

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第7期

Vol.34 No.7

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

|                                                                             |                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 唐山市大气颗粒物 OC/EC 浓度谱分布观测研究 .....                                              | 郭育红, 辛金元, 王跃思, 温天雪, 李杏茹, 封孝信 (2497)              |
| 北京东灵山地区主要大气污染物浓度变化特征 .....                                                  | 于阳春, 胡波, 王跃思 (2505)                              |
| 奥运前期与奥运期间北京市大气细颗粒物特征比较分析 .....                                              | 张菊, 欧阳志云, 苗鸿, 王效科, 任玉芬, 宋文质 (2512)               |
| 华东森林及高山背景区域臭氧变化特征及影响因素 .....                                                | 苏彬彬 (2519)                                       |
| 北京市居家空气微生物粒径及分布特征研究 .....                                                   | 方治国, 孙平, 欧阳志云, 刘芄, 孙力, 王小勇 (2526)                |
| 民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究 .....                                              | 海婷婷, 陈颖军, 王艳, 田崇国, 林田 (2533)                     |
| 醇类汽油车醇醛酮、芳香烃和烯烃类排放的试验研究 .....                                               | 张凡, 王建海, 王小臣, 王建昕 (2539)                         |
| 微波解吸-催化燃烧净化甲苯研究 .....                                                       | 曹晓强, 张浩, 黄学敏 (2546)                              |
| 生物滴滤池对 BTEX 的去除及相应细菌群落分析 .....                                              | 李建军, 廖东奇, 许玫英, 孙国萍 (2552)                        |
| 炼油厂废水处理站挥发性羰基化合物成分谱研究 .....                                                 | 周博宇, 刘旺, 王伯光, 周咪, 黄青, 周磊 (2560)                  |
| 春季东、黄海溶解甲烷的分布和海气交换通量 .....                                                  | 曹兴朋, 张桂玲, 马啸, 张国玲, 刘素美 (2565)                    |
| 千岛湖湖泊区水体季节性分层特征研究 .....                                                     | 董春颖, 虞左明, 吴志旭, 吴春金 (2574)                        |
| 新安江流域土地利用结构对水质的影响 .....                                                     | 曹芳芳, 李雪, 王东, 赵越, 王玉秋 (2582)                      |
| 长江中下游草型湖泊浮游植物群落及其与环境因子的典范对应分析 .....                                         | 孟睿, 何连生, 过龙根, 席北斗, 李中强, 舒俭民, 刁晓君, 李必才 (2588)     |
| 河口盐度梯度下溶解态核酸的微生物可利用性 .....                                                  | 杨青青, 李朋辉, 黄清辉 (2597)                             |
| 水藻暴发的影响因素定量化研究初步 .....                                                      | 张卓, 宋志尧, 黄昌春, 俞肇元 (2603)                         |
| 深水型水库藻类功能组时空演替及生境变化的影响 .....                                                | 卢金锁, 胡亚潘 (2611)                                  |
| 结合水体光学分类反演太湖总悬浮物浓度 .....                                                    | 周晓宇, 孙德勇, 李云梅, 李俊生, 龚绍琦 (2618)                   |
| Subwet 模型在人工湿地设计中的应用 .....                                                  | 李慧峰, 黄津辉, 林超 (2628)                              |
| 白洋淀荷茎叶提取液对铜绿微囊藻及四尾栅藻化感效应 .....                                              | 何连生, 孟繁丽, 刁晓君, 李一葳, 孟睿, 席北斗, 舒俭民 (2637)          |
| 苦草 ( <i>Vallisneria spiralis</i> ) 对城市缓流河道黑臭底泥理化性质的影响 .....                 | 许宽, 刘波, 王国祥, 马久远, 曹勋, 周峰 (2642)                  |
| 铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究 .....                                             | 汤洁, 王卓行, 徐新华 (2650)                              |
| 铁铜催化剂非均相 Fenton 降解苯酚及机制研究 .....                                             | 杨岳主, 李玉平, 杨道武, 段锋, 曹宏斌 (2658)                    |
| 不同形态无机氮对水中微量药物安替比林光降解效能影响 .....                                             | 赵倩, 陈超, 封莉, 张立秋 (2665)                           |
| 邻苯二甲酸二甲酯的紫外光-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 降解机制研究 .....                     | 刘青, 陈成, 陈泓哲, 杨绍贵, 何欢, 孙成 (2670)                  |
| 二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd <sup>2+</sup> 离子的吸附研究 .....                        | 张萌, 杨亚提, 秦睿, 王力, 张增强, 李忠宏, 李荣华, 孟昭福 (2677)       |
| 酸化蛭石的表面有机修饰及其对疏水性微污染物的吸附 .....                                              | 蒋争明, 于旭彪, 胡芸, 任源, 李雪辉, 韦朝海 (2686)                |
| 基于废陶瓷的多孔陶瓷研制及其对 Ni <sup>2+</sup> 的吸附性能 .....                                | 张永利, 王承智, 史册, 尚玲玲, 马瑞, 董婉莉 (2694)                |
| 树皮支持的厌氧生物法去除地下水中的高氯酸盐 .....                                                 | 王蕊, 刘菲, 陈楠, 陈鸿汉 (2704)                           |
| Cr(VI) 污染地下水修复的 PRB 填料实验研究 .....                                            | 朱文会, 董良飞, 王兴润, 翟亚丽 (2711)                        |
| 化学沉淀法去除稀土湿法冶炼废水中钙与高浓度氨氮研究 .....                                             | 王浩, 成官文, 宋晓薇, 徐子涵, 蒙金结, 董传强 (2718)               |
| 镍铁尾矿硫酸浸出动力学研究 .....                                                         | 陈安安, 周少奇, 黄鹏飞 (2729)                             |
| HRT 对 A <sup>2</sup> O 工艺中典型多环麝香迁移转化的影响 .....                               | 刘鹏程, 黄满红, 陈东辉, 陈亮 (2735)                         |
| 发酵液作为 EBPR 碳源的动力学模拟 .....                                                   | 张超, 陈银广 (2741)                                   |
| 强化污泥利用水解反应器改善碳源与污泥减量作用研究 .....                                              | 熊娅, 王强, 宋英豪, 朱民, 林秀军 (2748)                      |
| 污泥胞外聚合物的提取方法及其对污泥脱水性能的影响 .....                                              | 周俊, 周立祥, 黄焕忠 (2752)                              |
| 不同粒径铁铝泥对砷(Ⅲ)的吸附效果 .....                                                     | 林璐, 胥嘉瑞, 吴昊, 王昌辉, 裴元生 (2758)                     |
| 我国畜禽粪便污染的区域差异与发展趋势分析 .....                                                  | 仇焕广, 廖绍攀, 井月, 栾江 (2766)                          |
| 浙北平原富硒土壤资源区硒来源的定量分离 .....                                                   | 徐明星, 潘卫丰, 岑静, 马学文 (2775)                         |
| 三江平原土地利用方式变化对土壤锰形态影响 .....                                                  | 张仲胜, 吕宪国, 宋晓林 (2782)                             |
| 吉林前郭水田土壤有机碳垂直分布规律和储量研究 .....                                                | 汤洁, 张雯辉, 李昭阳, 张楠, 胡猛 (2788)                      |
| 关中地区农田土壤有机碳固存速率及影响因素: 以陕西武功县为例 .....                                        | 张晓伟, 许明祥 (2793)                                  |
| 三峡库区不同林草措施土壤活性有机碳及抗蚀性研究 .....                                               | 黄茹, 黄林, 何丙辉, 周立江, 于传, 王峰 (2800)                  |
| 土壤自养微生物同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: <sup>14</sup> C 连续标记法 .....                       | 史然, 陈晓娟, 吴小红, 简燕, 袁红朝, 葛体达, 隋方功, 童成立, 吴金水 (2809) |
| 西南丘陵区保护性耕作下小麦农田土壤呼吸及影响因素分析 .....                                            | 张赛, 张晓雨, 王龙昌, 罗海秀, 周航飞, 马仲炼, 张翠微 (2815)          |
| 丹江口水库迁建区土壤有机氯农药的分布特征及风险评价 .....                                             | 李子成, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 赵艳民, 时瑶 (2821)                |
| 农药企业场地苯系物污染风险及调控对策 .....                                                    | 庞博, 王铁宇, 杜立宇, 谭冰, 朱朝云, 吕永龙 (2829)                |
| 水分管理对硫铁镉在水稻根区变化规律及其在水稻中积累的影响 .....                                          | 张雪霞, 张晓霞, 郑煜基, 王荣萍, 陈能场, 卢普相 (2837)              |
| 硝酸盐对沉积物中有机物氧化减量及微生物群落结构的影响 .....                                            | 刘近, 邓代永, 孙国萍, 刘永定, 许玫英 (2847)                    |
| 零价铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的促进作用 .....                                              | 周庆, 陈杏娟, 郭俊, 孙国萍, 许玫英 (2855)                     |
| 2 株好氧反硝化菌的筛选及其强化贫营养生物膜脱氮效果 .....                                            | 全向春, 岑艳, 钱殷 (2862)                               |
| 反硝化聚磷菌快速富集、培养及其荧光原位杂交技术鉴别 .....                                             | 刘立, 汤兵, 黄绍松, 付丰连, 张启泰, 黎健彬, 罗建中 (2869)           |
| 1 株反硝化除磷菌的鉴定及其反硝化功能基因研究 .....                                               | 张倩, 王弘宇, 桑穗姣, 李孟, 杨开, 马放 (2876)                  |
| 1 株高效 BBP 降解菌的分离与特性研究 .....                                                 | 陈湖星, 杨雪, 张凯, 钟秋, 郭佳, 王攀, 熊丽, 刘德立 (2882)          |
| 微生物-化学水解联合作用下烟嘧磺隆的降解 .....                                                  | 张小林, 李咏梅, 袁志文 (2889)                             |
| 扑草净降解菌的分离、筛选与鉴定及降解特性初步研究 .....                                              | 周际海, 孙向武, 胡锋, 李辉信 (2894)                         |
| 固定化 <i>Lysinibacillus cresolovorans</i> 的 PVA-SA-PHB-AC 复合载体制备及间甲酚的降解 ..... | 李婷, 任源, 韦朝海 (2899)                               |
| 生物破乳菌 <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 表面活性物质提取与其破乳特性分析 .....                  | 黄翔峰, 张树聪, 彭开彰, 陆丽君, 刘佳 (2906)                    |
| A <sup>2</sup> O 工艺活性污泥中可培养丝状细菌的多样性 .....                                   | 高莎, 金德才, 赵志瑞, 齐嵘, 彭霞薇, 白志辉 (2912)                |
| 生活垃圾堆肥渗滤液污染物组成与演化规律研究 .....                                                 | 李丹, 何小松, 席北斗, 魏自民, 潘红卫, 赵国鹏, 崔东宇 (2918)          |
| 专辑征稿通知 (2551) 《环境科学》征稿简则 (2685) 《环境科学》征订启事 (2868) 信息 (2875)                 |                                                  |

