

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第2期

Vol.35 No.2

**2014**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

我国环境空气中颗粒物达标统计要求研究 ..... 王帅,丁俊男,王瑞斌,李健军,孟晓艳,杨彬,林宏 (401)

北京城区 PM<sub>2.5</sub> 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析 ..... 陶俊,张仁健,段菁春,荆俊山,朱李华,陈忠明,赵岳,曹军骥 (411)

北京地区冬春 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 污染水平时空分布及其与气象条件的关系 ..... 赵晨曦,王云琦,王玉杰,张会兰,赵冰清 (418)

北京市 PM<sub>2.5</sub> 可吸入颗粒物反演及其时空分布分析 ..... 王艳慧,肖瑶 (428)

杭州市春季大气超细颗粒物粒径谱分布特征 ..... 谢小芳,孙在,杨文俊 (436)

春节期间南京市大气气溶胶粒径分布特征 ..... 王红磊,朱彬,沈利娟,刘晓慧,张泽锋,杨洋 (442)

南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征 ..... 吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,刘杰,卢霞,姜琳娟 (451)

忻州市环境空气 PM<sub>10</sub> 中有机碳和元素碳污染特征分析 ..... 史美鲜,彭林,刘效峰,牟玲,白慧玲,刘凤娟,杨花 (458)

广州某工业区大气中 PCDD/Fs 含量水平及其季节性变化特征 ..... 青亮,苏原,苏青,张素坤,任明忠 (464)

燃煤电厂锅炉 PM<sub>2.5</sub> 排放危害度评价模型建立及案例分析 ..... 史妍婷,杜谦,高建民,边昕,王知涛,董鹤鸣,韩强,曹阳 (470)

中国南海大气降水化学特征 ..... 肖红伟,龙爱民,谢露华,肖化云,刘丛强 (475)

临安本底站酸雨长期观测特征分析 ..... 李正泉,马浩,毛裕定,冯涛 (481)

北京城区大气氮湿沉降特征研究 ..... 贺成武,任玉芬,王效科,毛宇翔 (490)

烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势 ..... 贾龙,徐永福 (495)

祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰颗粒物的特征 ..... 董志文,秦大河,秦翔,杜志恒,陈记祖,任贾文 (504)

生活垃圾填埋场作业面恶臭散发率研究 ..... 羌宁,王红玉,赵爱华,袁文祥,邵俊,陈檬 (513)

生物滴滤塔处理苯酚气体研究 ..... 何觉聪,黄倩茹,陈洲洋,叶杞宏,罗雨薇,魏在山 (520)

国 V 柴油机燃用丁醇-柴油混合燃料颗粒粒径分布特性试验研究 ..... 楼狄明,徐宁,范文佳,张涛 (526)

翻堆频率对猪粪条堆肥过程温室气体和氨气排放的影响 ..... 赵晨阳,李洪枚,魏源送,钟佳,郑嘉嘉,韩圣慧,万合锋 (533)

CuBr<sub>2</sub> 分解缓释-膜催化对零价汞的氧化性能研究 ..... 胡林刚,瞿赞,晏乃强,郭永福,谢江坤,贾金平 (541)

浙闽沿海岸域总溶解态无机锡的分布及影响因素研究 ..... 张许州,任景玲,刘宗广,樊孝鹏,刘诚刚,吴莹 (547)

基于双向算法的湖库允许纳污负荷量计算及案例 ..... 贾海峰,郭羽 (555)

北京平原区第四系地下水污染风险评价 ..... 郭高轩,李宇,许亮,李志萍,杨庆,许苗娟 (562)

不同季节辽河口营养盐的河口混合行为 ..... 张晋华,于立霞,姚庆祯,田琳 (569)

太湖南运河入湖河口沉积物氮素分布特征 ..... 马久远,王国祥,李振国,张佳,周锋,魏宏农,欧媛 (577)

亚热带地区潜流人工湿地木本植物筛选与净化潜力评价 ..... 陈永华,吴晓芙,郝君,陈明利,朱光玉 (585)

潜流人工湿地基质结构与水力特性相关性研究 ..... 白少元,宋志鑫,丁彦礼,游少鸿,何珊 (592)

凤眼莲对铜绿微囊藻生长及藻毒素与营养盐释放的影响 ..... 周庆,韩士群,严少华,宋伟,刘国锋 (597)

不同预氧化剂对长江原水氯(胺)化 DBPs 生成潜能的影响 ..... 田富箱,徐斌,荣蓉,陈英英,张天阳,朱贺振 (605)

溴化十六烷基吡啶改性沸石对水中菲的吸附作用 ..... 李佳,林建伟,詹艳慧,陈祖梅,王鹏钧 (611)

四环素光催化降解特性与选择性研究 ..... 宋晨怡,尹大强 (619)

微生物电解系统生物阴极的硫酸盐还原特性研究 ..... 符诗雨,刘广立,骆海萍,张仁铎,章莹颖 (626)

市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全 ..... 杨赛,周启星,华涛 (633)

膜-生物反应器处理高盐废水膜面污染物特性研究 ..... 李彬,王志伟,安莹,吴志超 (643)

臭氧-曝气生物滤池组合工艺处理石化二级出水的试验研究 ..... 刘明国,吴昌永,周岳溪,高祯,王佩超,杨琦,董德 (651)

厌氧生物法处理果胶废水的研究 ..... 陈兵兵,杨春平,黎想,代传花,彭蓝艳 (657)

氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究 ..... 赵兴兴,于水利,王哲 (663)

平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能 ..... 胡晓婧,戴婷婷,顾海东,金羽,曲娟娟 (669)

基于流态化作用的吸附反应动力学和穿透特征 ..... 王君,王瑶,黄星,袁益龙,陈瑞晖,周航,周丹丹 (678)

广州城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价 ..... 郭鹏然,雷永乾,蔡大川,张涛,吴锐,潘佳翎 (684)

中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究 ..... 张小敏,张秀英,钟大洋,江洪 (692)

废旧电容器封存点土壤中的 PCBs 污染特征和健康风险评价 ..... 周玲莉,吴广龙,薛南冬,杨兵,李发生,丁琼,周丹丹,燕云仲,刘博,韩宝禄 (704)

深圳市表层土壤多环芳烃污染及空间分异研究 ..... 章迪,曹善平,孙建林,曾辉 (711)

洋河流域万全段重金属污染风险及控制对策 ..... 谭冰,王铁宇,朱朝云,李奇峰,徐笠,吕永龙 (719)

施用组配固化剂对盆栽土壤重金属交换态含量及在水稻中累积分布的影响 ..... 曾卉,周航,邱琼瑶,廖柏寒 (727)

螯合剂复配对实际重金属污染土壤洗脱效率影响及形态变化特征 ..... 尹雪,陈家军,吕策 (733)

*Pseudomonas* sp. QJX-1 的锰氧化特性研究 ..... 周娜娜,柏耀辉,梁金松,罗金明,刘锐平,胡承志,袁林江 (740)

$n(\text{NO}_3^- - \text{N})/n(\text{NO}_2^- - \text{N})$  对混培养菌与纯培养菌同步脱氮除硫的影响 ..... 陈子爱,陈会娟,魏本平,刘刚金,邓良伟,吴力斌 (746)

