浓度为  $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 鱼腥藻的浓度为  $1 \times 10^9 \sim 6 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 鱼腥藻对壬基酚光降解的影响如图 2 所示。有光照时, 鱼腥藻对壬基酚的降解促进作用也很明显。随着鱼腥藻浓度的增加, 壬基酚的光降解率升高。此结果进一步说明, 水环境中常见的淡水藻类在光照后会产生某种促进壬基酚降解的因子。

### 2.1.3 藻引发水中壬基酚的光降解途径分析

前期研究表明,藻对壬基酚的吸附较大,且吸附在 50 min 左右达到平衡. 因此,光降解实验时,0 ~ 5 h 的光照样品都在 5 h 后同时离心,采用色谱仪分析离心后的上清液中壬基酚的浓度,以扣除吸附量,在

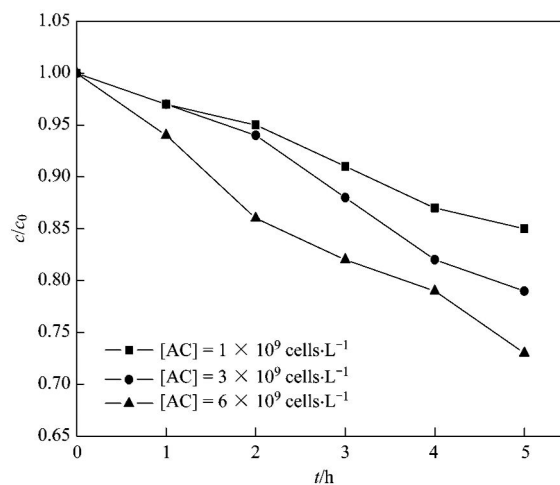
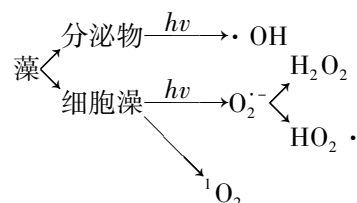


图2 含鱼腥藻水溶液中鱼腥藻(AC)浓度变化  
对壬基酚的光降解影响

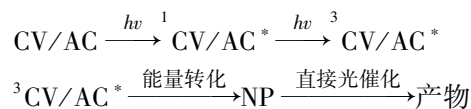
Fig. 2 Effect of the change in AC concentration on the photodegradation of NP

扣除吸附量后的壬基酚降解研究表明,光照后,两种淡水藻对壬基酚的降解有很大的促进作用,进一步分析藻促进壬基酚光降解的原因主要有以下 3 种情况.

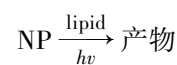
(1) 藻光照后分泌的物质或部分破碎后释放的物质会产生氢氧自由基和其他活性氧物质<sup>[18]</sup>, 从而促进壬基酚的光降解, 其产生途径分析如下:



(2)藻光照后吸收的光能量转给藻表面的壬基酚,促进壬基酚直接光降解:



(3)光照会促使部分藻类细胞壁破碎,破碎细胞中会有脂类物质释放到水中,这些脂类物质也可能引发壬基酚的光降解:

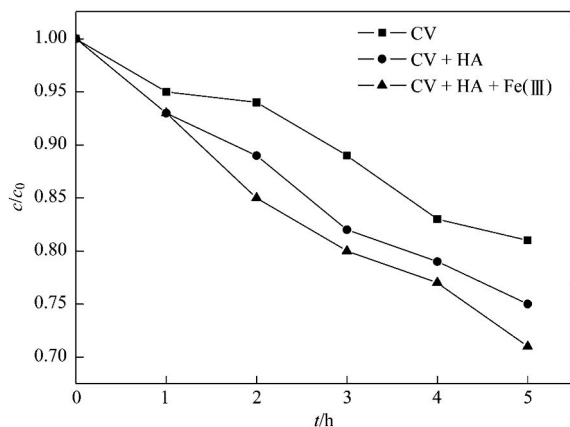


## 2.2 藻/腐殖酸/铁离子引发壬基酚的光降解

### 2.2.1 一元、二元、三元体系中壬基酚的光降解对照

由于藻、腐殖酸和铁离子都为天然水环境中普遍存在的物质成分,为考察藻与其它非生物物质协

同作用的影响,本实验比较了只含藻(一元)、含藻和腐殖酸(二元)以及含藻、腐殖酸和铁离子(三元)的体系中壬基酚的光降解情况,分别配制了不同组分的反应液进行光照实验.当pH值为6.5时,在含小球藻的一元、二元、三元体系中,壬基酚的光降解对照结果如图3所示.实验结果显示,在含藻、腐殖酸和铁离子的三元体系中壬基酚的降解效果最明显,腐殖酸和铁离子的加入对壬基酚的光降解有明显的强化促进作用.