# 不同形态无机氮对水中微量药物安替比林光降解效能影响

赵倩, 陈超, 封莉, 张立秋\*

(北京林业大学环境科学与工程学院, 北京市水体污染源控制技术重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 在 300 W 氙灯光照条件下, 研究了消炎镇痛类药物安替比林(ANT)在纯水中的光降解效能与机制, 重点考察了水中不同形态无机氮及  $pE$  值对 ANT 光降解效能的影响。结果表明, ANT 在不同条件下的光降解均符合假一级反应动力学; ANT 在纯水中的光降解包括直接光解以及由羟基自由基( $\cdot OH$ )和单线态氧( $^1O_2$ )参与的自敏化光解, 贡献率分别为 55.27%、22.19% 和 22.54%。不同形态无机氮( $NH_4^+$ 、 $NO_2^-$  和  $NO_3^-$ )单独存在条件下对 ANT 光降解效能的影响差异较大。在  $pE$  值较低时, 即无机氮主要以  $NH_4^+$  形式存在, 对 ANT 的光降解几乎没有影响; 随着  $pE$  值的升高(由 4.82 ~ 6.85),  $NH_4^+$  向  $NO_2^-$  转化, 由于  $NO_2^-$  不仅能与 ANT 竞争吸收光子, 同时还对  $\cdot OH$  具有较强的淬灭作用, 使得其对 ANT 光降解的抑制作用逐渐增强, 当  $pE$  值达到 6.85, 即无机氮主要以  $NO_2^-$  形式存在时, ANT 光降解的抑制率达到最高为 35.31%; 随着  $pE$  值的继续升高(由 6.85 ~ 8.15),  $NO_2^-$  向  $NO_3^-$  转化, 对 ANT 光降解的抑制作用逐渐减弱。

