ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第4期

Vol.34 No.4

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第34卷 第4期
2013年4月15日

目 次

唐山大气颗粒物中水溶性无机盐的观测研究 …… 苗红妍,温天雪,王丽,李杏茹,王跃思(1225)
鼎湖山 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子浓度特征分析 …… 赵亚南,王跃思,温天雪,刘全(1232)
北京夏冬季霾天气下气溶胶水溶性离子粒径分布特征 …… 黄怡民,刘子锐,陈宏,王跃思(1236)
深圳市 $PM_{2.5}$ 化学组成与时空分布特征 …… 云慧,何凌燕,黄晓锋,兰紫娟,李响,曾立武(1245)
福州城市及郊区冬、夏两季大气中多环芳烃特征研究 …… 易志刚,黄幸然,毕峻奇,郭萍萍,郑丽丽(1252)
河西走廊及兰州地区典型有机氯农药的大气残留及时空分布特征 …… 丁中原,毛潇萱,马子龙,田慧,郭强,黄韬,高宏,李军,张干(1258)
淄博市大气污染特征模型模拟及环境容量估算 …… 薛文博,王金南,杨金田,雷宇,燕丽,贺晋瑜,韩宝平(1264)
香溪河秋季水-气界面温室气体通量日变化观测及影响因素分析 …… 黄文敏,朱孔贤,赵玮,余博识,袁希功,冯瑞杰,毕永红,胡征宇(1270)
变异系数法评价人类活动对地下水环境的影响 …… 赵微,林健,王树芳,刘记来,陈忠荣,寇文杰(1277)
基于 ArcSWAT 模型的长乐江流域非点源氮素污染源识别和分析 …… 邓欧平,孙嗣旸,吕军(1284)
西安周边河流溶解无机碳浓度及同位素组成初探 …… 郭威,李祥忠,刘卫国(1291)
滇池流域宝象河暴雨径流初始冲刷效应 …… 郭怀成,向男,周丰,王永华,李发荣,朱翔,毛国柱,于书霞,李娜,盛虎,杨永辉,何成杰,王翠榆(1298)
三峡库区沉积物秋末冬初的磷释放通量估算 …… 牛凤霞,肖尚斌,王雨春,刘德富,黎国有,王亮,纪道斌,杨正健(1308)
海南东部河流、河口及近岸水域颗粒态重金属的分布及污染状况 …… 辛成林,任景玲,张桂玲,邵亚平,张国玲,刘素美(1315)
黄河口表层沉积物中重金属的环境地球化学特征 …… 吴斌,宋金明,李学刚(1324)
扎龙湿地沉积物重金属空间分布特征及其潜在生态风险评价 …… 叶华香,臧淑英,张丽娟,张玉红(1333)
上海市典型疏浚泥重金属生态风险评价 …… 唐庆丽,程金平,高昊旻,姚磊,蒋真毅,吴旸,谢翠松,梁海,王鹤,皮帅帅,余朝毅(1340)
我国沿海地区城镇污水处理厂污泥重金属污染状况及其处置分析 …… 张灿,陈虹,余忆玄,王立军,韩建波,陶平(1345)
江苏某地长江、太湖水源水及出厂水中有机物雌激素活性的比较 …… 金涛,吕学敏,曾一凡,张冰冰,马鲲鹏,姜朴,唐非(1351)
北京市污水处理厂中邻苯二甲酸酯污染水平及其归趋 …… 周益奇,刘云霞(1357)
降解 DMF 引起污泥毒性及其毒性空间分布特性研究 …… 胡园园,杨娜,丁毅,徐文璐,陈秀荣,艾奇峰,陈善佳,王利鹏,黄华(1363)
渤海湾有机锡污染对野生脉红螺的生态风险 …… 安立会,张燕强,宋双双,刘玥,高俊敏,陈浩,赵兴茹,雷坤,郑丙辉(1369)
巨牡蛎(*Crassostrea* sp.)对燃煤电厂脱硫海水中汞的生物累积 …… 刘锡尧,袁东星,陈耀瑾(1374)
咪唑氯盐离子液体对蚯蚓急性毒性及体重影响研究 …… 黄若男,范军杰,涂宏志,谭凌燕,刘惠君,徐冬梅(1380)
铝盐混凝除砷影响因素及机制研究 …… 陈桂霞,胡承志,朱灵峰,童华卿(1386)
混凝和活性炭吸附去除微污染水源水中 DON 的研究 …… 刘冰,余国忠,古励,赵承美,李清飞,翟慧敏(1392)
活性炭催化臭氧氧化扑热息痛的机制研究 …… 王佳裕,戴启洲,鱼杰,颜亦舟,陈建孟(1402)
氯酚溶液的 γ 辐照还原降解研究 …… 彭云霞,何仕均,龚文琪,王建龙(1411)
C/N 比对反硝化过程中亚硝酸盐积累的影响分析 …… 袁怡,黄勇,邓慧萍,盛学敏,潘杨,李祥(1416)
以甲醇为碳源生物反硝化过程释放一氧化二氮的试验研究 …… 翟晓峰,蒋成爱,吴光学,管运涛(1421)
固体纤维素类废物作为反硝化碳源滤料的比选 …… 李斌,郝瑞霞(1428)
基于能源回收的城市污水厌氧氨氧化生物脱氮新工艺 …… 卢健聪,高大文,孙学影(1435)
多模式厌氧/缺氧/好氧污水处理工艺的稳态与动态模拟 …… 周振,吴志超,王志伟,杜兴治,蒋玲燕,邢灿(1442)
高氨氮废水与城市生活污水短程硝化系统菌群比较 …… 赵志瑞,马斌,张树军,李滨,白志辉,王晓辉,庄国强,张洪勋(1448)
活性污泥絮体的分形结构分析 …… 阮晓东,刘俊新(1457)
负荷交替法快速培养好氧硝化颗粒污泥的研究 …… 沈娜,杨昌柱,濮文虹,罗应东(1464)
预加不同比例不同粒径好氧颗粒对 SBR 中好氧颗粒污泥形成的影响 …… 熊光城,濮文虹,杨昌柱(1472)
同时回收氮磷提高碱性发酵污泥脱水性能的机制研究 …… 张超,陈银广,顾国维(1479)
利用流式细胞仪分选技术研究湖泊真核超微藻的遗传多样性 …… 谢薇薇,龚伊,王志伟,孔繁翔,史小丽(1485)
阿魏酸和香豆素对铜绿微囊藻的化感作用 …… 郭亚丽,傅海燕,黄国和,高攀峰,柴天,严滨,廖欢(1492)
象山港国华电厂强增温海域浮游动物群落结构和多样性的时空特征 …… 朱艺峰,黄简易,林霞,杨莹,邢超,严小军(1498)
环氧树脂降解嗜盐菌的筛选及其处理高盐环氧树脂废水的特性研究 …… 王进,徐真,彭书传,夏明山,岳正波,陈天虎(1510)
铜绿假单胞菌胞内酶粗提液对十溴联苯醚的降解 …… 史广宇,尹华,叶锦韶,彭辉,张娜,何宝燕(1517)
酵母提取物对葡萄糖发酵生产生物破乳菌 *Alcaligenes* sp. S-XJ-1 的影响 …… 黄翔峰,王凯,黎明霞,王彩林,陆丽君,刘佳(1524)
玉米秸秆厌氧降解复合菌系的微生物群落结构 …… 乔江涛,郭荣波,袁宪正,师晓爽,许晓晖,范晓蕾,邱艳玲(1531)
红霉素对产甲烷菌的抑制及其驯化 …… 刘子旭,孙力平,李玉友,邱春生(1540)
4 种 NAPLs 污染物在二维砂箱中的指进锋面形态特征研究 …… 杨宾,李慧颖,伍斌,杜晓明,李发生(1545)
污灌区土壤中多环芳烃的垂直分布及可能来源 …… 姚林林,张彩香,李佳乐,廖小平,王焰新(1553)
呼和浩特市不同功能区土壤重金属污染特征及评价 …… 郭伟,孙文惠,赵仁鑫,赵文静,付瑞英,张君(1561)
水稻光合同化碳在土壤不同粒径、密度分组中的分配特征 …… 李苗苗,聂三安,陈晓娟,罗璐,朱捍华,石辉,葛体达,童成立,吴金水(1568)
亚热带不同稻田土壤微生物生物量碳的剖面分布特征 …… 盛浩,周萍,袁红,廖超林,黄运湘,周清,张杨珠(1576)
施用堆腐有机肥对水稻土中六氯苯脱氯降解影响 …… 刘翠英,蒋新(1583)
螯合剂和生物表面活性剂对 Cu、Pb 污染塿土的淋洗修复 …… 刘霞,王建涛,张萌,王力,杨亚提(1590)
不同温度下烧制的秸秆炭对可变电荷土壤吸附 Pb(Ⅱ)的影响 …… 蒋田雨,姜军,徐仁扣,周立祥,王世梅(1598)
绿色木霉改性玉米秸秆溢油吸附剂的制备及其性能研究 …… 蓝舟琳,彭丹,郭楚玲,朱超飞,薛秀玲,党志(1605)
改性与成型层状氢氧化镁铝对不同水体中 PO_4^{3-} 的脱除性能 …… 邢坤,王海增(1611)
羧基化碳纳米管载铂催化剂对微生物燃料电池阴极氧还原性能的影响 …… 涂丽杏,朱能武,吴平霄,李平,吴锦华(1617)
新型生物质活性炭烟气脱硫研究 …… 刘洁岭,汤争光,陈杰,蒋文举,江霞(1623)
城市工业行业能源消费强势等级划分方法及应用 …… 毛建素,马兰(1628)
厦门城市化进程中的居民食物碳消费及其环境负荷 …… 闫祯,崔胜辉,李桂林,任引,徐礼来(1636)
《环境科学》征订启事(1283) 《环境科学》征稿简则(1332) 信息(1350,1509,1582,1644) 专辑征稿通知(1523)