$[\text{NP}]_0 = 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{CV}]_0 = 2 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

$[\text{HA}]_0 = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}]_0 = 20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6.5 \pm 0.1$

图3 一元、二元、三元体系中NP降解对照

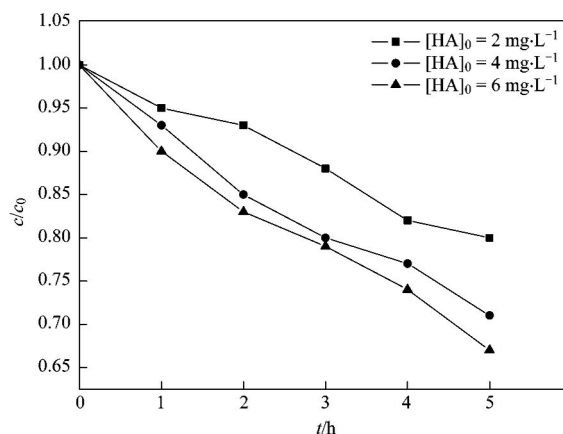
Fig. 3 Comparison of NP degradation in water with algae or algae/humic acid or algae/humic acid/ferric ions

## 2.2.2 腐殖酸浓度变化对壬基酚光降解的影响

为考察腐殖酸对壬基酚降解的影响程度,本实验研究了腐殖酸浓度变化对壬基酚的降解的影响.在含小球藻、腐殖酸和铁离子的水溶液中,当小球藻浓度为  $2 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$ ,壬基酚初始浓度为  $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,腐殖酸浓度在  $2 \sim 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  范围变化时,壬基酚的光降解率如图4所示.随着腐殖酸的浓度增加,壬基酚的光降解率上升.在腐殖酸浓度为  $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,NP的降解率可达33%.本实验中也同时研究了三元体系中,当藻为鱼腥藻且其浓度为  $2 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$  时NP的光降解,研究结果表明,三元体系中,鱼腥藻对NP的降解促进与小球藻类似.

## 2.2.3 铁离子对壬基酚光降解的影响

为考察铁离子对壬基酚降解的影响程度,本实验研究了铁离子浓度变化对壬基酚的降解的影响.含小球藻、腐殖酸和铁离子的水溶液中,当小球藻浓度为  $2 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$ ,NP初始浓度为  $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,腐殖酸浓度为  $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,铁离子浓度变化对壬基酚的光降解的影响如图5所示.三元体系

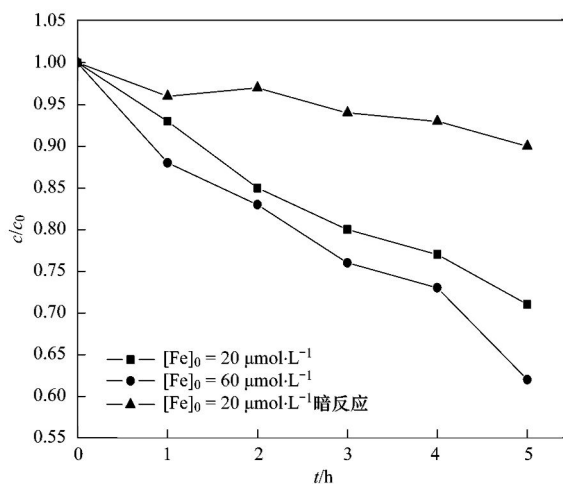


$[\text{NP}]_0 = 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{CV}]_0 = 2 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

$[\text{Fe}]_0 = 20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6.5 \pm 0.1$

图4 腐殖酸的浓度变化对壬基酚的光降解影响

Fig. 4 Effect of the change in humic acid concentration on the photodegradation of NP



$[\text{NP}]_0 = 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{CV}]_0 = 2 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

$[\text{HA}]_0 = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6.5 \pm 0.1$

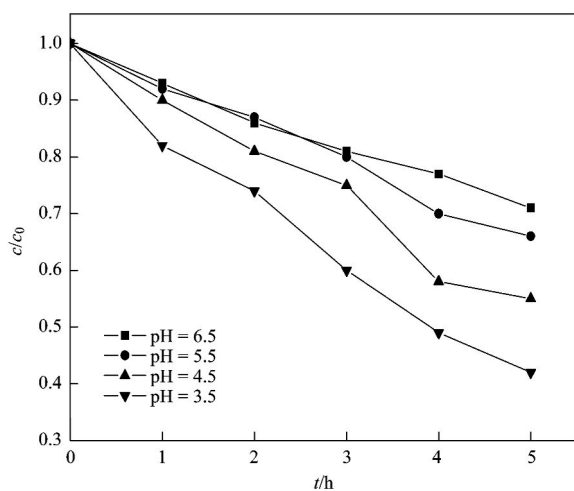
图5 铁离子的浓度变化对壬基酚的光降解影响

Fig. 5 Effect of the change in ferric ions concentration on the photodegradation of NP

中,铁离子浓度增加,壬基酚的降解率升高.