杭州市空气微生物群落碳代谢特征研究 ..... 龚婵娟,许晶,方治国,楼秀芹,欧阳志云 (753)

鼠李糖脂逆胶束体系中纤维素酶的后萃研究 ..... 赵艳鸽,袁兴中,黄华军,崔凯龙,彭馨,彭子原,曾光明 (759)

黄海常见鱼类体内汞含量的种内和种间差异研究 ..... 朱艾嘉,许战洲,柳圭泽,邓丽杰,方宏达,黄良民 (764)

3 种 PAEs 对蚯蚓的毒性作用和组织酶活性影响的研究 ..... 王艳,马泽民,吴石金 (770)

新型保水剂应用于土壤-小白菜系统的环境安全评价 ..... 李希,贺纪正,郑袁明,郑明兰 (780)

黄河三角洲翅碱蓬湿地硫化氢和羧基硫磺排放动态研究 ..... 李新华,郭洪海,杨丽萍,朱振林,孙晓青 (786)

农田土壤 N<sub>2</sub>O 产生的关键微生物过程及减排措施 ..... 朱永官,王晓辉,杨小茹,徐会娟,贾炎 (792)

《环境科学》征订启事(691) 《环境科学》征稿简则(800) 信息(489,519,591,791)

# 四环素光催化降解特性与选择性研究

宋晨怡<sup>1,2</sup>, 尹大强<sup>1,2\*</sup>

(1. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要:** 研究了盐酸四环素的光催化降解行为, 结果表明四环素光催化降解反应符合一级反应动力学方程, 吸附过程为整个光催化降解的控制步骤, 推断四环素的主要降解途径是吸附在二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 表面发生光催化氧化反应. 同时, 通过对四环素与磺胺甲噁唑或阿莫西林混合样品的降解实验表明, 改变 pH、TiO<sub>2</sub> 投加量等因素, 两种抗生素的降解表现出了明显的选择性.

**关键词:** 四环素; 光催化降解; 选择性; 二氧化钛; 吸附

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)02-0619-07

## Characteristics and Selectivity of Photocatalytic-Degradation of Tetracycline Hydrochloride

SONG Chen-yi<sup>1,2</sup>, YIN Da-qiang<sup>1,2</sup>

(1. Key laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The photocatalytic-degradation behavior of tetracycline hydrochloride (TTC) was studied. The catalyst used was photosensitive semiconductor titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). The results showed that the photocatalytic degradation of TTC was well fitted to first order reaction kinetics model, and the adsorption was the control step of the whole photocatalytic-degradation process, indicating that the main degradation path was the photocatalytic reaction of TTC adsorbed on the surface of TiO<sub>2</sub>. Besides, through photocatalytic-degradation of the mixed solution of TTC and sulfamethoxazole or amoxicillin, the degradation of the two antibiotics showed obvious selectivity when the pH, TiO<sub>2</sub> dosage and other conditions were changed.

**Key words:** tetracycline hydrochloride (TTC); photocatalytic degradation; selectivity; titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>); adsorption

近年来, 全球许多地区都检测出抗生素, 种类也呈现越来越多的趋势. 抗生素的生态风险引起了人们的广泛关注<sup>[1~6]</sup>. 光催化降解是目前抗生素降解研究应用的热点, 最常用的催化剂为光敏半导体 TiO<sub>2</sub>. 关于吸附和催化降解关系的研究屡见报道, 所研究的污染物主要为农药, 酚类, 染料等<sup>[7~12]</sup>, 但对于抗生素的相关研究较少. 因此本研究分析了 pH、TiO<sub>2</sub> 投加量和四环素初始浓度单因素对光催化降解的影响之外, 着重探讨了吸附过程与催化降解过程的关联.

另外, 在环境水体中发现的抗生素污染呈现出复杂性和多样性的特点<sup>[13~16]</sup>, 因此在应对抗生素污染时, 往往需要面对多种抗生素的混合溶液. 而目前的大部分研究均着眼于单一抗生素的降解, 对于多种抗生素混合溶液的降解特性仍缺乏关注. 本研究对四环素与磺胺甲噁唑和阿莫西林这 2 种抗生素混合后在不同 pH 和 TiO<sub>2</sub> 投加量条件下的光催化降解特性进行了初步分析, 对于揭示混合抗生素的降解机制与光催化降解技术的实际应用具有积极作用.

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验装置与材料

本实验中采用的实验材料包括盐酸四环素、阿莫西林、TiO<sub>2</sub> 以及缓冲试剂、分析试剂. 盐酸四环素、磺胺甲噁唑、阿莫西林 (纯度 > 99%) 购自 Fluka (USA), TiO<sub>2</sub> P25 购自德国德固赛 (Degussa) 公司, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 购自国药集团药业股份有限公司, 色谱纯乙腈 (纯度 > 99.5%) 购自德国莫克 (Merk) 公司, 色谱纯甲酸 (纯度 > 96%) 购自 TEDIA 公司. 实验中的所有溶液及分析过程中的水相均采用美国 Millipore 超纯水配制.

### 1.2 四环素检测方法

待测样品采用 HPLC-VWD (Agilent 1200, USA) 进行分析, 采用紫外检测器, 检测波长为: 四环素

收稿日期: 2013-05-29; 修订日期: 2013-09-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51278353); 国家科技支撑计划项目 (2012BAJ25B07)

作者简介: 宋晨怡 (1987~), 女, 硕士, 主要研究方向为环境化学, E-mail: songchenyi@gmail.com

\* 通讯联系人, E-mail: yindq@tongji.edu.cn

360 nm, 磺胺甲噁唑 265 nm, 阿莫西林 254 nm. 色谱柱均采用  $C_{18}$  反向柱 (2590 mm  $\times$  4.5 mm, 5  $\mu$ m, Agilent, USA). 色谱分析具体条件分别为: 四环素, 磺胺甲噁唑, 流动相 20% 乙腈和 80% 甲酸溶液, pH = 6; 阿莫西林, 流动相 40% 乙腈和 60% 50 mmol  $KH_2PO_4$  溶液, pH = 5. 其余条件均相同, 流速为 1 mL  $\cdot$  min $^{-1}$ ; 柱温 25  $^{\circ}C$ ; 进样量 10  $\mu$ L.

### 1.3 实验方法

使用不同 pH 的  $NaH_2PO_4$  缓冲溶液配制一定浓度四环素溶液, 投入一定量的纳米  $TiO_2$  粉末. 实验在光催化反应器内进行, 光照前置于黑箱内磁力搅拌器上搅拌 30 min, 待四环素在  $TiO_2$  上吸附稳定后, 打开紫外光照. 不同实验条件下光照均为 10 min, 紫外灯功率均为 75 W. 365 nm 波长处测得的光强为  $5.3 \times 10^{-4}$  W  $\cdot$  cm $^{-2}$ . 定时取样, 14 000 r  $\cdot$  min $^{-1}$  离心 10 min, 再用 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤后测定.