氯酚溶液的 γ 辐照还原降解研究

彭云霞[1,2], 何仕均[1*], 龚文琪[2], 王建龙[1]
(1. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084; 2. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070)

摘要: 氯酚由于氯取代基产生的诱导效应, 使其容易受到亲核粒子的攻击而被还原降解. 通过测定 γ 辐照前后氯酚母体、Cl^- 离子以及反应中间产物的浓度变化, 研究了 4 种氯酚水溶液(4-CP、2-CP、2,4-DCP、2,4,6-TCP) 与水合电子 e_{aq}^- 反应的降解脱氯过程. 结果表明, 在水合电子 e_{aq}^- 还原体系中, 4 种氯酚的降解脱氯顺序依次为: 2,4,6-TCP > 2,4-DCP > 2-CP > 4-CP, 多氯酚比单氯酚容易降解脱氯, 邻位上的氯原子要比对位上的氯原子更容易去除, 苯酚和 Cl^- 是氯酚反应降解的最终产物. 另外, 4 种氯酚的降解和脱氯过程皆遵循一级反应动力学特征, 4-CP、2-CP、2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 的降解反应常数分别是 0.154、0.253、0.750 和 1.188 kGy^{-1}, 脱氯反应常数分别为 0.137、0.219、0.251 和 0.306 kGy^{-1}.

关键词: 氯酚; γ 辐照; 还原降解; 水合电子; 脱氯
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2013)04-1411-05

Reductive Degradation of Chlorophenols in Aqueous Solution by Gamma Irradiation

PENG Yun-xia[1,2], HE Shi-jun[1], GONG Wen-qi[2], WANG Jian-long[1]
(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Because chlorine is an electron withdrawing group, the highly chlorinated phenols may react quickly with hydrated electrons rather than with hydroxyl radicals. The process of reactions of four chlorophenols (4-CP, 2-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP) with e_{aq}^- was investigated in aqueous solutions by detecting the concentration of CPs, Cl^- and intermediates. In the e_{aq}^- reductive system, the experimental results showed that the order of four kinds of chlorophenol degradation and dechlorination was 2,4,6-TCP > 2,4-DCP > 2-CP > 4-CP. The greater the chlorine content was the higher reactivity of hydrated electrons towards chlorophenols was. Furthermore, hydrated electrons may preferentially attack the ortho-position of chlorine atom rather than the para-position of chlorine atom. Phenol and Cl^- were detected as the final product of the reductive reaction. Additionally, processes of degradation and dechlorination of CPs were observed as the pseudo-first-order kinetics. The reaction constant of degradation of 4-CP, 2-CP, 2,4-DCP and 2,4,6-TCP were 0.154, 0.253, 0.750 and 1.188 kGy^{-1}, respectively. Meanwhile, the dechlorination of 4-CP, 2-CP, 2,4-DCP and 2,4,6-TCP were 0.137, 0.219, 0.251 and 0.306 kGy^{-1}, respectively.