**关键词:** 安替比林; 光降解;  $NH_4^+$ ;  $NO_2^-$ ;  $NO_3^-$ ;  $pE$

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)07-2665-05

## Effect of Different Forms of Inorganic Nitrogen on the Photodegradation of Antipyrine in Water

ZHAO Qian, CHEN Chao, FENG Li, ZHANG Li-qiu

(Beijing Key Laboratory for Source Control Technology of Water Pollution, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The photodegradation performance and mechanisms of antipyrine (ANT, a member of anti-inflammatory analgesics) under simulated irradiation using a 300 W Xenon lamp were explored in this study. And the variation of the photodegradation of ANT in the presence of different forms of nitrogen and different  $pE$  values in the aqueous environment were also investigated. The results demonstrated that ANT photodegradation proceeds via pseudo first-order kinetics in all cases. Photodegradation of ANT in water occurs through direct photodegradation and self-sensitization via reactions with hydroxyl radical ( $\cdot OH$ ) and singlet oxygen ( $^1O_2$ ). Presence of different forms of inorganic nitrogen ( $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$  and  $NO_3^-$ ) showed rather different effects. At low  $pE$  value ( $< 5$ ),  $NH_4^+$  was the main form of inorganic nitrogen, and little effect was observed on ANT photodegradation. With the increase of  $pE$  value from 4.82 to 6.85, nitrogen form changed from  $NH_4^+$  to  $NO_2^-$  accordingly, and the inhibiting effect increased gradually due to their competitive absorption for the irradiation and  $NO_2^-$  acting as a scavenger of  $\cdot OH$ . At  $pE$  6.85,  $NO_2^-$  was the main form of inorganic nitrogen, which showed a maximum inhibiting rate of 35.31%. When the  $pE$  value continued to increase from 6.85 to 8.15, the nitrogen form changed from  $NO_2^-$  to  $NO_3^-$ , and the suppression effect on ANT photodegradation decreased.

**Key words:** antipyrine(ANT); photodegradation; ammonium; nitrite; nitrate;  $pE$

安替比林(ANT)是一种广泛使用的消炎镇痛类药物,在世界各国的城市污水、地表水、地下水、甚至饮用水中均有检出(浓度介于  $\mu g \cdot L^{-1}$  ~  $ng \cdot L^{-1}$ )<sup>[1,2]</sup>,如在德国 Berlin 的地下水和饮用水中检出的 ANT 浓度高达  $0.05 \sim 2.5 \mu g \cdot L^{-1}$ <sup>[3,4]</sup>;我国饮用水中 ANT 的检出率和检出浓度也较高(出现次数 4/6, 平均值  $1.34 \sim 2.22 ng \cdot L^{-1}$ )<sup>[5]</sup>。ANT 对肺及黏膜具有毒性,长期暴露将会导致靶器官受损,对人体健康产生潜在威胁。研究发现,光降解是药物污染物在地表水环境中一条重要的去除途径<sup>[6~8]</sup>,并可强烈影响此类污染物的生态毒理效应<sup>[9,10]</sup>。

ANT 易于光降解,其在 UV 光氧化条件下的去除率可达 95.78%,而布洛芬和苯海拉明的去除率仅为 27.40% 和 26.34%<sup>[11]</sup>。Tusnelda 等<sup>[12]</sup>研究表明,药物的光降解效率不仅与药物本身特性有关,还与光照强度、水中共存组分(如  $NO_3^-$ 、天然有机物)等因素密切相关。

收稿日期: 2012-10-26; 修订日期: 2012-11-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51178046); 中央高校基本科研业务费专项(YX2011-12, TD2011-22)

作者简介: 赵倩(1988~),女,硕士研究生,主要研究方向为水中微量药物的光降解效能及机制, E-mail: 15824830792@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: zhangliqiu@163.com

在天然水环境中,  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  是氮元素的重要存在形态.  $\text{NH}_4^+$  光化学性质稳定, 而  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  光化学性质不稳定, 经直接光解可产生多种活性中间体, 是  $\cdot\text{OH}$  的重要来源之一<sup>[13]</sup>.  $\text{NO}_3^-$  在天然水环境中的浓度一般为  $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 具有光化学活性, 可以加速有机污染物的光解, 如环丙沙星的光降解速率随着  $\text{NO}_3^-$  浓度的增高而加快<sup>[14]</sup>; 但  $\text{NO}_3^-$  也会竞争吸收光子, 对有机污染物的光降解产生抑制作用, 如  $\text{NO}_3^-$  浓度的增大对双氯芬酸光降解的抑制效应随之加强<sup>[15,16]</sup>.  $\text{NO}_2^-$  易被氧化, 在天然水环境中浓度相对较低, 但却会对有机污染物的光降解产生很大的影响.  $\text{NO}_2^-$  能够在光照条件下产生  $\cdot\text{OH}$  和硝基自由基 ( $\cdot\text{NO}_2$ ) 等活性基团促进有机物的光降解, 但另一方面,  $\text{NO}_2^-$  还可能和生成的  $\cdot\text{OH}$  继续反应生成稳定的化合物, 导致  $\cdot\text{OH}$  的猝灭, 从而抑制有机物的光降解. 辛颖等<sup>[17]</sup> 研究了  $\text{NO}_2^-$  对壬基酚聚氧乙烯醚光降解的影响, 发现  $\text{NO}_2^-$  明显促进了光降解的速率; 王丹军等<sup>[18]</sup> 研究则发现  $\text{NO}_2^-$  能够猝灭  $\cdot\text{OH}$ , 从而抑制了氯苯嘧啶醇的光降解速率. 目前, 关于水中  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  等不同形态无机氮对 ANT 光降解效能影响方面的研究较少, 影响机制尚不清楚. 本研究选择氙灯光源模拟自然光, 重点考察强化光照条件下不同形态无机氮及  $\text{pE}$  值对 ANT 光降解效能的影响.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂

ANT 购于日本 WAKO, 纯度 >99%; 甲醇、异丙醇(IPA), 乙腈、醋酸均为色谱纯; 硝酸钠、亚硝酸钠、硫酸铵均为市售分析纯试剂; 试验所用水由超纯水系统(Classic UVF, ALGA, UK)制得.

### 1.2 试验方法

(1) 纯水中 ANT 光降解试验 移取 5 mL 储备液( $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 配成 100 mL 浓度为  $500 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  ANT 水溶液, 转移至 250 mL 具塞硼化玻璃反应器, 开启磁力搅拌器(SH-3A, 北京金紫光科技), 转速  $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 在 300 W 氙弧灯(CEL-HXUV300, 北京中教金源科技有限公司)照射条件下进行反应, 光强为  $1200 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 每隔一段时间进行取样, 用  $0.22 \text{ } \mu\text{m}$  的滤膜过滤后测定 ANT 浓度. 同时, 进行暗反应对照试验.

(2) 不同形态无机氮对 ANT 光降解影响试验 取 5 mL ANT 储备液 3 份, 配成分别含 0.5

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的 100 mL ANT 水溶液, 进行光降解试验. 试验过程同纯水中 ANT 光降解试验.