#### 1.3.1 吸附实验

吸附实验中, 四环素溶液在暗处配制, 称取一定量的四环素与  $TiO_2$  (保证催化剂投加量为 1.0 g  $\cdot$  L $^{-1}$ ), 用  $NaH_2PO_4$  缓冲液溶解至所需浓度, 并用  $H_3PO_4$  和 NaOH 调节 pH (pH 为 3、6、9). 溶液在黑箱内的磁力搅拌器上搅拌 30 min, 以达到吸附平衡. 采取 2 mL 溶液样品迅速离心过滤测定 (离心及过滤条件同单因素实验). 所有吸附实验都进行 3 次平行实验.

#### 1.3.2 光降解实验

光照实验在一个圆柱形反应器内进行, 反应器分为内外两部分, 外部为反应容器, 容积为 0.8 L, 是反应器的主要区域, 并用小型气泵进行曝气供氧; 内部为石英双层冷却套管, 内层放置紫外灯, 夹层为冷水浴. 光源为一支 75 W 的紫外光汞灯 (波长 = 365 nm), 365 nm 波长处测得的光强为  $5.3 \times 10^{-4}$  W  $\cdot$  cm $^{-2}$ . 圆柱形光反应器置于磁力搅拌器上保证  $TiO_2$  分散均匀, 并用不锈钢黑箱遮光. 将缓冲溶液配制的初始浓度为 50 mg  $\cdot$  L $^{-1}$  的四环素溶液 (混合溶液的实验中, 四环素、磺胺甲噁唑、阿莫西林浓度均为 50 mg  $\cdot$  L $^{-1}$ ) 的 pH 用  $H_3PO_4$  和 NaOH 调节为 3、6 和 9 进行光催化降解实验, 吸附平衡后光照 10 min. 取样离心过滤 (操作条件同吸附实验) 测定, 每组进行 3 次平行实验.

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 对于四环素光催化降解的影响

在不同 pH 条件下四环素降解率的实验结果如

图 1. 该结果表明, 随着 pH 值从酸性 (pH 值 3.0) 变化到弱碱性 (pH 值 9.0) 四环素降解率略有上升<sup>[17]</sup>. 此外, 弱酸 pH 值 (pH = 3.0) 对四环素降解率的影响不明显, 但在最低 (1.0) 和最高 pH 值 (11.0) 对四环素降解率有较明显的抑制作用. pH 值作为光催化反应中重要参数, 对四环素的水解形态,  $TiO_2$  表面电荷性质和吸附行为有很大影响<sup>[18, 19]</sup>. 可见, pH 值对光催化过程中的影响机制极为复杂, 需从 pH 对半导体表面, 溶剂分子与基层属性的影响作用<sup>[20, 21]</sup> 等角度进一步研究.

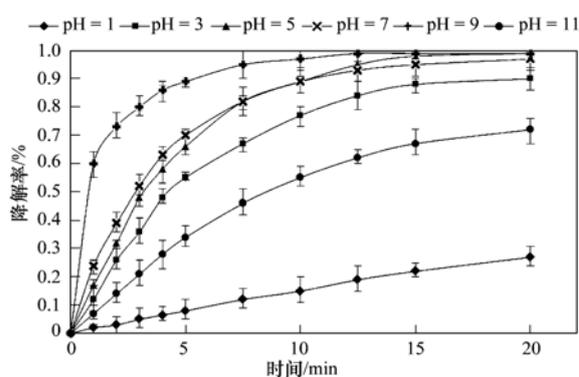


图 1 pH 值对四环素降解率的影响

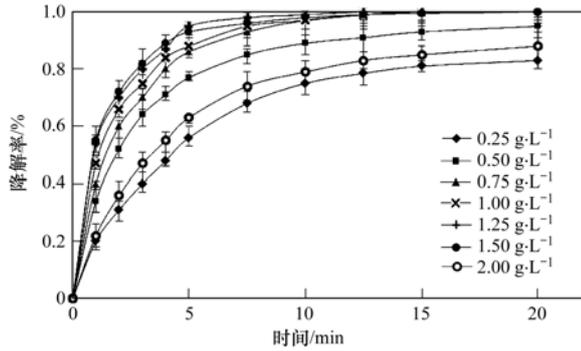
Fig. 1 Effect of pH on the degradation of TTC

### 2.2 $TiO_2$ 投加量对于四环素光催化降解的影响

$TiO_2$  投加量对于四环素光催化降解的影响如图 2 所示. 当  $TiO_2$  投加浓度在 0.50 ~ 1.50 g  $\cdot$  L $^{-1}$  逐渐升高时, 四环素降解率也随之升高. 然而, 当  $TiO_2$  投加浓度达到 2.00 g  $\cdot$  L $^{-1}$  后, 四环素的降解率反而低于投加浓度为 1.50 g  $\cdot$  L $^{-1}$  时的降解率. 由此可知, 过低或过高的  $TiO_2$  投加浓度均会对四环素的降解率和降解速率造成不利影响. 这是由于反应器的几何形状, 工作条件和一定的  $TiO_2$  暴露表面积所致. 增加催化剂浓度可使更多的  $TiO_2$  表面受到照射产生更多的羟基自由基. 然而, 较高  $TiO_2$  颗粒的浓度会阻碍紫外线在溶液中的穿透, 不利于降解率的进一步提高. 因此, 在实际应用中, 必须确定一个最佳  $TiO_2$  投加浓度以避免过量, 并确保吸收足够光子辐射达到高效降解.

### 2.3 四环素初始浓度对于四环素光催化降解的影响

另一个重要参数是降解过程中四环素的初始浓度, 因为它影响着四环素的初始降解速率. 为此设计了一组实验观察四环素初始浓度与降解率的关系, 相应结果如图 3 所示. 可以明显看出, 当四环素浓度由 15 mg  $\cdot$  L $^{-1}$  升高到 60 mg  $\cdot$  L $^{-1}$  的过程中其降解率

图2 TiO<sub>2</sub> 投加量对四环素降解率的影响Fig. 2 Effect of TiO<sub>2</sub> dosage on the degradation of TTC

逐渐升高,经过 10 min 光照后,四环初始浓度为 45 mg·L<sup>-1</sup>时,大约有 90% 被分解;而在四环素初始浓度升高到 90 mg·L<sup>-1</sup>时,其降解率表现出下降趋势,光照 10 min 后降解率仅有 75% 左右.因此可推论,尽管四环素初始浓度越高,吸附在 TiO<sub>2</sub> 表面的四环素分子越多,有利于初始降解速率的提高.而在 TiO<sub>2</sub> 表面形成的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和阴离子自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )的初步浓度是恒定的<sup>[22]</sup>,因此,初始浓度过高会使自由基与四环素分子有效结合对数降低.图 3 中四环素降解率趋势的变化与上述现象相符.