Key words: chlorophenols; Gamma irradiation; reductive degradation; hydrated electron; dechlorination

氯酚类有机物是重要的有机化工原料, 用于精细化工、农药、造纸和医药工业, 也被广泛地用作除草剂、防腐剂、杀菌剂、溶剂等[1]. 另外, 在饮用水的加氯消毒过程中可能产生氯酚及其衍生物, 部分氯酚不可避免地释放到自然环境中[2,3]. 氯酚类有机物具有致癌、致畸、致突变的特性, 能够危及水生生物的生长和繁殖, 污染饮用水水源, 它们在水中的溶解度较高, 增加了其在环境中的迁移转化的可能性. 美国环境保护署(USEPA)在 1977 年提出的 129 种优先污染物(priority pollutants)中, 2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚即属其中[4].

由于氯酚本身的芳环结构和氯代原子的存在而具有很强的毒性以及抗生物降解能力, 同时氯原子的存在会抑制苯环裂解酶的活性从而增加了其抗生物降解能力, 因此, 在氯酚的降解过程中最主要的限速步骤是氯取代基的去除, 即脱氯[5,6]. 另外, 氯酚上氯原子产生的诱导效应使苯环上的电子云密度降低, 使得氯酚更容易受到亲核粒子的攻击而被还原[7].

由于氯酚结构稳定, 采用传统的物理、生化或者化学氧化法进行处理, 难以达到满意的降解效果[8~12]. 近年来利用辐照技术进行水处理发展较快, 它在环境领域的应用已被国际原子能机构(IAEA)列为 21 世纪原子能和平利用的一个重要领

收稿日期: 2012-06-21; **修订日期**: 2012-09-05
基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2009AA063905); 国际科技合作项目(2011DFR00110); 国家自然科学基金项目(10975085)
作者简介: 彭云霞(1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: yunxiapeng@foxmail.com
* 通讯联系人, E-mail: heshj@mail.tsinghua.edu.cn

域[13]. 该技术的原理是溶液中的水分子受到 γ 射线或电子束辐照后产生水合电子(e_{aq}^-)、羟基自由基(·OH)、氢原子(·H)、H_2O_2 等反应活性非常高的物质[14,15],它们与溶液中的氯酚类物质(CPs)发生反应,可以实现去除这些污染物的目的[16~18]. 在这些反应活性非常高的物质中,水合电子是目前已知还原能力最强($E_0 = -2.9$ V)的亲核性粒子,它可以与卤代有机化合物迅速发生电子俘获反应,从而达到脱卤的目的[19]. 目前国内外对利用辐照技术产生的·OH来降解氯酚有一些研究报道,但国内关于利用辐照技术产生的 e_{aq}^- 来降解氯酚的研究很少[20~24].

本实验以 2-氯酚(2-CP)、4-氯酚(4-CP)、2,4-二氯酚(2,4-DCP)和 2,4,6-三氯酚 (2,4,6-TCP)为研究对象,通过检测氯酚母体、Cl^- 以及反应中间产物的浓度变化,分析了在 ^{60}Co-γ 辐照作用下,4 种氯酚与水合电子 e_{aq}^- 的反应情况,比较 4 种氯酚的还原降解的反应效率,同时考察了氯酚降解过程的动力学特性.

1 材料与方法

1.1 实验装置和试剂

实验装置:实验采用清华大学核能与新能源技术研究院自行设计建造的 ^{60}Co-γ 源,活度为 1.3×10^4 Ci. 吸收剂量采用硫酸亚铁剂量计标定,实验过程中的吸收剂量率为 10 Gy·min^{-1},吸收剂量范围是 0.2 ~5 kGy,取配制好的 30 mL 氯酚水溶液装入 50 mL 耐辐照容器在室温下进行辐照实验.

试剂:2-氯酚(2-CP)、4-氯酚(4-CP)、2,4-二氯酚(2,4-DCP)和 2,4,6-三氯酚(2,4,6-TCP),国药集团化学试剂有限公司,分析纯; 正丁醇,北京化工厂,分析纯; 甲醇,北京化工厂,色谱纯; 高纯氮气(≥99.99%),北京京高气体有限公司.

1.2 分析方法

氯离子浓度的测定采用 9617 ion plus Sure-Flow (Thermo Fisher Scientific 公司)电极.

氯酚浓度的测定采用 Agilent 1100LC 高效液相色谱仪,L-6200 泵,L-4000 UV-Vis 检测器,C_{18} 反相色谱柱,流动相为甲醇/水 = 60/40(体积比),检测波长为 280 nm,流速为 $v = 1$ mL·min^{-1},进样量为 20 μL.

氯酚样品的预处理:用医用注射器取样,套上针筒过滤装置(滤膜的孔径为 0.45 μm),注入样品管,放在冰箱冷藏室中待测.

2 结果与讨论

2.1 四种氯酚辐照还原降解

反应条件:2-CP、4-CP、2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 4 种氯酚溶液的初始浓度均为 50 mg·L^{-1},初始 pH 值为 9,正丁醇溶液浓度为 0.2 mol·L^{-1},高纯氮气(≥99.99%)曝气 20 min. 在这种体系中,·OH 和 ·H分别被正丁醇捕获,见反应式(1)和(2),故反应主要活性粒子为 e_{aq}^-. 图 1 ~4 分别显示了 2-CP、4-CP、2,4-DCP、2,4,6-TCP 与 e_{aq}^- 发生辐照还原反应的情况.