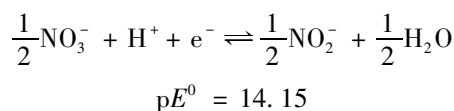
(3) 淬灭性试验 探讨 ANT 在纯水及不同形态无机氮存在条件下的光降解机制时, 分别向目标溶液中添加异丙醇(IPA 和  $\cdot\text{OH}$  淬灭剂) 和叠氮化钠( $\text{NaN}_3$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $^1\text{O}_2$  淬灭剂) 进行相应的淬灭性实验, 间隔取样, 测定 ANT 浓度的变化, 并利用公式(1)、(2)分别计算 ANT 在光降解过程中  $\cdot\text{OH}$  和  $^1\text{O}_2$  参与的自敏化光解贡献率.

$$R_{\cdot\text{OH}} = \frac{k_{\cdot\text{OH}}}{k} \approx \frac{k - k_{\text{IPA}}}{k} \quad (1)$$

$$R_{^1\text{O}_2} = \frac{k_{^1\text{O}_2}}{k} \approx \frac{k_{\text{IPA}} - k_{\text{NaN}_3}}{k} \quad (2)$$

式中,  $k$  是纯水中 ANT 的光降解速率常数,  $k_{\cdot\text{OH}}$ ,  $k_{^1\text{O}_2}$  分别为纯水中添加异丙醇、纯水添加  $\text{NaN}_3$  时 ANT 的光降解速率常数.

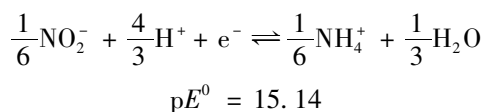
(4) 不同  $\text{pE}$  值条件下 ANT 光降解试验  $\text{pE}$  用于衡量溶液接收或迁移电子的趋势, 是氧化还原平衡体系电子浓度的负对数( $\text{pE} = -\lg E$ ,  $E$  为氧化还原电位), 根据水中  $\text{NH}_4^+$ - $\text{NO}_2^-$ - $\text{NO}_3^-$  体系的对数浓度图<sup>[19]</sup>, 由  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  的半反应式( $\text{pE}^0$  是氧化态和还原态浓度相等时的  $\text{pE}$  值):



可得:

$$\text{pE} = 7.15 + \lg \frac{[\text{NO}_3^-]^{\frac{1}{2}}}{[\text{NO}_2^-]^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

根据  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NH}_4^+$  的半反应式:



可得:

$$\text{pE} = 5.82 + \lg \frac{[\text{NO}_2^-]^{\frac{1}{6}}}{[\text{NH}_4^+]^{\frac{1}{6}}} \quad (4)$$

由公式(3)和(4)可知, 当  $\text{pE}$  值小于 5.82 时, 无机氮主要以  $\text{NH}_4^+$  的形式存在; 当  $\text{pE}$  值在 5.82 ~ 7.15 之间时, 主要以  $\text{NO}_2^-$  的形式存在; 当  $\text{pE}$  值大于 7.15 时, 主要以  $\text{NO}_3^-$  的形式存在. 因此, 在总氮浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  条件下, 分别配置  $[\text{NH}_4^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_2^-] = 1$ 、 $[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_2^-] = 1/4$ 、 $[\text{NO}_2^-]/[\text{NO}_3^-] = 1$ 、

$[\text{NO}_2^-]/[\text{NO}_3^-] = 4$ 、 $[\text{NO}_3^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 ANT 反应溶液 100 mL, 即对应  $\text{pE}$  值分别为 4.82、5.82、5.92、6.85、7.15、8.15 时, 考察不同形态氮共存对 ANT 光降解效能的影响。

### 1.3 分析方法

ANT 浓度采用高效液相色谱 (HPLC, Agilent1260, 美国) 进行测定, 色谱柱为 Poroshell 120 EC-C18 (4.6 mm  $\times$  50 mm 2.7  $\mu\text{m}$ , Agilent), 流动相为  $V(\text{甲醇}): V(2\% \text{醋酸溶液}): V(\text{乙腈}) = 5: 10: 85$ , 流速  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 进样量 5  $\mu\text{L}$ , 柱温  $30^\circ\text{C}$ , UV 检测器; 经紫外可见分光光度计 (Evolution 300 PC, 美国) 扫描选定 ANT 检测波长为 242 nm, 采用外标法根据峰面积大小对 ANT 进行定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纯水中 ANT 的光降解效能与机制

ANT 的光降解过程可以用假一级反应动力学来模拟 (图 1)。16 min 内 ANT 光降解率达到了 90% 以上, 说明 ANT 比较容易发生光降解。暗反应对照样品放置 5 d 后, ANT 的剩余浓度仍为初始浓度的 97.64%, 可以认为 ANT 不易发生水解<sup>[20]</sup>。

ANT 的光降解可分为直接光解、间接光解和自敏化光解, 在纯水中的光降解过程由于不存在光敏剂的激发, 所以只有直接光解和自敏化光解。直接光解即激发态的 ANT 分子通过化学失活发生直接分解, 自敏化光解是激发态的 ANT 分子与水中的  $\text{O}_2$  发生能量转移, 反应生成  $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$  等活性氧物种 (ROS), 进而氧化 ANT。陈勇等<sup>[21]</sup>研究表明, 与水中的  $\cdot\text{OH}$  反应是 ANT 发生降解去除的重要途径。因此, 为了确定自敏化光降解对 ANT 的去除贡献, 进

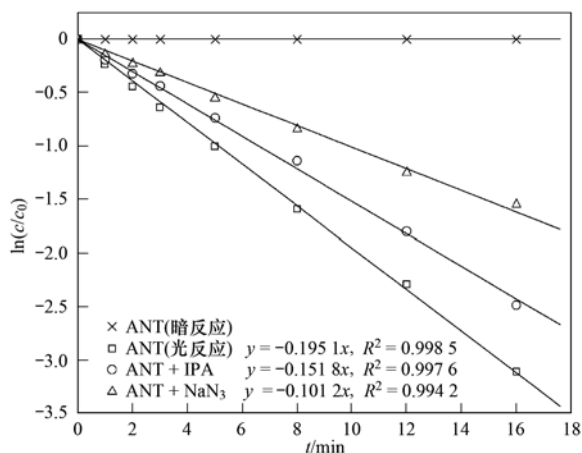


图 1 纯水中及添加  $\text{NaN}_3$  和异丙醇条件下 ANT 的光降解效能  
Fig. 1 Photodegradation of ANT in pure water, and in the presence of  $\text{NaN}_3$  and isopropanol, respectively

行了 ROS 淬灭试验 (图 1)。可以看出, 在反应体系中添加 IPA 和  $\text{NaN}_3$  后, 均在一定程度上抑制了 ANT 的光降解过程。由此可以推断, 氙灯强化光照条件下, 纯水中 ANT 发生了  $\cdot\text{OH}$  和  $^1\text{O}_2$  参与的自敏化光氧化反应, 按公式 (1)、(2) 计算得到  $\cdot\text{OH}$  和  $^1\text{O}_2$  参与的自敏化光降解对 ANT 的去除贡献率分别为 22.19% 和 22.54%, 而直接光解贡献率为 55.27%。可见, 纯水中 ANT 光降解以直接光解为主, 但 ROS 参与的自敏化光解在 ANT 的降解过程中也起着重要作用。