## 2.2.4 水溶液pH值变化对壬基酚光降解的影响

由于水环境中pH值对物质的转化有一定的影响,本实验研究了pH值变化对壬基酚降解效果的影响.在含小球藻、腐殖酸和铁离子的水溶液中,当小球藻浓度为  $2 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$ ,NP初始浓度为  $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,腐殖酸浓度为  $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,铁离子浓度为  $20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,pH值变化对NP的光降解的影响如图6所示.三元体系中,pH值变化对壬基酚的光降解的影响很大,酸性条件有利于壬基酚的光降解,因为在酸性条件时,铁离子的增强促进作用



$[NP]_0 = 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[CV]_0 = 2 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
 $[HA]_0 = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[Fe]_0 = 20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图6 pH变化对壬基酚的光降解影响

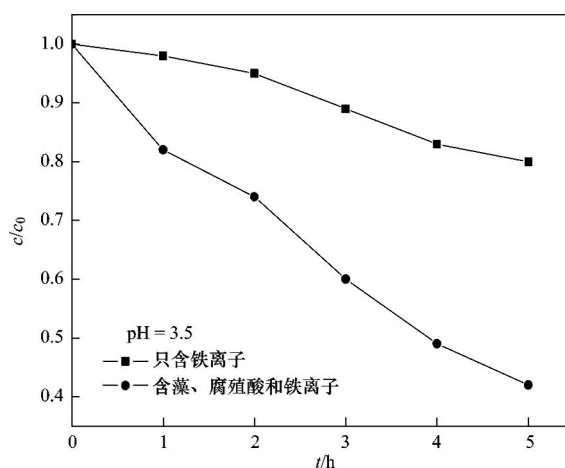
Fig. 6 Effect of pH on the photodegradation of NP

明显.

为进一步考察较低 pH 值时铁离子的影响程度,分别配制了只含铁离子和底物的反应液以及含藻、腐殖酸、铁离子和底物的反应液中壬基酚的降解情况,结果如图 7 所示,在 pH 值为 3.5 时,光照条件下,只含铁离子的水溶液中,壬基酚的光降解也很大,4 h 光照后壬基酚的光解率为 20%. 在含藻、腐殖酸和铁离子的水溶液中,4 h 光照后壬基酚的降解率为 58%,这说明酸性条件下,藻、腐殖酸与铁离子等能形成配合物并产生更多的活性氧,从而促进壬基酚的光降解.

### 3 三元体系促进有机物降解的机制分析

本实验结果表明,含藻水溶液中加入腐殖酸、铁离子,光照后能极大促进壬基酚的降解. 这表明,藻、腐殖酸和铁离子光照后能生成某些活性物质,并且藻、腐殖酸、铁离子能形成复合物,复合物在光照后能产生活性物质,从而促进壬基酚的降解. 研究表明,腐殖质中所含有的 O、N、S 原子的基团具有能提供孤对电子的能力,因此能够与金属元素离子形成配合物、螯合物等. Piana 等<sup>[19]</sup>采用荧光发射光谱法和同步扫描光谱法研究了金属离子与腐殖质的相互作用与表征,这些研究结果表明,金属离子与腐殖质可通过相互作用形成二元复合物. 腐殖质微粒吸附污染物的机制是:螯合、络合和离子交换吸附等. 复合作用可抑制金属以碳酸盐、磁化物、氢氧化物形式的沉淀产生.



$[NP]_0 = 6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[CV]_0 = 2 \times 10^9 \text{ cells} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

$[HA]_0 = 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[Fe]_0 = 20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3.5 \pm 0.1$

图7 NP在只含铁离子的水溶液中和在含小球藻/腐殖酸/铁离子的水溶液中的光降解对照

Fig. 7 Comparison of NP degradation in water with only ferric ions or in water with algae/humic acid/ferric ions

藻类与金属离子间也存在相互作用,其中的主要作用是络合与离子交换,特别是多糖中的藻酸盐与硫酸盐多糖具有显著的离子交换能力<sup>[20]</sup>. Crist 等<sup>[21, 22]</sup>认为藻表面的羧基、硫酸盐组等是金属离子交换的位点,与溶液的 pH 值有关. 藻表面包含大量多糖和蛋白质,这其中就含有阴离子的羧基、硫酸盐和磷酸盐等<sup>[23]</sup>,这些成分可以生物吸附水溶液中的金属离子. 藻也能以某种形式与腐殖酸结合, Pempkowiak 等<sup>[24]</sup>研究表明,从海水中分离出来的腐殖物质和藻、镉同时存在的时候,腐殖物质可吸附到藻的表面,从而降低了藻对镉的吸附. Gueguen 等<sup>[25]</sup>研究表明,当藻、腐殖酸同时存在时,金属离子更易与腐殖酸形成配合物. 因此,溶液中金属离子能与藻或腐殖酸形成配合物,在光照条件下能产生更多的活性氧,从而促进有机物的降解,活性物质的促进机制分析如下.