$$\cdot OH + C_4H_9OH \longrightarrow C_4H_9O\cdot + H_2O \quad (1)$$

$$\cdot H + C_4H_9OH \longrightarrow C_4H_9O\cdot + H_2 \quad (2)$$

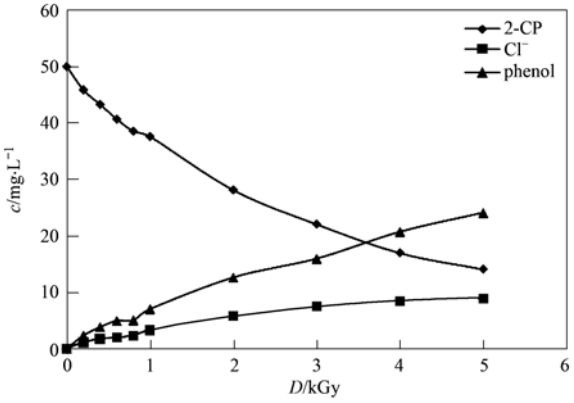

图 1 2-CP 及中间产物随吸收剂量的变化

Fig. 1 Changes of 2-CP and intermediates with dose

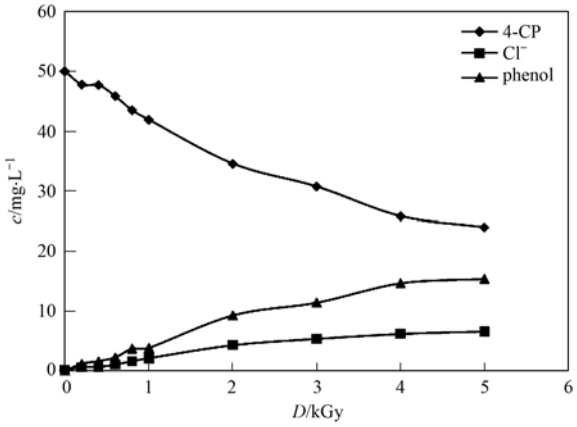

图 2 4-CP 及中间产物随吸收剂量的变化

Fig. 2 Changes of 4-CP and intermediates with dose

由图 1 和 2 可知,e_{aq}^- 分别与 2-CP 和 4-CP 发生反应,使其脱去一个氯原子形成苯酚. 例如,在吸收剂量为 3 kGy 时,2-CP 和 4-CP 分别降解了 55.84% 和 38.54%. 由图 3 可知,2,4-DCP 与 e_{aq}^- 发生反应,释放一个 Cl^- 形成中间产物 2-CP 或 4-CP,其中 4-

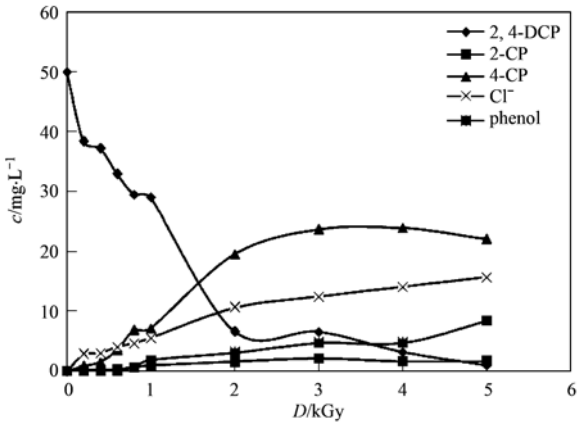

图 3　2,4-DCP 及中间产物随吸收剂量的变化

Fig. 3　Changes of 2,4-DCP and intermediates with dose

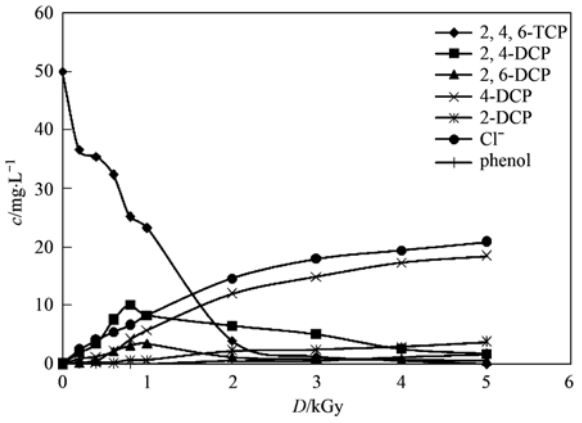

图 4　2,4,6-TCP 及中间产物随吸收剂量的变化

Fig. 4　Changes of 2,4,6-TCP and intermediates with dose

CP 浓度高于 2-CP. 例如,当吸收剂量为 3 kGy 时,4-CP 和 2-CP 的浓度分别为 23.8 $mg \cdot L^{-1}$ 和 2.1 $mg \cdot L^{-1}$. 这说明 2,4-DCP 与 e_{aq}^- 发生反应时,邻位上的氯原子要比对位上的氯原子更容易释放. 这些中间产物进一步与 e_{aq}^- 发生反应,释放一个 Cl^-,最终形成苯酚. 另外,在辐照反应初期,2,4-DCP 的降解较快,随着反应的进行,辐照中间产物(2-CP 或 4-CP)与 2,4-DCP 共同争夺 e_{aq}^-,导致 2,4-DCP 的降解效率在反应后期下降.

由图 4 可知,2,4,6-TCP 与 e_{aq}^- 发生反应,首先释放一个 Cl^- 形成中间产物 2,4-DCP 或 2,6-DCP,其中 2,4-DCP 的浓度要比 2,6-DCP 高. 这说明了在辐照还原体系中,邻位上的氯原子比在对位上的氯原子更容易脱去. 2,4-DCP 或 2,6-DCP 继续与 e_{aq}^- 发生反应,释放一个 Cl^- 形成中间产物 2-CP 或 4-CP,且 4-CP 的浓度要比 2-CP 的高,这进一步印证了上述观点. 中间产物 2-CP 或 4-CP 进一步与 e_{aq}^- 发生反应,释放一个 Cl^- 最终形成苯酚. 同样,在辐照反应初期 2,4,6-TCP 降解较快,随着反应的进行,辐照中间产物(2,4-DCP、2,6-DCP、2-CP 和 4-CP)与 2,4,6-TCP 共同争夺 e_{aq}^-,导致 2,4,6-TCP 降解效率在反应后期下降.