### 2.2 不同形态无机氮对 ANT 光降解的影响

在  $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  存在条件下, ANT 的光降解速率常数分别为 0.1918、0.1387、0.1845  $\text{min}^{-1}$ , 对应半衰期为 3.6158、4.2787、3.7126 min (图 2)。与纯水中 ANT 的光降解过程相比,  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的加入对 ANT 光降解效能的影响差异较大, 其中  $\text{NH}_4^+$  性质稳定, 既不会吸收光产生活性基团, 也不会和 ANT 竞争吸收光子 (图 3), 因此对 ANT 的光降解速率几乎没有影响。

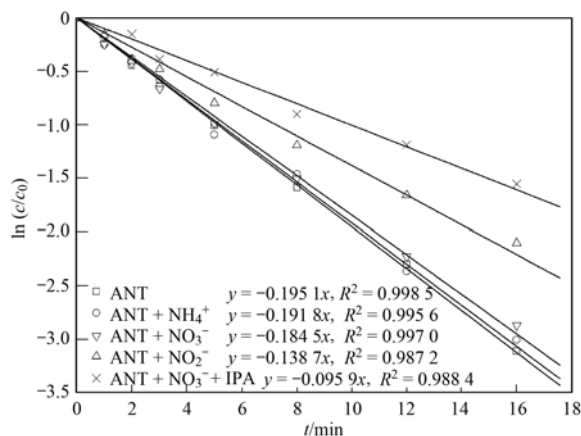


图 2  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  对 ANT 光降解效能的影响

Fig. 2 Effects of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$  on the photodegradation of ANT

$\text{NO}_3^-$  的加入使得 ANT 的光降解过程受到轻微程度的抑制, 抑制率为 5.43%。有研究表明,  $\text{NO}_3^-$  在氙灯光照条件下可吸收能量跃迁到三线激发态, 三线激发态失活可生成  $\cdot\text{NO}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  等活性物种, 从而引起有机物的氧化反应<sup>[22,23]</sup>;  $\text{NO}_3^-$  存在条件下的淬灭性试验结果表明, 1% IPA 的加入的确大大抑制了 ANT 的光降解, 光降解速率常数由  $0.1845 \text{ min}^{-1}$  降至  $0.0959 \text{ min}^{-1}$ , 抑制率高达 48.02%, 说明  $\text{NO}_3^-$  存在条件下,  $\cdot\text{OH}$  参与的自敏化光解贡献率增加。而本试验中  $\text{NO}_3^-$  存在条件下实际得到的光降解速率常数下

降,推测主要是  $\text{NO}_3^-$  的光掩蔽效应在其中起了非常关键的作用. 由  $\text{NO}_3^-$  的紫外-可见吸收波谱可知(图 3),其最大吸收波长分别是 200 nm 和 310 nm,与 ANT 在紫外波段的光吸收值有较大程度的重叠,且吸收值远远大于 ANT 分子本身,这可能是  $\text{NO}_3^-$  对 ANT 光降解产生抑制的主要原因.

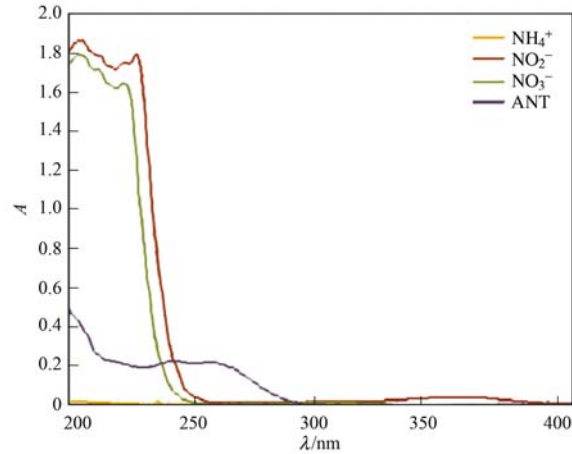
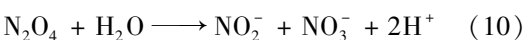
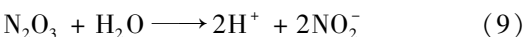
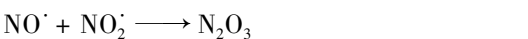
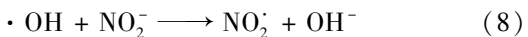
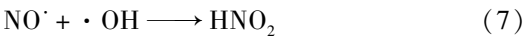
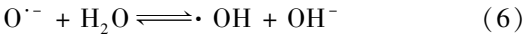
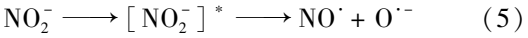


图 3 ANT、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的紫外吸收光谱

Fig. 3 UV absorption spectrum of ANT,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$

3 种形态的无机氮中, $\text{NO}_2^-$  对 ANT 光降解速率的抑制作用最为明显,抑制率达到了 28.91%. 由图 3 可知, $\text{NO}_2^-$  的主要吸收带在 300 ~ 410 nm,其最大吸收波长为 356 nm,也可以与 ANT 竞争吸收光子. 同时有研究表明, $\text{NO}_2^-$  可以淬灭水溶液中的  $\cdot\text{OH}$ <sup>[24]</sup>,因而会对 ANT 的光降解过程产生抑制. 由  $\text{NO}_2^-$  的光化学反应过程式(5)~(10)可见, $\text{NO}_2^-$  与  $\cdot\text{OH}$ 反应生成了相对稳定的化合物,光氧化速率变

慢;同时,反应过程中生成的部分化合物溶于水电离出  $\text{H}^+$ ,使水溶液 pH 值下降,将进一步抑制叔胺类药物 ANT 的光降解<sup>[21]</sup>.



2.3 不同 pE 值的影响

在实际水体中,无机氮以多种形态存在,并且可以相互转化. 不同的 pE 值模拟了环境条件下不同无机氮的共存形态,其对 ANT 光解的影响如表 1 所示. 可以看出:pE 值从低到高变化过程中,ANT 光降解速率常数呈现出先减小后增大的趋势. pE 值由 4.82 升至 6.85 过程中, $\text{NH}_4^+$  逐渐向  $\text{NO}_2^-$  转化,对 ANT 光降解的抑制作用越来越明显,当 pE 值达到 6.85,即无机氮主要以  $\text{NO}_2^-$  形式存在时,对 ANT 光降解的抑制率达到最高为 35.31%;随着 pE 值继续升高至 8.15 过程中, $\text{NO}_2^-$  向  $\text{NO}_3^-$  转化,对 ANT 光降解的抑制作用逐渐减弱. 比较理论抑制率(不同形态氮单独存在抑制率之和)和实际抑制率可知,当  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_2^-$  共存或  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  共存时,对 ANT 降解实际抑制率小于理论抑制率,说明共存离子之间存在拮抗作用.