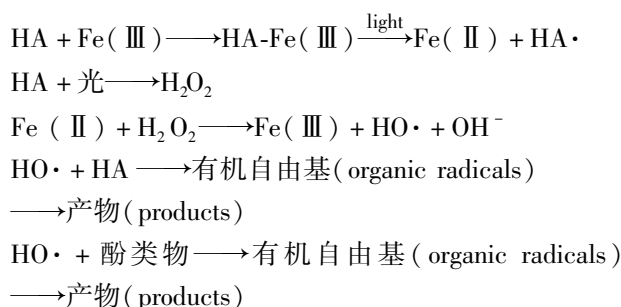
#### 3.1 各成分各自产生氢氧自由基的作用

藻液光照后自身能产生氢氧自由基. 含可溶性有机质的水溶液在光的作用下可生成水合电子<sup>[26]</sup>, 生成的水合电子能迅速地与氧反应生成  $\text{O}_2^{\cdot-}$ .  $\text{O}_2^{\cdot-}$  可以自发或通过超氧化物歧化酶(SOD)很快歧化为  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 在铁离子存在条件下,其可通过氧化还原反应产生氢氧自由基. Vaughan 等<sup>[27]</sup>研究证实天然水在有氧或无氧条件下都能产生氢氧自由基,认为氢氧自由基主要来自于腐殖物质. 因此在藻/腐殖酸/铁离子共同存在时,体系的自由基产生途径和产生量增加,因此对酚类物质的光降解促进作用增强.

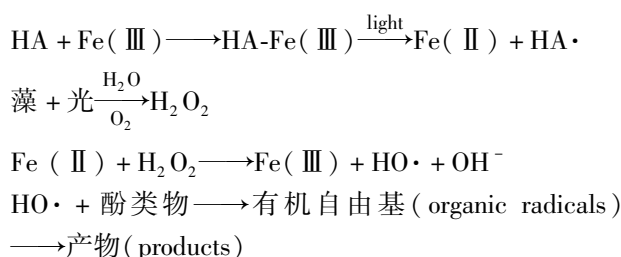
### 3.2 各成分的复合物产生氢氧自由基

Zuo 等<sup>[28]</sup>研究认为 Fe(Ⅲ)-草酸盐配合物是大气水相中的普通成分,它们吸收 UV-可见区的光能后光解生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,进而生成·OH。因此可以推测,在含藻/腐殖酸/铁离子的水溶液中,藻、铁离子和腐殖酸等可通过相互作用形成复合物,在光照条件下通过一系列转化生成氢氧自由基<sup>[14]</sup>,氢氧自由基的生成途径增多,从而对酚类物质的光降解促进作用增强,其途径分析如下。

#### ①铁离子和腐殖酸:



#### ②藻/腐殖酸/铁离子:



## 4 结论

(1)研究表明,在金属卤化物灯的光照下,含藻(鱼腥藻 *A. cylindrica* 和小球藻 *C. vulgaris*)水溶液光照后能促进壬基酚的光降解,并且随着水溶液中藻浓度增大,壬基酚的光降解效率也增大。本实验对比了含藻水溶液中壬基酚的光反应和暗反应,结果表明,光照对于壬基酚的降解起主要诱导作用。

(2)研究了水中常见成分藻、铁离子及腐殖酸共同组成的三元水体系中壬基酚的光降解,对比研究了含藻的一元与二元、三元体系中烷基酚类物质的降解,结果显示,含藻、腐殖酸和铁离子的三元体系对酚类物质的降解促进效果更好。含藻、腐殖酸和铁离子的三元体系中,当腐殖酸浓度上升时,壬基酚的光降解增强,铁离子与腐殖酸、藻能协同促进壬基酚的光降解。在中性条件下,铁离子通过与藻(或腐殖酸)形成配合物在光照下能促进壬基酚底物的光降解;在酸性条件下,铁离子对壬基酚的光降解促进作用更明显,这是因为在 pH 在 2~5 范围