2.2　4 种氯酚辐照还原反应动力学

图 5(a)和图 6(a)总结对比了以上 4 种氯酚辐照还原降解. 由此可知,4 种氯酚辐照降解和脱氯效率的顺序是:2,4,6-TCP > 2,4-DCP > 2-CP > 4-CP. 例如,当吸收剂量为 3kGy 时,2,4,6-TCP、2,4-DCP、2-CP 和 4-CP 分别降解 97.48%、86.90%、55.84% 和 38.54%. 与此同时,4 种氯酚分别释放氯离子为 66.89%、57.07%、54.64% 和 38.26%. 这说明在辐照还原体系中,多氯酚比单氯酚更易降解脱氯,邻位上的氯原子要比对位上的氯原子更容易去除. 这是因为氯酚上的氯取代基是一个吸电子基团,使苯环上的碳原子电子云密度降低而受到亲核性粒子的攻击,且随着氯原子数量的增加,这种电子云诱导效应会变强,这样就越能容易受到亲核粒子 e_{aq}^- 的攻击而被还原. 此外,羟基也是一个吸电子基团,从而导致邻位比对位上的氯原子的电子云密度更低.

Schmid 等[25] 在浓度为 5×10^{-4} $mol \cdot L^{-1}$ 的 2-CP、4-CP 溶液中,叔丁醇浓度为 0.1 $mol \cdot L^{-1}$,初始 pH 值为 8.5,高纯氩气曝气,实验结果表明 2-CP 的降解速率要比 4-CP 快,这与本实验结果完全一致. 在 e_{aq}^- 辐照还原体系中,邻位上的氯原子比在对位上的氯原子更易脱去. 同样的,在零价铁还原体系中[26],2-CP 的降解速率要比 4-CP 快. 但是,在辐照氧化体系中并不遵循以上结论,Zona 等[27] 的实验证明,在辐照氧化体系中,4-CP 的降解要比 2-CP 快一些.

图 5(b)显示了 4 种氯酚降解的 $-\ln[c/c_0]$ 与吸收剂量的关系,图 6(b)显示了 4 种氯酚脱氯的 $\ln[c_0/(c_0-c)]$ 与吸收剂量的关系. 从中可知,4 种氯酚的降解和脱氯遵循一级反应动力学,其反应常数可以通过斜率确定. 表 1 列出了 4 种氯酚降解和脱氯的反应常数,降解顺序是 1.188 kGy^{-1}(2,4,6-TCP) > 0.750 kGy^{-1}(2,4-DCP) > 0.253 kGy^{-1}(2-CP) > 0.154 kGy^{-1}(4-CP),2,4,6-TCP 降解的最快,其次是 2,4-DCP,然后是 2-CP,最慢的是 4-CP. Hu 等[21] 研究了 2,4-DCP、4-CP、2-CP 的辐照氧化降解,降解顺序为:0.680 kGy^{-1}(2,4-DCP) > 0.270 kGy^{-1}(4-CP) > 0.130 kGy^{-1}(2-CP),这说明在辐照氧化体系中,对位上的氯原子比在邻位上的氯原子

更易脱去.

其次,通过对比 4 种氯酚的 K_{CPs}/K_{Cl^-} 发现,单氯酚(2-CP 和 4-CP)的降解效率几乎相同于脱氯效率. 例如,2-CP 和 4-CP 的 K_{CPs}/K_{Cl^-} 比值分别是 1.155 和 1.124. 然而,多氯酚(2,4-DCP 和 2,4,6-TCP)的降解效率明显要比脱氯效率高. 例如,2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 的 K_{CPs}/K_{Cl^-} 比值分别是 2.988 和 3.882. 这是因为多氯酚在反应过程中是不稳定的,它的含氯中间产物会继续反应降解脱氯,导致多氯酚的降解效率明显要比脱氯效率高[28].

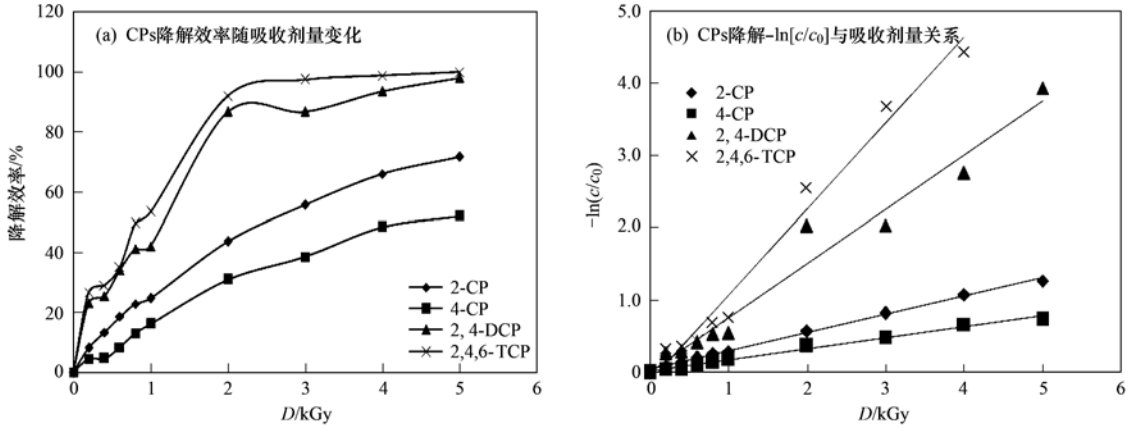

图 5 CPs 降解与吸收剂量的关系

Fig. 5 Relationship between degradation of CPs and radiation dose

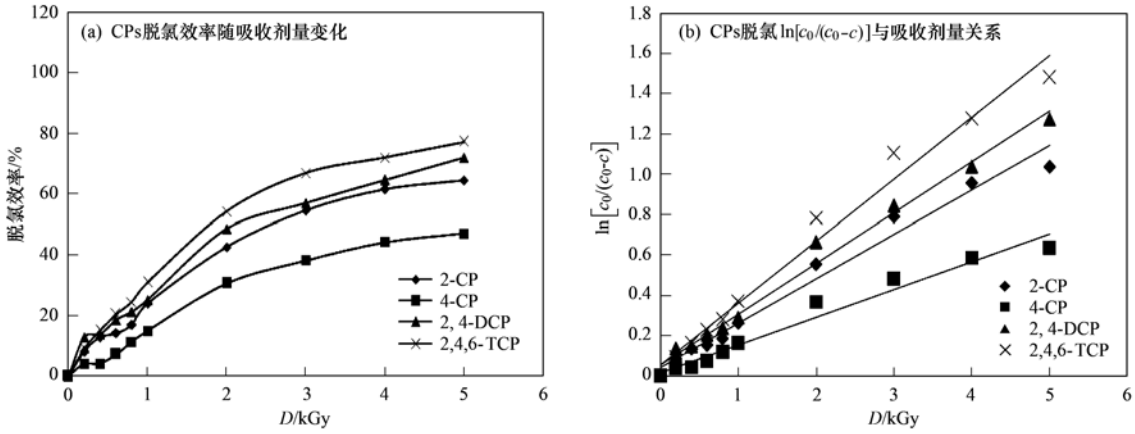

图 6 CPs 脱氯与吸收剂量的关系

Fig. 6 Relationship between dechlorination of CPs and radiation dose

表 1 氯酚降解 K_{CPs} 与脱氯 K_{Cl^-} 的比值

Table 1 Rate of degradation K_{CPs} and chloride formation K_{Cl^-}

物质	K_{CPs}	K_{Cl^-}	K_{CPs}/K_{Cl^-}
4-CP	0.154	0.137	1.124
2-CP	0.253	0.219	1.155
2,4-DCP	0.750	0.251	2.988
2,4,6-TCP	1.188	0.306	3.882