表 1 不同 pE 值对 ANT 光降解的影响

Table 1 Effect of different pE value on the photodegradation of ANT

| 模拟<br>pE 值 | 无机氮浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ |                 |                 | $k/\text{min}^{-1}$ | $t_{1/2}$ | $R^2$   | 理论抑制率 <sup>1)</sup><br>/% | 实际抑制率<br>/% |
|------------|----------------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------|---------|---------------------------|-------------|
|            | $\text{NO}_3^-$                        | $\text{NO}_2^-$ | $\text{NH}_4^+$ |                     |           |         |                           |             |
| 4.82       | 0.00                                   | 0.00            | 1.00            | 0.189 0             | 3.613 9   | 0.998 0 | 6.86                      | 6.86        |
| 5.82       | 0.00                                   | 0.50            | 0.50            | 0.143 3             | 4.837 0   | 0.991 0 | 30.60                     | 26.55       |
| 5.92       | 0.00                                   | 0.80            | 0.20            | 0.135 3             | 5.123 0   | 0.995 8 | 38.92                     | 30.65       |
| 6.85       | 0.20                                   | 0.80            | 0.00            | 0.126 2             | 5.492 5   | 0.986 6 | 42.69                     | 35.31       |
| 7.15       | 0.50                                   | 0.50            | 0.00            | 0.138 2             | 5.015 5   | 0.994 3 | 34.34                     | 29.16       |
| 8.15       | 1.0                                    | 0.00            | 0.00            | 0.169 6             | 4.099 0   | 0.990 0 | 13.33                     | 13.33       |

1) 光解的促进(抑制率)  $\eta = (k_i - k_0)/k_0 \times 100\%$ , 正值表示促进作用,负值表示抑制作用,  $k_0$  为 ANT 单独光照时的光解速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_i$  为  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  存在时,ANT 光照时的光解速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ )

3 结论

ANT 在氙灯强化光照条件下的光降解可以用假一级反应动力学来模拟,其在纯水中的光降解主要包括直接光解、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2$ 参与的自敏化光解,贡

献率分别是 55.27%、22.19% 和 22.54%.  $\text{NH}_4^+$  对 ANT 的光降解速率影响不明显, $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  在氙灯光源发射波长范围内有强吸收带,和 ANT 竞争吸收光子,其光掩蔽效应导致 ANT 光降解受到抑制,而  $\text{NO}_2^-$  比  $\text{NO}_3^-$  抑制作用更强,是由于  $\text{NO}_2^-$  对  $\cdot\text{OH}$



的光淬灭效应更强。pE 值较低时,无机氮主要以  $\text{NH}_4^+$  形式存在,对 ANT 光解几乎没有影响;随着 pE 值的提高,无机氮逐渐由  $\text{NH}_4^+$  形式向  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  形式转化,ANT 光降解速率常数先减小后增大,当以  $\text{NO}_2^-$  为主要存在形态时对 ANT 光降解抑制效应最大。 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_2^-$  共存或  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  共存时,其对 ANT 光解的抑制作用小于各离子单独存在时抑制作用的加和,说明不同形态无机氮共存时存在一定的拮抗作用。