内,Fe(Ⅲ)-OH 复合物在光催化作用下会产生氢氧自由基,从而促进有机物降解转化。

### 参考文献:

- [1] Soares A, Guieysse B, Jefferson B, *et al.* Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters[J]. *Environment International*, 2008, **34**(7): 1033-1049.
- [2] Vega Morales T, Torres Padrón M E, Sosa Ferrera Z, *et al.* Determination of alkylphenol ethoxylates and their degradation products in liquid and solid samples[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2009, **28**(10): 1186-1200.
- [3] Jurado E, Fernández-Serrano M, Núñez-Olea J, *et al.* Aerobic biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate and toxicity of the biodegradation metabolites[J]. *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, 2009, **83**(3): 307-312.
- [4] Isidori M, Lavorgna M, Nardelli A, *et al.* Toxicity on crustaceans and endocrine disrupting activity on *saccharomyces cerevisiae* of eight alkylphenols[J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(1): 135-143.
- [5] Hernández-Rodríguez G, Zumbado M, Luzardo O P, *et al.* Multigenerational study of the hepatic effects exerted by the consumption of nonylphenol and 4-octylphenol-contaminated drinking water in Sprague-Dawley rats[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2007, **23**(1): 73-81.
- [6] Liu X L, Wu F, Deng N S. Photodegradation of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in aqueous solution exposed to a high-pressure mercury lamp (250W)[J]. *Environmental Pollution*, 2003, **126**(3): 393-398.
- [7] Liu X L, Liu B, Wu F, *et al.* Photodegradation of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in aqueous solution with *anabaena* cylindrical under UV light[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2003, **12**(7): 690-694.
- [8] 葛利云, 邓欢欢, 吴峰, 等. 普通小球藻引发水中苯胺光降解的研究[J]. *环境化学*, 2004, **23**(2): 178-181.
- [9] Conte P, Agretto A, Spaccini R, *et al.* Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2005, **135**(3): 515-522.
- [10] Fukushima M, Tatsumi K, Morimoto K. The fate of aniline after a photo-fenton reaction in an aqueous system containing iron(Ⅲ), humic acid, and hydrogen peroxide[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**(10): 2006-2013.
- [11] 吴峰. 环境内分泌干扰物在铁-草酸盐配合物体系中的光降解研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2003.
- [12] Cho Y, Park H, Choi W. Novel complexation between ferric ions and nonionic surfactants(Brij) and its visible light activity for CCl<sub>4</sub> degradation in aqueous micellar solutions[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **165**(1-3): 43-50.
- [13] Chen Y, Wu F, Lin Y, *et al.* Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **148**(1-2): 360-365.
- [14] 于春艳, 赵慧敏, 陈硕, 等. 水体中腐殖酸与 Fe(Ⅲ)的络合