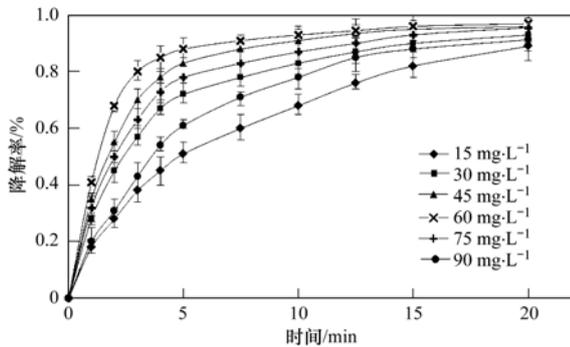


图3 四环素初始浓度对四环素降解率的影响

Fig. 3 Effect of TTC initial concentration on the degradation of TTC

## 2.4 四环素在 TiO<sub>2</sub> 上的吸附对于其光催化降解的影响

### 2.4.1 吸附等温线

不同 pH 条件下四环素在 TiO<sub>2</sub> 上的吸附等温线如图 4 所示.从中可看出,在 3 个 pH 条件下 TiO<sub>2</sub> 对于四环素的吸附量均随着平衡浓度的增大而增大;在酸性(pH=3)或中性条件(pH=6)下,吸附量上升趋势较为平缓,而在碱性条件下(pH=9)其吸附量上升趋势明显较高.

由图 4 的 Langmuir 拟合曲线和表 1 拟合的等温方程参数可知,方程拟合相关系数  $R^2$  均高于

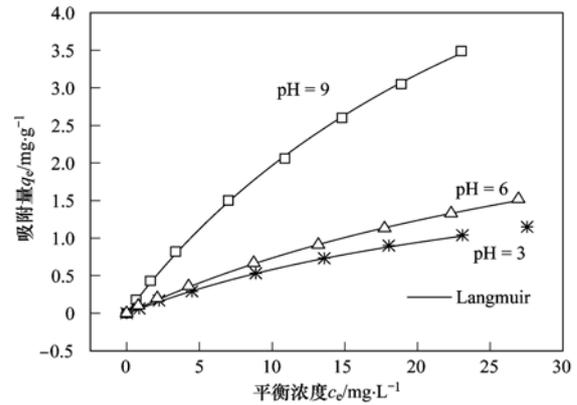
图4 不同 pH 下 TiO<sub>2</sub> 对四环素的吸附等温线及 Langmuir 拟合

Fig. 4 Adsorption isotherm of TTC under different pH and fitting to Langmuir model

表1 四环素在 TiO<sub>2</sub> 上的 Langmuir 等温线拟合参数<sup>1)</sup>

Table 1 Fitting parameters of Langmuir model for

TTC adsorption on TiO <sub>2</sub>			
pH 值	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	相关系数 $R^2$
3	2.48	0.030 9	0.999 2
6	3.84	0.023 8	0.999 4
9	8.26	0.031 3	0.999 6

1)  $q_{\max}$  表示吸附剂饱和和吸附量( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $b$  表示 Langmuir 吸附常数

0.999,说明采用 Langmuir 方程均能很好地描述不同 pH 值条件下四环素在 TiO<sub>2</sub> 表面的吸附行为.这表明四环素在 TiO<sub>2</sub> 上的吸附属于单分子层吸附.

虽然 TiO<sub>2</sub> 对于四环素的吸附容量较小(范围在 1 ~ 3.5  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),吸附效果较差,但是受 pH 值影响很大,在 pH=9 的条件下 TiO<sub>2</sub> 的吸附容量比 pH=6 或 3 时高出 1 倍以上,表明 pH 对四环素光催化降解的影响可能是多种因素交互影响的结果.因此又进一步研究了四环素在 TiO<sub>2</sub> 上的吸附与光催化降解的关系.

### 2.4.2 光催化降解动力学

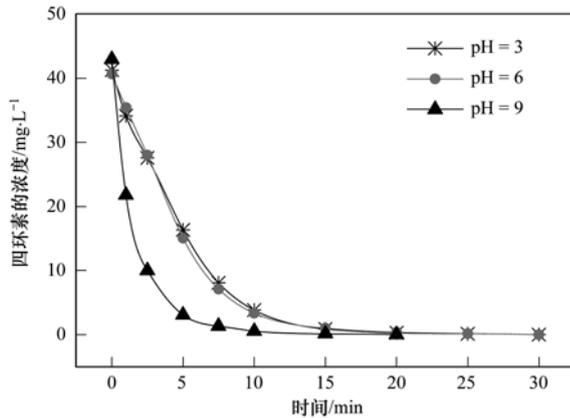
光催化降解动力学实验结果见图 5.

图 5 中曲线表明四环素的光催化降解动力学可用一级反应动力学方程式表示:

$$r_0 = -\frac{dc_t}{dt} = kc_t \quad (1)$$

$$\ln(c_0/c_t) = kt \quad (2)$$

式中,  $r$  表示四环素光催化降解的反应速率( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $c_t$  表示水体中四环素在反应时间  $t$  的浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $c_0$  表示四环素的初始浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $k$  则是光催化降解的速率常数( $\text{s}^{-1}$ ).



投加  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ TiO}_2$

图5 不同 pH 条件下中四环素浓度的变化

Fig. 5 TTC concentration variation at different pH

按照一级反应动力学方程对图5中的数据点进行拟合,得到的线性方程的斜率即为表观光降解及光催化反应速率常数,实验得出的在3种不同pH条件下四环素光催化降解反应速率常数数值参见表2.

表2 不同 pH 下四环素光催化降解的反应速率常数

Table 2 Constant of TTC photocatalytic degradation reaction at different pH

pH	$k/\text{s}^{-1}$	$R^2$
3	0.234	0.993
6	0.227	0.996
9	0.375	0.997

从拟合结果来看,3个不同pH下四环素的光催化降解均很好地符合一级反应动力学方程.而pH对于反应速率的影响较大,pH为3和6时,反应速率常数相近,而pH=9时,反应速率常数提高近40%,表明合适的pH能够促进四环素的光催化降解反应.

#### 2.4.3 四环素吸附与光催化降解的相关性

为了研究吸附及降解的相关性,分开测定了四环素在不同pH条件下吸附率与降解率.图6为四环素在不同pH值条件下吸附率和降解率的变化情况(为紫外灯照射10min后的降解率).可见,在pH值3~9的范围内,四环素的降解率与吸附率均随着pH值的升高而升高,且在pH=9时达到最大值,两者的变化趋势相同.说明四环素的光催化降解对于吸附的有一定的依赖性,推断其降解过程主要发生在 $\text{TiO}_2$ 表面.整个过程可分为吸附,催化降解两个部分,四环素由溶液至 $\text{TiO}_2$ 表面的吸附过程,这个过程可能很快,所以有研究表明吸附性较好的抗生素 $\text{TiO}_2$ 的光催化作用较好<sup>[23]</sup>.