#### 参考文献:

- [1] Halling-Sørensen B, Nors Nielsen S, Lanzkey P F, *et al.* Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-a review[J]. Chemosphere, 1998, **36**(2): 357-393.
- [2] Watkinson A J, Murby E J, Kolpin D W, *et al.* The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water[J]. The Science of the Total Environment, 2009, **407**(8): 2711-2723.
- [3] Zühlke S, Dünnbier U, Heberer T. Detection and identification of phenazone-type drugs and their microbial metabolites in ground and drinking water applying solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection[J]. Journal of Chromatography A, 2004, **1050**(2): 201-209.
- [4] Reddersen K, Heberer T, Dünnbier U. Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground and drinking water[J]. Chemosphere, 2002, **49**(6): 539-544.
- [5] 喻峥嵘, 乔铁军, 张锡辉. 某市饮用水系统中药品和个人护理用品的调查研究[J]. 给水排水, 2010, **36**(9): 24-28.
- [6] Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: a review [J]. Aquatic Sciences, 2003, **65**(4): 320-341.
- [7] Edlund B L, Arnold W A, McNeill K. Aquatic photochemistry of nitrofurant antibiotics [J]. Environment Science and Technology, 2006, **40**(17): 5422-5427.
- [8] Stackelberg P E, Furlong E T, Meyer M T, *et al.* Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant [J]. The Science of the Total Environment, 2004, **329**(1-3): 99-113.
- [9] Jiao S J, Zheng S R, Yin D Q, *et al.* Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria[J]. Chemosphere, 2008, **73**(3): 377-382.
- [10] Jung J, Kim Y, Kim J, *et al.* Environmental levels of ultraviolet light potentiate the toxicity of sulfonamide antibiotics in *Daphnia magna*[J]. Ecotoxicology, 2008, **17**(1): 37-45.
- [11] Yuan F, Hu C, Hu X X, *et al.* Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. Water Research, 2009, **43**(6): 1766-1774.
- [12] Tusnelda E D, Fritz H F. Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV-light[J]. Chemosphere, 2003, **52**(10): 1757-1769.
- [13] Piotr B, Jerzy S, Eulalla O. Oxygen consumption in two aqueous systems: excited nitrite ions-oxygen and nitrite ions-singlet oxygen [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1988, **45**(3): 269-288.
- [14] 何占伟, 刘国光, 刘海津, 等. 水体中不同形态氮对环丙沙星溶液光降解影响[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(11): 2409-2415.
- [15] Zhang N, Liu G G, Liu H J, *et al.* Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: effect of different forms of nitrogen and kinetics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **192**(1): 411-418.
- [16] Neamtu M, Popa D M, Frimmel F H. Simulated solar UV-irradiation of endocrine disrupting chemical octylphenol [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **164**(2-3): 1561-1567.
- [17] 辛颖, 萧潇, 汪磊, 等. 水溶液中活性成分对壬基酚聚氧乙烯醚光降解的影响[J]. 环境化学, 2007, **26**(6): 730-734.
- [18] 王丹军, 岳永德, 汤锋, 等. 阴离子对氯苯嘧啶醇光化学降解的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(5): 2023-2027.
- [19] 戴树桂, 邓南圣, 王晓蓉, 等. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995. 193-203.
- [20] Cunningham V L, Constable D J C, Hannah R E. Environmental risk assessment of paroxetine [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(12): 3351-3359.
- [21] 陈勇. 四环素类抗生素与胺类药物在水中的光降解行为研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2009. 45-62.
- [22] Zepp R G, Hoigne J, Bader H. Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water[J]. Environmental Science & Technology, 1987, **21**(5): 443-450.
- [23] 展满军, 杨曦, 孔令仁. 天然水体中亚硝酸根和硝酸根的光化学研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, **5**(10): 14-19.
- [24] Mack J, Bolton J R. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999, **128**(1-3): 1-13.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                        |                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Observation of Size Distribution of Atmospheric OC/EC in Tangshan, China .....                                                                                         | GUO Yu-hong, XIN Jin-yuan, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2497)          |
| Changing Characteristics of the Main Air Pollutants of the Dongling Mountain in Beijing .....                                                                          | YU Yang-chun, HU Bo, WANG Yue-si (2505)                               |
| Characteristic Comparative Study of Particulate Matters in Beijing Before and During the Olympics .....                                                                | ZHANG Ju, OUYANG Zhi-yun, MIAO Hong, <i>et al.</i> (2512)             |
| Characteristics and Impact Factors of O <sub>3</sub> Concentrations in Mountain Background Region of East China .....                                                  | SU Bin-bin (2519)                                                     |
| Studies on the Size Distribution of Airborne Microbes at Home in Beijing .....                                                                                         | FANG Zhi-guo, SUN Ping, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (2526)          |
| Emission Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Residential Coal Combustion and Its Influence Factors .....                                             | HAI Ting-ting, CHEN Ying-jun, WANG Yan, <i>et al.</i> (2533)          |
| Experimental Research on Alcohols, Aldehydes, Aromatic Hydrocarbons and Olefins Emissions from Alcohols Fuelled Vehicles .....                                         | ZHANG Fan, WANG Jian-hai, WANG Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2539)       |
| Combination Process of Microwave Desorption-Catalytic Combustion for Toluene Treatment .....                                                                           | CAO Xiao-qiang, ZHANG Hao, HUANG Xue-min (2546)                       |
| Removal of BTEX by a Biotrickling Filter and Analysis of Corresponding Bacterial Communities .....                                                                     | LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, XU Mei-ying, <i>et al.</i> (2552)          |
| Source Profile of Volatile Carbonyl Compounds in Wastewater Treatment Plant of an Oil Refinery .....                                                                   | ZHOU Bo-yu, LIU Wang, WANG Bo-guang, <i>et al.</i> (2560)             |
| Distribution and Air-Sea Fluxes of Methane in the Yellow Sea and the East China Sea in the Spring .....                                                                | CAO Xing-peng, ZHANG Gui-ling, MA Xiao, <i>et al.</i> (2565)          |
| Study on Seasonal Characteristics of Thermal Stratification in Lacustrine Zone of Lake Qiandao .....                                                                   | DONG Chun-ying, YU Zuo-ming, WU Zhi-xu, <i>et al.</i> (2574)          |
| Effects of Land Use Structure on Water Quality in Xin'anjiang River .....                                                                                              | CAO Fang-fang, LI Xue, WANG Dong, <i>et al.</i> (2582)                |
| Canonical Correspondence Analysis Between Phytoplankton Community and Environmental Factors in Macrophtic Lakes of the Middle and Lower Reaches of Yangtze River ..... | MENG Rui, HE Lian-sheng, GUO Long-gen, <i>et al.</i> (2588)           |
| Microbial Bioavailability of Dissolved Nucleic Acids Across the Estuarine Salinity Gradient .....                                                                      | YANG Qing-qing, LI Peng-hui, HUANG Qing-hui (2597)                    |
| Elementary Quantitative Study on Factors of Phytoplankton Bloom .....                                                                                                  | ZHANG Zhuo, SONG Zhi-yao, HUANG Chang-chun, <i>et al.</i> (2603)      |
| Spatiotemporal Succession of Algae Functional Groups and the Influence of Environment Change in a Deep-water Reservoir .....                                           | LU Jin-suo, HU Ya-pan (2611)                                          |
| Hyperspectral Remote Sensing of Total Suspended Matter Concentrations in Lake Taihu Based on Water Optical Classification .....                                        | ZHOU Xiao-yu, SUN De-yong, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (2618)           |
| Application of Subwet Model in the Design of Constructed Wetland .....                                                                                                 | LI Hui-feng, HUANG Jin-hui, LIN Chao (2628)                           |
| Allelopathic Effect of <i>Nelumbo nucifera</i> Stem and Leaf Tissue Extract on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Scenedesmus quadricauda</i> .....    | HE Lian-sheng, MENG Fan-li, DIAO Xiao-jun, <i>et al.</i> (2637)       |
| Influence of <i>Vallisneria spiralis</i> on the Physicochemical Properties of Black-odor Sediment in Urban Sluggish River .....                                        | XU Kuan, LIU Bo, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (2642)                 |
| Removal of Cr(VI) by Iron Filings with Microorganisms to Recover Iron Reactivity .....                                                                                 | TANG Jie, WANG Zhuo-xing, XU Xin-hua (2650)                           |
| Degradation of Phenol with a Fe/Cu-Catalytic Heterogeneous-Fenton Process .....                                                                                        | YANG Yue-zhu, LI Yu-ping, YANG Dao-wu, <i>et al.</i> (2658)           |