- 物对 2, 4-D 光降解的作用[J]. 环境科学, 2010, **31**(2): 379-384.
- [15] Siripinyanond A, Worapanyanond S, Shiowatana J. Field-flow fractionation-inductively coupled plasma mass spectrometry: an alternative approach to investigate metal-humic substances interaction[J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(9): 3295-3301.
- [16] Guardado I, Urrutia O, García-mina J M. Size distribution, complexing capacity, and stability of phosphate-metal-humic complexes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, **55**(2): 408-413.
- [17] Peng Z, Wu F, Deng N S. Photodegradation of bisphenol A in simulated lake water containing algae, humic acid and ferric Ions [J]. Environmental Pollution, 2006, **144**(3): 840-846.
- [18] Rontani J F, Cuny P, Aubert C. Rates and mechanism of light-dependent degradation of sterols in senescent cells of phytoplankton[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, **111**(1-3): 139-144.
- [19] Piana M J, Zahir K O. Investigation of metal ions binding of humic substances using fluorescence emission and synchronous-scan spectroscopy [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B Pesticides, 2000, **35**(1): 87-102.
- [20] Kuyucak N, Volesky B. The mechanism of cobalt biosorption [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1989, **33**(7): 823-831.
- [21] Crist R H, Oberholser K, McGarrity J, *et al.* Interaction of metals and protons with algae. 3. Marine algae, with emphasis on lead and aluminum[J]. Environmental Science and Technology, 1992, **26**(3): 496-502.
- [22] Crist R H, Martin J R, Crist D R. Interaction of metal ions with acid sites of biosorbents peat moss and *vaucheria* and model substances alginic and humic acids[J]. Environmental Science and Technology, 1999, **33**(13): 2252-2256.
- [23] Klimmek S, Stan H J, Bunke A W G, *et al.* Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae[J]. Environmental Science and Technology, 2001, **35**(21): 4283-4288.
- [24] Pempkowiak J, Kosakowska A. Accumulation of cadmium by green algae *chlorella vulgaris* in the presence of marine humic substances[J]. Environment International, 1998, **24**(5): 583-588.
- [25] Gueguen C, Koukal B, Dominik J, *et al.* Competition between alga (*pseudokirchneriella subcapitata*), humic substances and EDTA for Cd and Zn control in the algal assay procedure (AAP) medium[J]. Chemosphere, 2003, **53**(8): 927-934.
- [26] Zepp R G, Braun A M, Hoigne J, *et al.* Photoproduction of hydrated electrons from natural organic solutes in aquatic environments [J]. Environmental Science and Technology, 1987, **21**(5): 485-490.
- [27] Vaughan P P, Blough N V. Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters [J]. Environmental Science and Technology, 1998, **32**(19): 2947-2953.
- [28] Zuo Y G, Hoigne J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of Iron ( III )-oxalato complexes [J]. Environmental Science and Technology, 1992, **26**(5): 1014-1022.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                                         |                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Nutrient Dynamics over the Past 100 Years and Its Restoration Baseline in Dianshan Lake .....                                                                                                                           | LI Xiao-ping, CHEN Xiao-hua, DONG Xu-hui, <i>et al.</i> (3301)     |
| Possibility of Total Dissolved Solid as one of Nutrient Baselines in Inner Mongolia-Xinjiang Plateau .....                                                                                                              | XI Bei-dou, ZHANG Ya-li, XU Qiu-jin (3308)                         |
| Fluorescence Discrimination Technique for Phytoplankton Based on the Wavelet Analysis .....                                                                                                                             | ZHANG Cui, SU Rong-guo, SONG Zhi-jie, <i>et al.</i> (3314)         |
| Analysis of Algae Bloom and Lake Surface Bright Temperature in Chaohu Lake Based on Remote Sensing Data .....                                                                                                           | ZHANG Hong, HUANG Yong, LI Kun (3323)                              |
| Case Study on Groundwater Health Risk Assessment and Remediation Strategy Based on Exposure Pathway .....                                                                                                               | JIANG Lin, ZHONG Mao-sheng, JIA Xiao-yang, <i>et al.</i> (3329)    |
| Pollution Assessment in the Intertidal Zone of Beibu Gulf Using Multi-biomarker Pollution Index .....                                                                                                                   | DU Xiu-ping, MENG Fan-ping, WANG Zhi-feng, <i>et al.</i> (3336)    |
| Estimation of the Flux of Inorganic Nitrogen Flowing into the East China Sea .....                                                                                                                                      | WU Jia-lin, FANG Qian, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (3344)         |
| Effects of Ocean Acidification on Growth, Phosphate and Nitrate Uptake of Macroalgae .....                                                                                                                              | YU Juan, ZHANG Yu, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (3352)             |
| Forms and Distributions of Particulate Phosphorus in the Surface Sediments of North Yellow Sea .....                                                                                                                    | MENG Jia, YAO Qing-zhen, CHEN Hong-tao, <i>et al.</i> (3361)       |
| Influence of Dredging on Sediment Resuspension and Phosphorus Transfer in Lake; A Simulation Study .....                                                                                                                | YU Ju-hua, ZHONG Ji-cheng, ZHANG Yin-long, <i>et al.</i> (3368)    |
| Transportation and Sources of the Suspended Particle in a Karst Spring During a Storm Event .....                                                                                                                       | YANG Ping-heng, LIU Zi-qi, HE Qiu-fang (3376)                      |
| Comparison of Trophic Status Analysis of the Daning River Within the Three Gorges Reservoir Before and After Experimental Impoundment .....                                                                             | ZHANG Jia-lei, ZHENG Bing-hui, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (3382)    |
| Nitrogen and Phosphorus Loss in Different Land Use Types and Its Response to Environmental Factors in the Three Gorges Reservoir Area .....                                                                             | ZENG Li-xiong, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (3390)    |