3 结论

(1)在 e_{aq}^- 还原体系中,4 种氯酚的降解脱氯顺序依次为:2,4,6-TCP > 2,4-DCP > 2-CP > 4-CP,多氯酚比单氯酚更易降解脱氯,邻位上的氯原子比在对位上的氯原子更易脱去. 苯酚和 Cl^- 是氯酚反应降解的最终产物.

(2)4 种氯酚的降解和脱氯过程皆遵循一级反应动力学特征,4-CP、2-CP、2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 的降解反应常数分别是 0.154、0.253、0.750 和 1.188 kGy^{-1},脱氯反应常数分别为 0.137、0.219、0.251 和 0.306 kGy^{-1}.

(3)多氯酚(2,4-DCP 和 2,4,6-TCP)在辐照还原反应初期降解较快,随着反应的进行,辐照中间产物与母体共同争夺 e_{aq}^-,导致多氯酚的降解效率在反应后期下降.

参考文献:

[1] 金相灿. 有机化合物污染化学:有毒有机物污染化学[M]. 北京:清华大学出版社, 1990.

[2] 施汉昌，赵胤慧，冀静平. 氯酚废水的生物处理技术的研究与进展[J]. 化学通报，1998，**8**(3)：1-5.

[3] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京：科学出版社，2002.

[4] 钱易，汤鸿，文湘华. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理(下卷：难降解有机物)[M]. 北京：中国环境科学出版社，2000. 56-63.

[5] 陈伟，范瑾初，陈玲，等. 超声-过氧化氢技术降解水中4-氯酚[J]. 中国给水排水，2000，**16**(2)：1-4.

[6] 胡俊，王建龙. H_2O_2 对4-氯酚辐射降解动力学的影响[J]. 清华大学学报（自然科学版），2009，**49**(9)：110-113.

[7] 吴德礼，王红武，马鲁铭. 氯代烃结构特性对其还原脱氯反应速率的影响[J]. 同济大学学报（自然科学版），2007，**35**(4)：496-500.

[8] Wang J L, Qian Y, Horan N, *et al*. Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass[J]. Bioresource Technology, 2000, **75**(2): 157-161.

[9] Wang J L, Qian Y. Microbial degradation of 4-chlorophenol by microorganisms entrapped in carrageenan-chitosan gels[J]. Chemosphere, 1999, **38**(13): 3109-3114.

[10] 王建龙，Hegemann W. 微生物群落对多氯酚的脱氯特性及机理研究[J]. 中国科学 B 辑，2003，**33**(1)：47-53.

[11] 全向春，施汉昌，王建龙，等. 4-氯酚存在对生物强化系统降解2，4-二氯酚的影响研究[J]. 环境科学学报，2003，**23**(1)：69-73.

[12] 彭云霞，吴小缓，何仕均，等. 氯代有机污染物辐照脱氯的研究进展[J]. 辐射研究与辐射工艺学报，2011，**29**(6)：321-326.

[13] 胡俊，王建龙. 氯酚类污染物的辐射降解研究进展[J]. 辐射研究与辐射工艺学报，2005，**23**(3)：135-139.

[14] Getoff N. Radiation-induced degradation of water pollutants-state of the art[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1996, **47**(4): 581-593.

[15] Getoff N. The role of peroxyl radicals and related species in the radiation-induced degradation of water pollutants[A]. In: Cooper W J, Curry RD, O'Shea K E (Eds). Environmental Applications of Ionizing Radiation[C]. Chichester: Wiley, 1998. 231-245.

[16] 吴明红，包伯荣. 辐射技术在环境保护中的应用[M]. 北京：化学工业出版社，2002. 34-190.

[17] 何仕均，王建龙，苏维贤，等. 氰化物溶液的 γ 辐射降解[J]. 清华大学学报（自然科学版），2010，**50**(3)：126-128.

[18] Getoff N. Factors influencing the efficiency of radiation-induced degradation of water pollutants[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, **65**(4-5): 437-446.

[19] Sheikhly M A, Silwerman J, Neta P, *et al*. Mechanisms of ionizing radiation-induced destruction of 2, 6-dichlorobiphenyl in aqueous solutions[J]. Environmental Science and Technology, 1997, **31**(9): 2473-2477.

[20] 薛军，胡俊，王建龙. γ 辐照降解水溶液中氯酚的研究[J]. 环境科学，2008，**29**(7)：1919-1923.

[21] Hu J, Wang J L. Degradation of chlorophenols in aqueous solution by γ-radiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, **76**(8-9): 1489-1492.

[22] 薛军，王建龙. 五氯酚的 γ 射线辐照分解研究[J]. 清华大学学报（自然科学版），2008，**48**(9)：1483-1486.

[23] 宋卫华，郑正，杭德生，等. 电子加速器辐照降解氯酚的研究[J]. 南京大学学报（自然科学版），2001，**37**(6)：730-734.

[24] Peng Y X, He S J, Wang J L, *et al*. Comparison of different chlorophenols degradation in aqueous solutions by gamma irradiation under reducing conditions[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, **81**(10): 1629-1633.

[25] Schmid S, Krajnik P, Quint R M, *et al*. Degradation of monochlorophenols by γ-irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1997, **50**(5): 493-502.

[26] Cheng R, Wang J L, Zhang W X. Degradation of 3 kinds of chlorinated phenols by nanoscale Fe^0[J]. China Environmental Science, 2006, **26**(6): 698-702.