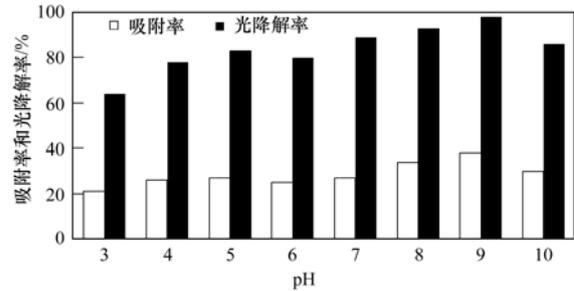


图6 四环素在不同 pH 下吸附率与降解率的变化

Fig. 6 Adsorption and degradation of TTC at different pH

为了进一步确定吸附对于光催化降解反应速率的影响,通过初始浓度的变化对反应速率的影响探究四环素在 $\text{TiO}_2$ 表面的吸附对整个光催化降解反应的控制性作用. $\text{TiO}_2$ 对四环素pH=9下的吸附等温线及改变反应初始浓度后考察初反应速率变化的曲线分别如图7和图8所示,大多数有机物在光催化降解中反应物初始浓度对反应初速率的影响可由Langmuire-Hinshelwood模型描述<sup>[24, 25]</sup>,公式如下:

$$r_0 = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_r K c_{eq}}{1 + K c_{eq}} \quad (3)$$

式中, $r_0$ 代表反应的初速率 $[\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}]$ , $c_{eq}$ 为吸附平衡时溶液中反应物的浓度 $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ , $K$ 代表吸附平衡常数, $k_r$ 为光催化反应的表现反应速率常数 $(\text{s}^{-1})$ ,此方程式可改写为:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r K c_{eq}} + \frac{1}{k_r} \quad (4)$$

利用吸附实验及光催化降解实验所得出的碱性条件下(pH=9)的吸附平衡常数( $K=0.0313$ )与光催化降解反应速率常数( $k_r=0.375$ )进行动力学计算,可得出整个反应过程的初始速率,结果如图8所示.

图8中初始四环素浓度对反应初始速率影响曲

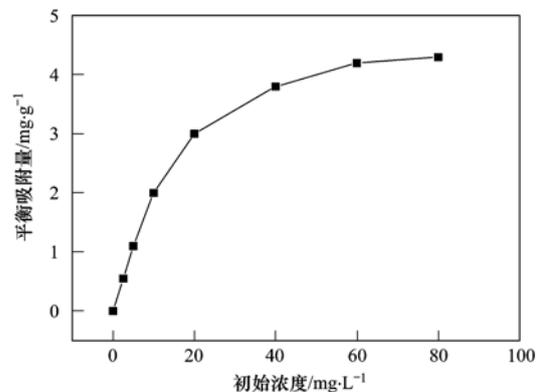


图7 pH=9时四环素在 $\text{TiO}_2$ 表面的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherm of TTC on  $\text{TiO}_2$  surface (pH=9)

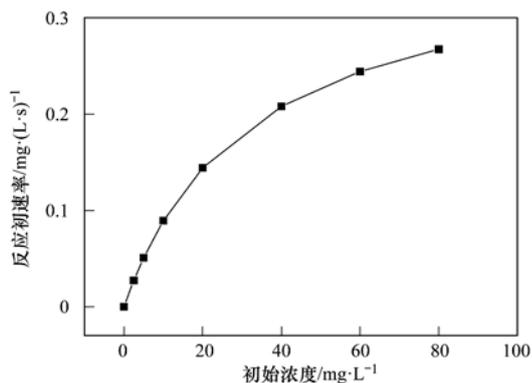


图8 pH=9时初始浓度对反应初速率的影响曲线

Fig. 8 Effect of TTC initial concentration on the initial reaction rate (pH=9)

线与 pH=9 的条件下  $\text{TiO}_2$  对四环素的吸附等温线类似(图7),反应速率开始时随初始浓度的增大而升高,但当初始浓度增大到  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以后,平衡吸附量与反应速率的增幅均开始变缓.这意味着当  $\text{TiO}_2$  接近最大吸附量后反应速率的变化也就不大了,进而可以推断整个光催化降解反应实际是由吸

附在催化剂表面的四环素量所控制.

## 2.5 抗生素混合溶液的光降解选择性

### 2.5.1 pH 值产生的选择性

从图9可以看出,pH对四环素和磺胺甲噁唑两种抗生素的光降解及光催化降解效果都有较大的影响,在不同的pH值条件下,两种抗生素的降解产生了选择性.在酸性条件(pH=3)未投加  $\text{TiO}_2$  的条件下,优先降解磺胺甲噁唑,紫外灯照射7~8 min,其选择性最好,四环素降解率仅为35%左右,而磺胺甲噁唑的降解率已接近100%.随着pH值的升高,磺胺甲噁唑的光降解效果变差,而四环素的光降解效果提高,当溶液pH达到9时,优先降解四环素,但选择性不佳.投加  $\text{TiO}_2$  后,酸性和中性条件下催化降解没有选择性,可能是由于加入催化剂后,一方面四环素降解路径产生变化,开始通过吸附于催化剂表面发生光催化降解,降解率提高.

而另一方面磺胺甲噁唑在溶液相中发生少量光催化降解的同时,由于催化剂降低了溶液的透光性导致其光降解减弱,从而降低了两者的选择性,

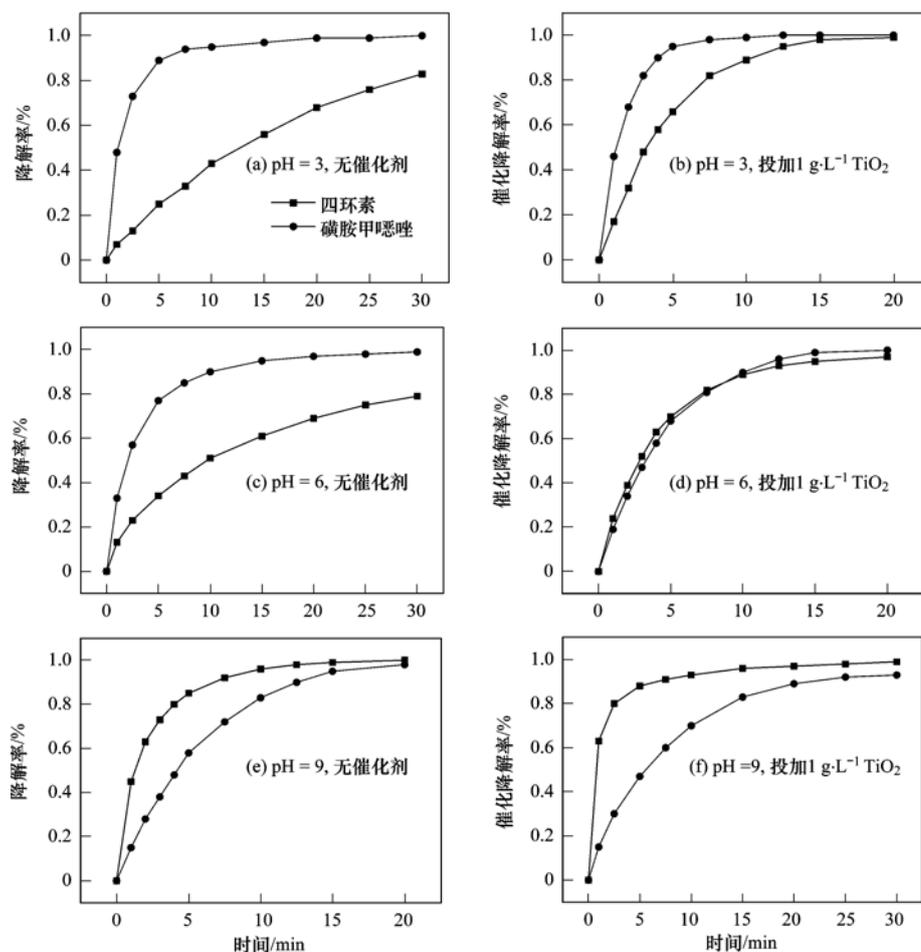


图9 不同pH条件下四环素(TTC)和磺胺甲噁唑(SMX)在水溶液中的光降解随时间变化曲线

Fig. 9 TTC and SMX photocatalytic-degradation curve with time at different pH

在中性条件下 ( $\text{pH} = 6$ ) 选择性最差. 在碱性条件 ( $\text{pH} = 9$ ) 并投加  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  的条件下, 优先降解四环素, 紫外灯照射 5 min 左右, 其选择性最好, 四环素降解率达到 90% 以上, 磺胺甲噁唑降解率仅为 40% 左右.