| Research on Stormwater Runoff Quality of Mountain City by Source Area Monitoring .....                                                                                                                                  | LI Li-qing, SHAN Bao-qing, ZHAO Jian-wei, <i>et al.</i> (3397)     |
| Occurrence Form and Ecological Effect of Selenium in Soil and Surface Water of Kailuan Coalfield of Tangshan .....                                                                                                      | ZHANG Xiu-zhi, MA Zhong-she, WANG Yin-nan, <i>et al.</i> (3404)    |
| Distribution of Arsenic in Surface Water in Tibet .....                                                                                                                                                                 | WANG Ming-guo, LI She-hong, WANG Hui, <i>et al.</i> (3411)         |
| Spatial and Temporal Distribution of Trace Elements in Surface Water in the Xilin River Basin .....                                                                                                                     | XUE Li-yang, WU Jin-kui, ZHANG Ming-quan, <i>et al.</i> (3417)     |
| Concentration Characteristics and Ecological Risk of Persistent Organic Pollutants in the Surface Sediments of Tianjin Coastal Area .....                                                                               | LU Xiao-xia, ZHANG Shu, CHEN Chao-qi, <i>et al.</i> (3426)         |
| Distribution, Sources and Ecological Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyl in Sediments from Songhua River Basin .....                                                                                            | NIE Hai-feng, ZHAO Chuan-dong, LIU Ying-han, <i>et al.</i> (3434)  |
| Distributions of Matrix-Bound Phosphine in Surface Sediments of the Yangtze Estuary .....                                                                                                                               | LI Tao, HOU Li-jun, LIU Min, <i>et al.</i> (3443)                  |
| Geochemical Characteristics of Nitrogen in Core Sediments from Sishili Bay, China .....                                                                                                                                 | YANG Yu-wei, GAO Xue-lu, LI Pei-miao (3449)                        |
| Composition of <i>n</i> -Alkanes in Soils of the Yellow River Estuary Wetlands and Their Potential as Organic Matter Source Indicators .....                                                                            | YAO Peng, YIN Hong-zhen, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (3457)       |
| Study on the Degradation and Transformation of Nonylphenol in Water Containing Algae .....                                                                                                                              | PENG Zhang-e, FENG Jin-mei, HE Shu-ying, <i>et al.</i> (3466)      |
| Degradation of Orange IV Dye Solution Catalyzed by Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Modified GAC in the Presence of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ..... | ZHANG Ying-jie, XU Shu-fen, LIAO Xia, <i>et al.</i> (3473)         |
| Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Performance of Pd/CMK-3 for Formic Acid Oxidation .....                                                                                                                | HUAN Zhong-ke, ZONG En-min, WEI Dan, <i>et al.</i> (3479)          |
| Research of Controlling Condition for Aeration Stabilization Pond Dealing with Sanitary Waste of Countryside .....                                                                                                      | LI Huai-zheng, YAO Shu-jun, XU Zu-xin, <i>et al.</i> (3484)        |
| Pilot-Scale Study on Treatment of Municipal Sewage by Moving-Bed Biofilm Reactor with the Hydrophobically Modified Polyurethane Cubes as Biofilm Carriers .....                                                         | WANG Yu-xiao, KONG Xiu-qin, FENG Quan, <i>et al.</i> (3489)        |
| Variation Characteristics of Relative Molecular Mass of Different Fractions of Dissolved Organic Matter from Landfill Leachate During Photocatalytic Degradation .....                                                  | JIA Chen-zhong, WANG Yan-xin, ZHANG Cai-xiang (3495)               |
| Mechanism of Nitrogen Removal by Partial Nitrification-Denitrification Biological Filter .....                                                                                                                          | SUN Ying-xue, XU Dong, TIAN Yuan, <i>et al.</i> (3501)             |
| Performance Stability of CANON Reactor and Temperature Impact .....                                                                                                                                                     | FU Kun-ming, ZHANG Jie, CAO Xiang-sheng, <i>et al.</i> (3507)      |
| Denitrifying Phosphorus Removal in a Modified University of Cape Town (MUCT) Process Treating Domestic Wastewater Under Nitrification and Nitritation .....                                                             | ZENG Wei, WANG Xiang-dong, ZHANG Li-dong, <i>et al.</i> (3513)     |
| Study on the Stratification Components of Extracellular Polymeric Substances (EPS) in Activated Sludge and Their Variation Characteristics in Physicochemical Properties .....                                          | YUAN Dong-qin, WANG Yi-li (3522)                                   |
| Influence of Organic Loading Rate on the Start-up of a Sequencing Airlift Aerobic Granular Reactor .....                                                                                                                | LIU Meng-yuan, ZHOU Dan-dan, GAO Lin-lin, <i>et al.</i> (3529)     |
| Degradation Kinetics of Naphthalene by Anaerobic Sludge and Analysis of the Bacterial Biodiversity .....                                                                                                                | CAO Xin-kai, YANG Qi, HAO Chun-bo (3535)                           |
| Sorption of 17 $\beta$ -estradiol to Soils and Sediment and Influence of Pig Manure DOM .....                                                                                                                           | ZHANG Feng-song, LI Yan-xia, HUANG Ze-chun, <i>et al.</i> (3542)   |
| Sorption Isotherms and Sorption Thermodynamics of Faecal Sterols on Offshore Sediment .....                                                                                                                             | ZHANG Xiao-lei, XUE Wen-ping, XU Heng-zhen, <i>et al.</i> (3547)   |
| Research on the Characteristic of Toluene Migration and Distribution in Fluvio-Aquic Soil and Its Simulation Using STOMP Model .....                                                                                    | HAN Chun-mei, RAN Juan, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (3554)            |