[27] Zona R, Schmid S, Solar S. Detoxification of aqueous chlorophenol solutions by ionizing radiation[J]. Water Research, 1999, **33**(5), 1314-1319.

[28] He Y K, Liu J, Lu Y D, *et al*. Gamma radiation treatment of pentachlorophenol, 2, 4-dichlorophenol and 2-chlorophenol in water[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, **65**: 565-570.

HUANJING KEXUE Vol. 34 No. 4
Environmental Science (monthly) Apr. 15, 2013

CONTENTS

Water-soluble Inorganic Salts in Ambient Aerosol Particles in Tangshan ····· MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Li, *et al.* (1225)
Characterization of Water-soluble ions in $PM_{2.5}$ at Dinghu Mount ····· ZHAO Ya-nan, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, *et al.* (1232)
Characteristics of Mass Size Distributions of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Winter Haze Days of Beijing ····· HUANG Yi-min, LIU Zi-rui, CHEN Hong, *et al.* (1236)
Characterising Seasonal Variation and Spatial Distribution of $PM_{2.5}$ Species in Shenzhen ····· YUN Hui, HE Ling-yan, HUANG Xiao-feng, *et al.* (1245)
Characteristics of PAHs in the Atmosphere in Winter and Summer in the Urban and Suburban of Fuzhou ····· YI Zhi-gang, HUANG Xing-ran, BI Jun-qi, *et al.* (1252)
Seasonal Variation and Spatial Distribution of Typical Organochlorine Pesticides in the Atmosphere of Hexi Corridor and Lanzhou, Northwest China ····· DING Zhong-yuan, MAO Xiao-xuan, MA Zi-long, *et al.* (1258)
Simulation of Air Pollution Characteristics and Estimates of Environmental Capacity in Zibo City ····· XUE Wen-bo, WANG Jin-nan, YANG Jin-tian, *et al.* (1264)
Diurnal Changes in Greenhouse Gases at Water-Air Interface of Xiangxi River in Autumn and Their Influencing Factors ····· HUANG Wen-min, ZHU Kong-xian, ZHAO Wei, *et al.* (1270)
Influence of Human Activities on Groundwater Environment Based on Coefficient Variation Method ····· ZHAO Wei, LIN Jian, WANG Shu-fang, *et al.* (1277)
Nitrogen Non-Point Source Pollution Identification Based on ArcSWAT in Changle River ····· DENG Ou-ping, SUN Si-yang, LÜ Jun (1284)
Study on the Content and Carbon Isotopic Composition of Water Dissolved Inorganic Carbon from Rivers Around Xi'an City ····· GUO Wei, LI Xiang-zhong, LIU Wei-guo (1291)
First Flush Effects of Storm Events of Baoxiang River in Lake Dianchi Watershed ····· GUO Huai-cheng, XIANG Nan, ZHOU Feng, *et al.* (1298)
Estimation of Releasing Fluxes of Sediment Phosphorous in the Three Gorges Reservoir During Late Autumn and Early Winter ····· NIU Feng-xia, XIAO Shang-bin, WANG Yu-chun, *et al.* (1308)
Distributions and Pollution Status of Heavy Metals in the Suspended Particles of the Estuaries and Coastal Area of Eastern Hainan ··· XIN Cheng-lin, REN Jing-ling, ZHANG Gui-ling, *et al.* (1315)
Environmental Characteristics of Heavy Metals in Surface Sediments from the Huanghe Estuary ····· WU Bin, SONG Jin-ming, LI Xue-gang (1324)
Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Zhalong Wetland ····· YE Hua-xiang, ZANG Shu-ying, ZHANG Li-juan, *et al.* (1333)
Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals of the Typical Dredged Mud in Shanghai ····· TANG Qing-li, CHENG Jin-ping, GAO Hao-min, *et al.* (1340)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in Sludge from Wastewater Treatment Plants and Sludge Disposal in Chinese Coastal Areas ····· ZHANG Can, CHEN Hong, YU Yi-xuan, *et al.* (1345)
Comparison of the Estrogenic Activity of Organic Compounds in Source Water and Finished Water from the Yangtze River and Taihu Lake in Certain Areas of Jiangsu Province ····· JIN Tao, LÜ Xue-min, ZENG Yi-fan, *et al.* (1351)
Occurrence and Fate of Phthalates in Wastewater Treatment Plants in Beijing, China ····· ZHOU Yi-qi, LIU Yun-xia (1357)
Research on Sludge Toxicity Caused by DMF Biodegradation and Toxicity Spatial Distribution in Sludge Flocs ····· HU Yuan-yuan, YANG Na, DING Yi, *et al.* (1363)
Study on the Ecological Risk of Wild Veined Rapa Whelk (*Rapana venosa*) Exposured to Organotin Compounds in Bohai Bay, China ····· AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, SONG Shuang-shuang, *et al.* (1369)
Bioaccumulation of Mercury in *Crassostrea* sp. Exposed to Waste Seawater Discharged from a Coal-fired Power Plant Equipped with a Seawater Flue-gas Desulfuriaztion System ····· LIU Xi-yao, YUAN Dong-xing, CHEN Yao-jin (1374)
Effects of Imidazolium Chloride Ionic Liquids on the Acute Toxicity and Weight of Earthworm ····· HUANG Ruo-nan, FAN Jun-jie, TU Hong-zhi, *et al.* (1380)
Influencing Factors and Mechanism of Arsenic Removal During the Aluminum Coagulation Process ····· CHEN Gui-xia, HU Cheng-zhi, ZHU Ling-feng, *et al.* (1386)
Removal of DON in Micro-polluted Raw Water by Coagulation and Adsorption Using Activated Carbon ····· LIU Bing, YU Guo-zhong, GU Li, *et al.* (1392)
Mechanism of Catalytic Ozonation for the Degradation of Paracetamol by Activated Carbon ····· WANG Jia-yu, DAI Qi-zhou, YU Jie, *et al.* (1402)
Reductive Degradation of Chlorophenols in Aqueous Solution by Gamma Irradiation ····· PENG Yun-xia, HE Shi-jun, GONG Wen-qi, *et al.* (1411)
Effect of C/N Ratio on Nitrite Accumulation During Denitrification Process ····· YUAN Yi, HUANG Yong, DENG Hui-ping, *et al.* (1416)