在相同条件下光照四环素与磺胺甲噁唑的混合溶液,  $\text{pH}$  对两者的降解产生了一定的选择性, 在碱性条件优先降解四环素, 选择性明显; 而在酸性和中性条件下优先降解磺胺甲噁唑, 选择性较弱.

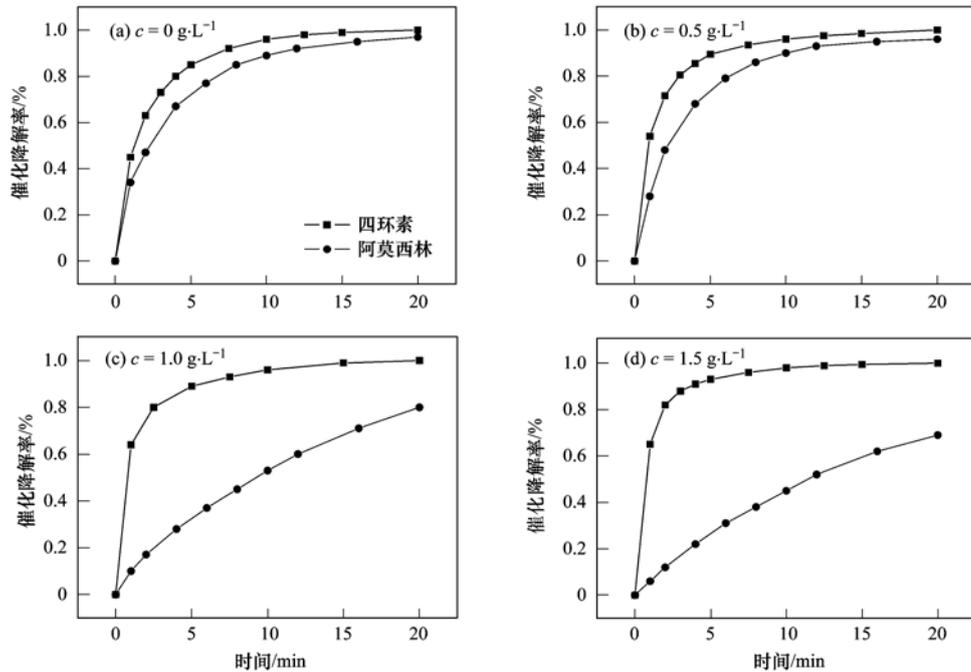


图 10 四环素 (TTC) 和阿莫西林 (AMX) 在不同  $\text{TiO}_2$  浓度悬浮液中光降解率随时间变化曲线 ( $\text{pH} = 9$ )

Fig. 10 TTC and AMX photocatalytic-degradation curve with time at different  $\text{TiO}_2$  dosage ( $\text{pH} = 9$ )

随着投加量的增加四环素的光催化降解反应得以促进而阿莫西林的光降解受到了很严重的抑制. 推测原因可能是由于四环素的降解主要发生在催化剂表面, 随着  $\text{TiO}_2$  浓度的增加, 有效的反应点位增多, 促进了四环素的降解, 这也印证了前文中得到的结论; 而阿莫西林主要发生直接光降解反应, 只有少量游离在溶液中的  $\cdot\text{OH}$  与阿莫西林分子结合, 而  $\text{TiO}_2$  浓度不断地增加, 悬浮溶液的透光率就越来越小, 光散射越来越强, 严重影响了阿莫西林对紫外光的吸收, 降解率反而有很大程度上的降低. 投加  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  时, 优先降解四环素, 光照 5 min 选择性最好, 阿莫西林仅降解 30% 左右, 而四环素的降解率已达到 90% 以上; 投加  $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  时, 同样优先降解四环素, 选择性更高, 光照 2 ~ 5 min 都保持了很好的选择性, 阿莫西林降解率在 27% 以下, 而四环素在光照 2 min 后降解率已达到 83%.

### 2.5.2 催化剂 ( $\text{TiO}_2$ ) 投加量产生的选择性

在  $\text{pH} = 9$  的条件下, 改变催化剂  $\text{TiO}_2$  投加量, 对四环素与阿莫西林混合溶液的降解特性进行了研究, 结果如图 10 所示.

未投加  $\text{TiO}_2$  时, 两种抗生素的光降解效果较好, 光照 10 min 后降解率均达到 80% 以上, 光照 30 min 后降解率近 100%, 没有表现出选择性. 但从图 10(b) ~ 10(d) 中对比可知,  $\text{TiO}_2$  的投加对两种抗生素的降解产生了明显的选择性.

## 3 结论

(1)  $\text{pH}$ 、 $\text{TiO}_2$  投加量和四环素初始浓度 3 个单因素对于四环素光催化降解的影响均不是完全线性的, 存在一个较有利的范围. 单因素最佳范围分别为,  $\text{pH}$  在 9.0 左右,  $\text{TiO}_2$  投加量  $1.25 \sim 1.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 四环素初始浓度  $45 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

(2) 不同  $\text{pH}$  下, 四环素在  $\text{TiO}_2$  上的吸附率与其降解率有一定的关联. 动力学实验表明, 当  $\text{TiO}_2$  接近吸附饱和时光催化降解反应速率基本不再提高, 推断吸附步骤是整个光催化降解过程的控制步骤.

(3) 改变  $\text{pH}$  及  $\text{TiO}_2$  投加量会使多种抗生素的共同降解产生选择性. 具体规律为: 四环素与磺胺甲噁唑共同降解时, 碱性条件下优先降解四环素, 酸性条件下优先降解磺胺甲噁唑; 四环素与阿莫西林共

同降解时,随着  $\text{TiO}_2$  的投加,促进四环素的降解,而阿莫西林的降解受到抑制,其机制有待进一步研究.