| Effect of Different Forms of Inorganic Nitrogen on the Photodegradation of Antipyrine in Water .....                                                                   | ZHAO Qian, CHEN Chao, FENG Li, <i>et al.</i> (2665)                   |
| Degradation Mechanisms of Dimethyl Phthalate in the UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> System .....                                                                      | LIU Qing, CHEN Cheng, CHEN Hong-zhe, <i>et al.</i> (2670)             |
| Adsorption of Cd <sup>2+</sup> Ions in Aqueous by Diamine-Modified Ordered Mesoporous SBA-15 Particles .....                                                           | ZHANG Meng, YANG Ya-ti, QIN Rui, <i>et al.</i> (2677)                 |
| Surface Organic Modification of Acid Vermiculite and Its Adsorption of Hydrophobic Micro Pollutants in Aqueous Solutions .....                                         | JIANG Zheng-ming, YU Xu-biao, HU Yun, <i>et al.</i> (2686)            |
| Preparation of Porous Ceramics Based on Waste Ceramics and Its Ni <sup>2+</sup> Adsorption Characteristics .....                                                       | ZHANG Yong-li, WANG Cheng-zhi, SHI Ce, <i>et al.</i> (2694)           |
| Perchlorate Removal from Underground Water by Anaerobic Biological Reduction with Bark .....                                                                           | WANG Rui, LIU Fei, CHEN Nan, <i>et al.</i> (2704)                     |
| Experimental Study on the Remediation of Chromium Contaminated Groundwater with PRB Media .....                                                                        | ZHU Wen-hui, DONG Liang-fei, WANG Xing-run, <i>et al.</i> (2711)      |
| Removal of Calcium and High-strength Ammonia Nitrogen from the Wastewater of Rare-earth Elements Hydrometallurgical Process by Chemical Precipitation .....            | WANG Hao, CHENG Guan-wen, SONG Xiao-wei, <i>et al.</i> (2718)         |
| Leaching Kinetics of Josephinite Tailings with Sulfuric Acid .....                                                                                                     | CHEN An-an, ZHOU Shao-qi, HUANG Peng-fei (2729)                       |
| Effects of HRT on Fate of Typical Polycyclic Musk by A <sup>2</sup> O Process .....                                                                                    | LIU Peng-cheng, HUANG Man-hong, CHEN Dong-hui, <i>et al.</i> (2735)   |
| Kinetic Simulation of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Fermentation Broth as Carbon Source .....                                                            | ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (2741)                                     |
| Effluent Carbon Source Improvement and Sludge Reduction by Hydrolysis Reactor with Enhanced Sludge Utilization .....                                                   | XIONG Ya, WANG Qiang, SONG Ying-hao, <i>et al.</i> (2748)             |
| Optimization of Extracellular Polymeric Substance Extraction Method and Its Role in the Dewaterability of Sludge .....                                                 | ZHOU Jun, ZHOU Li-xiang, WONG Woo-chung (2752)                        |
| Effectiveness of Arsenite Adsorption by Ferric and Alum Water Treatment Residuals with Different Grain Sizes .....                                                     | LIN Lu, XU Jia-rui, WU Hao, <i>et al.</i> (2758)                      |
| Regional Differences and Development Tendency of Livestock Manure Pollution in China .....                                                                             | QIU Huan-guang, LIAO Shao-pan, JING Yue, <i>et al.</i> (2766)         |
| Quantitative Partitioning of Soil Selenium in the Selenium-Rich Area of Northern Zhejiang Plain .....                                                                  | XU Ming-xing, PAN Wei-feng, CENG Jing, <i>et al.</i> (2775)           |
| Effects of Land Use on Manganese Distribution and Fractions in Wetland Soil of Sanjiang Plain, Northeast China .....                                                   | ZHANG Zhong-sheng, LU Xian-guo, SONG Xiao-lin (2782)                  |
| Research on Vertical Distribution Pattern and Reserve of Organic Carbon in Paddy Field Soil of Qianguo, Jilin .....                                                    | TANG Jie, ZHANG Wen-hui, LI Zhao-yang, <i>et al.</i> (2788)           |
| Soil Organic Carbon Sequestration Rate and Its Influencing Factors in Farmland of Guanzhong Plain; A Case Study in Wugong County, Shanxi Province .....                | ZHANG Xiao-wei, XU Ming-xiang (2793)                                  |
| Effects of Biological Regulated Measures on Active Organic Carbon and Erosion-Resistance in the Three Gorges Reservoir Region Soil .....                               | HUANG Ru, HUANG Lin, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2800)                |
| Quantifying Soil Autotrophic Microbes-Assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous <sup>14</sup> C Labeling .....                      | SHI Ran, CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (2809)           |
| Analysis of Soil Respiration and Influence Factors in Wheat Farmland Under Conservation Tillage in Southwest Hilly Region .....                                        | ZHANG Sai, ZHANG Xiao-yu, WANG Long-chang, <i>et al.</i> (2815)       |
| Distribution Characteristics and Risk Evaluation of Organochlorine Pesticides in Soil from Relocation Areas of the Danjiangkou Reservoir .....                         | LI Zi-cheng, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2821)        |
| Risk Assessment and Countermeasure of BTEX in Pesticide Factory .....                                                                                                  | PANG Bo, WANG Tie-yu, DU Li-yu, <i>et al.</i> (2829)                  |
| Accumulation of S, Fe and Cd in Rhizosphere of Rice and Their Uptake in Rice with Different Water Managements .....                                                    | ZHANG Xue-xia, ZHANG Xiao-xia, ZHENG Yu-ji, <i>et al.</i> (2837)      |
| Effects of Nitrate on Organic Removal and Microbial Community Structure in the Sediments .....                                                                         | LIU Jin, DENG Dai-yong, SUN Guo-ping, <i>et al.</i> (2847)            |
| Zero-Valent Iron-Enhanced Azoreduction by the <i>Shewanella decolorationis</i> S12 .....                                                                               | ZHOU Qing, CHEN Xing-juan, GUO Jun, <i>et al.</i> (2855)              |
| Isolation, Identification of Two Aerobic Denitrifiers and Bioaugmentation for Enhancing Denitrification of Biofilm Under Oligotrophic Conditions .....                 | QUAN Xiang-chun, CEN Yan, QIAN Yin (2862)                             |
| Rapid Enrichment and Cultivation of Denitrifying Phosphate-Removal Bacteria and Its Identification by Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization Technology .....       | LIU Li, TANG Bing, HUANG Shao-song, <i>et al.</i> (2869)              |
| Identification of a Denitrifying Polyphosphate-accumulating Organism (DPAO) and Study on Its Denitrifying Functional Genes .....                                       | ZHANG Qian, WANG Hong-yu, SANG Wen-jiao, <i>et al.</i> (2876)         |
| Isolation and Characterization of a Highly Efficient BBP-degrading Bacterium .....                                                                                     | CHEN Hu-xing, YANG Xue, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2882)               |
| Degradation of Nicosulfuron by Combination Effects of Microorganisms and Chemical Hydrolysis .....                                                                     | ZHANG Xiao-lin, LI Yong-mei, YUAN Zhi-wen (2889)                      |
| Isolation, Screening and Identification of Prometryne-Degrading Bacteria and Their Degrading Characteristics .....                                                     | ZHOU Ji-hai, SUN Xiang-wu, HU Feng, <i>et al.</i> (2894)              |
| Preparation of PVA-SA-PHB-AC Composite Carrier and <i>m</i> -Cresol Biodegradation by Immobilized <i>Lysinibacillus cresolivorans</i> .....                            | LI Ting, REN Yuan, WEI Chao-hai (2899)                                |
| Extraction of Surface Active Substance and Analysis of Demulsifying Characteristics for the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 .....                    | HUANG Xiang-feng, ZHANG Shu-cong, PENG Kai-ming, <i>et al.</i> (2906) |
| Diversity of Culturable Filamentous Bacteria in the Activated Sludge from A <sup>2</sup> O Wastewater Treatment Process .....                                          | GAO Sha, JIN De-cai, ZHAO Zhi-rui, <i>et al.</i> (2912)               |
| Composition and Transformation of Leachates During Municipal Solid Waste Composting .....                                                                              | LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (2918)                |



# 《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7月15日 34卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 7 Jul. 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)<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. sciencep. com                                                                                                | Distributed      | by | Science Press<br>Tel:010-64017032<br>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<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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行