Nitrous Oxide Emission During Denitrification for Activated Sludge Acclimated with Methanol as the Organic Carbon ····· ZHAI Xiao-feng, JIANG Cheng-ai, WU Guang-xue, *et al.* (1421)
Comparison and Optimization of Cellulose Carbon Source for Denitrification Filter ····· LI Bin, HAO Rui-xia (1428)
A Novel Municipal Wastewater Treating Process for Energy Production and Autotrophic Nitrogen Removal Based on ANAMMOX ····· LU Jian-cong, GAO Da-wen, SUN Xue-ying (1435)
Modeling and Dynamic Simulation of the Multimode Anaerobic/Anoxic/Aerobic Wastewater Treatment Process ····· ZHOU Zhen, WU Zhi-chao, WANG Zhi-wei, *et al.* (1442)
Comparing Microbial Community of High Ammonia Wastewater and Municipal Sewage in a Partial Nitrification System ····· ZHAO Zhi-rui, MA Bin, ZHANG Shu-jun, *et al.* (1448)
Analysis of the Fractal Structure of Activated Sludge Flocs ····· RUAN Xiao-dong, LIU Jun-xin (1457)
Rapid Cultivation of Aerobic Nitrifying Granular Sludge with Alternate Loading Method ····· SHEN Na, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, *et al.* (1464)
Acceleration of the Formation of Aerobic Granules in SBR by Inoculating Different Proportions and Different Diameters of Mature Aerobic Granules ····· XIONG Guang-cheng, PU Wen-hong, YANG Chang-zhu (1472)
Mechanisms of the Improvement in Dewaterability of Alkaline Fermented Sludge by Simultaneous Ammonium and Phosphate Recovery ····· ZHANG Chao, CHEN Yin-guang, GU Guo-wei (1479)
Use of Flow Cytometric Sorting to Assess the Diversity of Eukaryotic Picophytoplankton of Lakes ····· XIE Wei-wei, GONG Yi, WANG Zhi-wei, *et al.* (1485)
Allelopathy Effects of Ferulic Acid and Coumarin on *Microcystis aeruginosa* ····· GUO Ya-li, FU Hai-yan, HUANG Guo-he, *et al.* (1492)
Spatiotemporal Characteristics of Zooplankton Community Structure and Diversity in the Strong Temperature Increment Seawaters near Guohua Power Plant in Xiangshan Bay ····· ZHU Yi-feng, HUANG Jian-yi, LIN Xia, *et al.* (1498)
Screening of Epoxy-degrading Halophiles and Their Application in High-salt Wastewater Treatment ····· WANG Jin, XU Zhen, PENG Shu-chuan, *et al.* (1510)
Biodegradation of Decabromodiphenyl Ether by Intracellular Enzyme Obtained from *Pseudomonas aeruginosa* ····· SHI Guang-yu, YIN Hua, YE Jin-shao, *et al.* (1517)
Influence of Yeast Extract on the Fermentation of Glucose by the Demulsifying Strain *Alcaligenes* sp. S-XJ-1 ····· HUANG Xiang-feng, WANG Kai, LI Ming-xia, *et al.* (1524)
Phylogenetic Analysis of Methanogenic Corn Stalk Degrading Microbial Communities ····· QIAO Jiang-tao, GUO Rong-bo, YUAN Xian-zheng, *et al.* (1531)
Inhibition of Methanogenium by Erythromycin and Its Domestation ····· LIU Zi-xu, SUN Li-ping, LI Yu-you, *et al.* (1540)
Sand Box Study on Fingering Front Morphology for NAPLs Infiltrated in Homogeneous Porous Media ····· YANG Bin, LI Hui-ying, WU Bin, *et al.* (1545)
Vertical Distribution and Possible Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Sewage Area Soil ····· YAO Lin-lin, ZHANG Cai-xiang, LI Jia-le, *et al.* (1553)
Characteristic and Evaluation of Soil Pollution by Heavy Metal in Different Functional Zones of Hohhot ····· GUO Wei, SUN Wen-hui, ZHAO Ren-xin, *et al.* (1561)
Distribution Characteristics of Rice Photosynthesized Carbon in Soil Aggregates of Different Size and Density ····· LI Miao-miao, NIE San-an, CHEN Xiao-juan, *et al.* (1568)
Profile of Soil Microbial Biomass Carbon in Different Types of Subtropical Paddy Soils ····· SHENG Hao, ZHOU Ping, YUAN Hong, *et al.* (1576)
Effect of Composting Organic Fertilizer Supplies on Hexachlorobenzene Dechlorination in Paddy Soils ····· LIU Cui-ying, JIANG Xin (1583)
Remediation of Cu-Pb-Contaminated Loess Soil by Leaching with Chelating Agent and Biosurfactant ····· LIU Xia, WANG Jian-tao, ZHANG Meng, *et al.* (1590)
Effects of Different Temperatures Biochar on Adsorption of Pb(Ⅱ) on Variable Charge Soils ····· JIANG Tian-yu, JIANG Jun, XU Ren-kou, *et al.* (1598)
Preparation and Performance Investigation of *Trichoderma viride*-Modified Corn Stalk as Sorbent Materials for Oil Spills ····· LAN Zhou-lin, PENG Dan, GUO Chu-ling, *et al.* (1605)
Removal of PO_4^{3-} from Solution, Wastewater and Seawater by Modification and Granulation Magnesium and Aluminium Layered Double Hydroxide ····· XING Kun, WANG Hai-zeng (1611)
Influence of Carboxylic Carbon Nanotube Supported Platinum Catalyst on Cathode Oxygen Reduction Performance of MFC ····· TU Li-xing, ZHU Neng-wu, WU Ping-xiao, *et al.* (1617)
Flue Gas Desulfurization by a Novel Biomass Activated Carbon ····· LIU Jie-ling, TANG Zheng-guang, CHEN Jie, *et al.* (1623)
Method for Grading Industrial Sectors in Energy Consumption and Its Application ····· MAO Jian-su, MA Lan (1628)
Dynamics and Environmental Load of Food Carbon Consumption During Urbanization: A Case Study of Xiamen City, China ····· YAN Zhen, CUI Sheng-hui, LI Gui-lin, *et al.* (1636)

《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）

2013 年 4 月 15 日　34 卷　第 4 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 34　No. 4　Apr. 15, 2013

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：90.00 元　　**国外发行代号**：M 205

国内外公开发行