#### 参考文献:

- [1] 闫幸,余卫娟,兰亚琼,等.嘉兴市地表水中兽用抗生素的污染现状调查[J].环境科学,2013,34(9):3368-3373.
- [2] 邵义萍,莫测辉,李彦文,等.长期施用粪肥菜地土壤中四环素类抗生素的含量与分布特征[J].环境科学,2011,32(4):1182-1187.
- [3] 刘苗苗,张昱,李栋,等.制药废水受纳河流中四环素抗药基因及微生物群落结构变化研究[J].环境科学学报,2010,30(8):1551-1557.
- [4] 李彦文,张艳,莫测辉,等.广州市蔬菜中喹诺酮类抗生素污染特征及健康风险初步研究[J].环境科学,2010,31(10):2445-2449.
- [5] Ge L K, Chen J W, Wei X X, *et al.* Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents [J]. Environment Science and Technology, 2010, 44(7): 2400-2405.
- [6] Andreozzi R, Canterino M, Giudice R L, *et al.* Lincomycin solar photodegradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation [J]. Water Research, 2006, 40(3): 630-638.
- [7] 阳海,曾健,黎源,等.氙灯/ $\text{TiO}_2$ 体系下敌草隆光催化降解动力学的研究[J].环境科学,2013,34(8):3137-3142.
- [8] 阳海,周硕林,尹明亮,等.克百威光催化降解动力学的研究[J].中国环境科学,2013,33(1):82-87.
- [9] Chusaksri S, Lomda J, Saleepochn T, *et al.* Photocatalytic degradation of 3, 4-dichlorophenylurea in aqueous gold nanoparticles-modified titanium dioxide suspension under simulated solar light [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1-3): 930-937.
- [10] 刘妹,陈冰. pH 值对  $\text{TiO}_2$  光催化降解苯酚、邻氯苯酚的影响[J].硅谷,2010,(19):188.
- [11] 冷文华,张莉,成少安,等.负载二氧化钛光催化降解水中对氯苯胺(PCA) [J].环境科学,2000,21(11):46-50.
- [12] 董永春,王秋芳,顿咪娜,等.不同结构偶氮染料在  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒表面的吸附和光催化降解[J].过程工程学报,2007,7(4):668-673.
- [13] Hughes S R, Kay P, Brown L E. Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems [J]. Environment Science and Technology, 2013, 47(2): 661-677.
- [14] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al.* Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance [J]. Environment Science and Technology, 2002, 36(6): 1202-1211.
- [15] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. Chemosphere, 2006, 65(5): 725-759.
- [16] Batt A L, Bruce I B, Aga D S. Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges [J]. Environmental Pollution, 2006, 142(2): 295-302.
- [17] 朱向东,王玉军,孙瑞娟,等.溶液酸度对四环素类物质光降解和光催化降解速率的影响[J].生态与农村环境学报,2012,28(6):742-745.
- [18] Wei X X, Chen J W, Xie Q, *et al.* Distinct photolytic mechanisms and products for different dissociation species of ciprofloxacin [J]. Environment Science and Technology, 2013, 47(9): 4284-4290.
- [19] 宋晨怡,胡霞林,尹大强.四环素在光催化  $\text{TiO}_2$  上的吸附研究[J].环境化学,2011,30(7):1292-1296.
- [20] Velegaki T, Mantzavinos D. Conversion of benzoic acid during  $\text{TiO}_2$ -mediated photocatalytic degradation in water [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140(1-3): 15-21.
- [21] Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes [J]. Environment International, 2009, 35(2): 402-417.
- [22] Betianu C, Caliman F A, Gavrilescu M, *et al.* Response surface methodology applied for Orange II photocatalytic degradation in  $\text{TiO}_2$  aqueous suspensions [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2008, 83(11): 1454-1465.
- [23] Kaniou S, Pitarakis K, Barlagianni I, *et al.* Photocatalytic oxidation of sulfamethazine [J]. Chemosphere, 2005, 60(3): 372-380.
- [24] 慕容心,李丽媛,邵芸,等.  $\text{TiO}_2$  纳米棒对四环素的光催化降解[J].环境化学,2010,29(3):476-480.
- [25] 潘纲,刘媛媛.吸附模式对有机物光催化降解的影响 3. MEA-Langmuir-Hinshelwood 光催化降解动力学方程 [J]. 环境科学,2006,25(1):11-15.