| Predicting the Cadmium Bioavailability in the Soil of Sugarcane Field Based on the Diffusive Gradients in Thin Films with Binding Phase of Sodium Polycrylate .....                                                     | WANG Fang-li, SONG Ning-ning, ZHAO Yu-jie, <i>et al.</i> (3562)    |
| <i>In Situ</i> Immobilization of Pb and Cd in Orchard Soil Using Soil Ameliorants .....                                                                                                                                 | TANG Min, ZHANG Jin-zhong, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3569)         |
| Health Assessment of Heavy Metals in Roadside Soils at Different Operation Time; A Case Study of Zhengzhou-Shangqiu Section Along the Lianyungang-Horgas Highway .....                                                  | GU Lei, TONG Zhi-qi, SONG Bo, <i>et al.</i> (3577)                 |
| Amelioration Effects of Wastewater Sludge Biochars on Red Soil Acidity and Their Environmental Risk .....                                                                                                               | LU Zai-liang, LI Jiu-yu, JIANG Jun, <i>et al.</i> (3585)           |
| Effect of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Vertical Distribution of Denitrifying Genes in River Sediments .....                                                                                                  | WU Yan-yang, WU Qun-he, HUANG Shan, <i>et al.</i> (3592)           |
| Role of Layered Double Hydroxide (LDH) in the Protection of Herring Testis DNA from Heavy Metals .....                                                                                                                  | TANG Yi-ni, WU Ping-xiao, ZHU Neng-wu (3598)                       |
| Mineralogical Characteristics of Biogenic Schwertmannite Amended with Different Pretreatment Methods and the Effects on As(Ⅲ) Absorption .....                                                                          | LIANG Jian-ru, LI Zhe-ying, LIU Fen-wu, <i>et al.</i> (3606)       |
| Mechanism of Heavy-Metal Tolerance in <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ZGKD2 .....                                                                                                                                         | ZHANG Yu-xin, WANG Jiao, CHAI Tuan-yao, <i>et al.</i> (3613)       |
| Isolation, Degradation Characteristics of a 1,2-Dichloroethane-Degrading Strain .....                                                                                                                                   | WANG Xiao-chun, CHEN Dong-zhi, JIN Xiao-jun, <i>et al.</i> (3620)  |
| Isolation and Degradation Characteristics of PCB-degrading Strain .....                                                                                                                                                 | SHI Shun-yan, FENG Liu, GONG Ji (3627)                             |
| Preliminary Study on the Changes of Bacterial Community Structure in Qingcaosha Reservoir During Water Storage Period .....                                                                                             | PENG Qing, XIE Bing, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3634)                 |
| N <sub>2</sub> O Exchange Fluxes from Wheat-Maize Crop Rotation System in the North China Plain .....                                                                                                                   | PEI Shu-wei, ZHANG Yuan-yuan, LIU Jun-feng, <i>et al.</i> (3641)   |
| Analysis of the Impact of Two Typical Air Pollution Events on the Air Quality of Nanjing .....                                                                                                                          | WANG Fei, ZHU Bin, KANG Han-qing, <i>et al.</i> (3647)             |
| Pollution Characteristics of VOCs in Ambient Air of Ji'nan City in Summer .....                                                                                                                                         | LIU Ze-chang, ZHANG Fan, HOU Lu-jian, <i>et al.</i> (3656)         |
| Effects and Mechanism of Catalytic Decomposition of Ozone by Activated Carbon .....                                                                                                                                     | LIU Hai-long, ZHANG Zhi-ye, ZHANG Zhong-ming, <i>et al.</i> (3662) |
| Effect of Elevated O <sub>3</sub> on the Arbuscular Mycorrhizal (AM) Structure and Glomalin Production in Two Genotypes of Snap Bean .....                                                                              | WANG Peng-teng, DIAO Xiao-jun, WANG Shu-guang (3667)               |
| Effect of Exogenous Calcium on the Activities of Antioxidative Protective Enzymes in Ectomycorrhizal Fungi Under Aluminum Stress .....                                                                                  | WANG Ming-xia, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3675)     |
| Mercury Pollution in Cricket in Different Biotopes Suffering from Pollution by Zinc Smelting .....                                                                                                                      | ZHENG Dong-mei, LI Xin-xin, LUO Qing (3680)                        |

# 《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10月15日 33卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 10 Oct. 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)<br>北京市环境保护科学研究院<br>清华大学环境学院                                                                                                                               | Co-Sponsored     | by | Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection<br>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<br>北京市2871信箱(海淀区双清路<br>18号, 邮政编码:100085)<br>电话:010-62941102, 010-62849343<br>传真:010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn | Edited           | by | The Editorial Board of Environmental Science ( HUANJING KEXUE )<br>P. O. Box 2871, Beijing 100085, China<br>Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343<br>E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn<br>http://www. hjkx. ac. cn |
| 出 版   | 科学出版社<br>北京东黄城根北街16号<br>邮政编码:100717                                                                                                                                 | Published        | by | Science Press<br>16 Donghuangchenggen North Street,<br>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<br>电话:010-64017032<br>E-mail: journal@ mail. sciencecp. com                                                                                                   | Distributed      | by | Science Press<br>Tel: 010-64017032<br>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<br>(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