## CONTENTS

Form of the Particulate Matter Ambient Air Standards in China .....	WANG Shuai, DING Jun-nan, WANG Rui-bin, <i>et al.</i> ( 401 )
Seasonal Variation of Carcinogenic Heavy Metals in PM <sub>2.5</sub> and Source Analysis in Beijing .....	TAO Jun, ZHANG Ren-jian, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> ( 411 )
Temporal and Spatial Distribution of PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> Pollution Status and the Correlation of Particulate Matters and Meteorological Factors During Winter and Spring in Beijing .....	ZHAO Chen-xi, WANG Yun-qi, WANG Yu-jie, <i>et al.</i> ( 418 )
Inversion and Spatial-Temporal Distribution Analysis on PM <sub>5.0</sub> Inhalable Particulate in Beijing .....	WANG Yan-hui, XIAO Yao ( 428 )
Characterization of Ultrafine Particle Size Distribution in the Urban Atmosphere of Hangzhou in Spring .....	XIE Xiao-fang, SUN Zai, YANG Wen-jun ( 436 )
Size Distributions of Aerosol During the Spring Festival in Nanjing .....	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> ( 442 )
Size Distributions of Organic Carbon and Elemental Carbon in Nanjing Aerosol Particles .....	WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> ( 451 )
Characterization of Organic and Elemental Carbon in PM <sub>10</sub> in Xinzhou City .....	SHI Mei-xian, PENG Lin, LIU Xiao-feng, <i>et al.</i> ( 458 )
Seasonal Variation of Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Atmosphere of an Industrial Area, Guangzhou .....	QING Xian, SU Yuan, SU Qing, <i>et al.</i> ( 464 )
Hazard Evaluation Modeling of Particulate Matters Emitted by Coal-Fired Boilers and Case Analysis .....	SHI Yan-ting, DU Qian, GAO Jian-min, <i>et al.</i> ( 470 )
Chemical Characteristics of Precipitation in South China Sea .....	XIAO Hong-wei, LONG Ai-min, XIE Lu-hua, <i>et al.</i> ( 475 )
Analysis of Acid Rain Characteristics of Lin'an Regional Background Station Using Long-term Observation Data .....	LI Zheng-quan, MA Hao, MAO Yu-ding, <i>et al.</i> ( 481 )
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition in Beijing Urban Area .....	HE Cheng-wu, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> ( 490 )
Studies of Ozone Formation Potentials for Benzene and Ethylbenzene Using a Smog Chamber and Model Simulation .....	JIA Long, XU Yong-fu ( 495 )
Characteristics of Fly Ash Particles Deposition in the Snowpack of Laohugou Glacier No. 12 in Western Qilian Mountains, China .....	DONG Zhi-wen, QIN Da-he, QIN Xiang, <i>et al.</i> ( 504 )
Odor Emission Rate of Municipal Solid Waste from Landfill Working Area .....	QIANG Ning, WANG Hong-yu, ZHAO Ai-hua, <i>et al.</i> ( 513 )
Gaseous Phenol Removal in a Bio-Trickling Filter .....	HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> ( 520 )
Particulate Distribution Characteristics of Chinese Phrase V Diesel Engine Based on Butanol-Diesel Blends .....	LOU Di-ming, XU Ning, FAN Wen-jia, <i>et al.</i> ( 526 )
Effects of Turning Frequency on Emission of Greenhouse Gas and Ammonia During Swine Manure Windrow Composting .....	ZHAO Chen-yang, LI Hong-mei, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> ( 533 )
Oxidation of Mercury by CuBr <sub>2</sub> Decomposition Under Controlled-Release Membrane Catalysis Condition .....	HU Lin-gang, QU Zan, YAN Nai-qiang, <i>et al.</i> ( 541 )
Distributions and Influencing Factors of Total Dissolved Inorganic Antimony in the Coastal Area of Zhejiang and Fujian .....	ZHANG Xu-zhou, REN Jing-ling, LIU Zong-guang, <i>et al.</i> ( 547 )
Calculation of Allowable Pollution Loads for Lake and Reservoir Based on Bi-direction Algorithm and Its Case Study .....	JIA Hai-feng, GUO Yu ( 555 )
Risk Assessment of Quaternary Groundwater Contamination in Beijing Plain .....	GUO Gao-xuan, LI Yu, XU Liang, <i>et al.</i> ( 562 )
Mixing Behavior of Nutrients in Different Seasons at Liaohe Estuary .....	ZHANG Jin-hua, YU Li-xia, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> ( 569 )
Distribution of Nitrogen in the Sediment of Taige South River Estuary .....	MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> ( 577 )
Selection and Purification Potential Evaluation of Woody Plant in Vertical Flow Constructed Wetlands in the Subtropical Area .....	CHEN Yong-hua, WU Xiao-fu, HAO Jun, <i>et al.</i> ( 585 )
Correlation of Substrate Structure and Hydraulic Characteristics in Subsurface Flow Constructed Wetlands .....	BAI Shao-yuan, SONG Zhi-xin, DING Yan-li, <i>et al.</i> ( 592 )
Impacts of <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms Stress on the Growth Characteristics, Microcystins and Nutrients Release of <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	ZHOU Qing, HAN Shi-qun, YAN Shao-hua, <i>et al.</i> ( 597 )
Effects of Different Pre-oxidants on DBPs Formation Potential by Chlorination and Chloramination of Yangtze River Raw Water .....	TIAN Fu-xiang, XU Bin, RONG Rong, <i>et al.</i> ( 605 )
Adsorption of Phenanthrene from Aqueous Solution on Cetylpyridinium Bromide (CPB)-Modified Zeolite .....	LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> ( 611 )
Characteristics and Selectivity of Photocatalytic-Degradation of Tetracycline Hydrochloride .....	SONG Chen-yi, YIN Da-qiang ( 619 )
Characterization of Biocatalysed Sulfate Reduction in a Cathode of Microbial Electrolysis System .....	FU Shi-yu, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> ( 626 )
Characteristics of Dissolved Organic Matter in A/DAT-IAT System for Municipal Wastewater Treatment Based on Ecological Safety .....	YANG Sai, ZHOU Qi-xing, HUA Tao ( 633 )
Membrane Surface Fouling Properties in MBRs for High-Salinity Wastewater Treatment .....	LI Bin, WANG Zhi-wei, AN Ying, <i>et al.</i> ( 643 )
Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Ozone-biological Aerated Filter .....	LIU Ming-guo, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> ( 651 )
Treatment of Pectin Wastewater by Anaerobic Biological Process .....	CHEN Bing-bing, YANG Chun-ping, LI Xiang, <i>et al.</i> ( 657 )
Sorption Mechanism of Ofloxacin by Carbon Nanotubes .....	ZHAO Xing-xing, YU Shui-li, WANG Zhe ( 663 )
Biosorption Characteristics of Cu <sup>2+</sup> by Spent Substrate of Pleurotus Oyster .....	HU Xiao-jing, ZANG Ting-ting, GU Hai-dong, <i>et al.</i> ( 669 )
Adsorption Dynamics and Breakthrough Characteristics Based on the Fluidization Condition .....	WANG Jun, WANG Yao, HUANG Xing, <i>et al.</i> ( 678 )
Characteristics of Speciation and Evaluation of Ecological Risk of Heavy Metals in Sewage Sludge of Guangzhou .....	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, CAI Da-chuan, <i>et al.</i> ( 684 )
Spatial Distribution and Accumulation of Heavy Metal in Arable Land Soil of China .....	ZHANG Xiao-min, ZHANG Xiu-ying, ZHONG Tai-yang, <i>et al.</i> ( 692 )
Pollution Patterns and Health Risk Assessment for Polychlorinated Biphenyls in Soils from a Capacitor Storage Site .....	ZHOU Ling-li, WU Guang-long, XUE Nan-dong, <i>et al.</i> ( 704 )
Occurrence and Spatial Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Shenzhen, China .....	ZHANG Di, CAO Shan-ping, SUN Jian-lin, <i>et al.</i> ( 711 )
Risk Assessment and Countermeasures of Heavy Metals Pollution in Wanquan Segment of Yanghe River .....	TAN Bing, WANG Tie-yu, ZHU Zhao-yun, <i>et al.</i> ( 719 )
Effects of Group Matching Curing Agent on Exchangeable Pb, Cd, Zn Contents in the Potted Soils and their Accumulation in Rice Plants .....	ZENG Hui, ZHOU Hang, QIU Qiong-yao, <i>et al.</i> ( 727 )
Impact of Compound Chelants on Removal of Heavy Metals and Characteristics of Morphologic Change in Soil from Heavy Metals Contaminated Sites .....	YIN Xue, CHEN Jia-jun, LÜ Ce ( 733 )
Characterization of Manganese Oxidation by <i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1 .....	ZHOU Na-na, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> ( 740 )
Effects of the Ratio of NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N to NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N on the Removal of Sulfide and Nitrogen by Mixed Culture and Pure Culture .....	CHEN Zi-ai, CHEN Hui-juan, WEI Ben-ping, <i>et al.</i> ( 746 )
Carbon Metabolic Characteristics of Airborne Microbes in Hangzhou .....	GONG Chan-juan, XU Jing, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i> ( 753 )
Study on the Backward Extraction of Cellulase in Rhamnolipid Reverse Micelles .....	ZHAO Yan-ge, YUAN Xing-zhong, HUANG Hua-jun, <i>et al.</i> ( 759 )
Inner- and Inter-Species Differences of Mercury Concentration in Common Fishes from the Yellow Sea .....	ZHU Ai-jia, XU Zhan-zhou, LIU Gui-ze, <i>et al.</i> ( 764 )
Study on the Effect of Enzymatic Activity and Acute Toxicity of Three PAEs on <i>Eisenia foetida</i> .....	WANG Yan, MA Ze-min, WU Shi-jin ( 770 )
Environmental Safety Assessment on the New Super Absorbent Polymers Applied into a Soil-Chinese Cabbage System .....	LI Xi, HE Ji-zheng, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> ( 780 )
Study on Dynamics of Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide Emission Fluxes from <i>Suaeda salsa</i> Marsh in the Yellow River Estuary .....	LI Xin-hua, GUO Hong-hai, YANG Li-ping, <i>et al.</i> ( 786 )
Key Microbial Processes in Nitrous Oxide Emissions of Agricultural Soil and Mitigation Strategies .....	ZHU Yong-guan, WANG Xiao-hui, YANG Xiao-ru, <i>et al.</i> ( 792 )

# 《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)

2014年2月15日 35卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 2 Feb. 15, 2014

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