

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第6期

Vol.35 No.6

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

北京地区冬夏季持续性雾-霾发生的环境气象条件对比分析·····	廖晓农,张小玲,王迎春,刘伟东,杜佳,赵玲慧(2031)
阜康大气气溶胶中水溶性无机离子粒径分布特征研究·····	苗红妍,温天雪,王跃思,刘子锐,王丽,兰中东(2045)
上海地铁站台大气颗粒物中过渡金属研究·····	包良满,雷前涛,谈明光,李晓林,张桂林,刘卫,李燕(2052)
七一冰川地区苔藓中重金属元素含量研究·····	马娟娟,李真(2060)
冬季东海、南黄海中DMS和DMSP浓度分布及影响因素研究·····	宋以柱,张洪海,杨桂朋(2067)
大亚湾石化排污海域重金属污染及生态风险评价·····	徐姗姗,李纯厚,徐娇娇,肖雅元,林琳,黄小平(2075)
深圳水库群表层水中全氟化合物的分布特征·····	王鑫璇,张鸿,何龙,沈金灿,柴之芳,杨波,王艳萍(2085)
表层岩溶泉水中多环芳烃污染特征及来源解析·····	孙玉川,沈立成,袁道先(2091)
桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程·····	唐文魁,陶贞,高全洲,毛海若,姜光辉,焦树林,郑雄波,张乾柱,马赞文(2099)
汾河源区不同景观带水文过程研究·····	杨永刚,李彩梅,秦作栋,邹松兵(2108)
北京市通州区地下水分层质量评价及水化学特征·····	郭高轩,琚宜文,翟航,许亮,沈媛媛,纪轶群(2114)
光透法定量两相流中流体饱和度的模型及其应用·····	章艳红,叶淑君,吴吉春(2120)
紫色土坡耕地氮淋溶过程及其环境健康效应·····	陈维梁,高扬,林勇明,朱波,徐亚娟,于贵瑞,吴承祯(2129)
基于非点源溶解态氮负荷估算的率水流域土地利用结构优化研究·····	陆宇超,毕孟飞,李泽利,沙健,王玉秋,钱丽萍(2139)
镇江老城区古运河沉积物氮及有机质垂向分布及污染评价·····	周晓红,李义敏,周艺,卫安平,周广顺,肖思思(2148)
两种沉水植物对上覆水和间隙水中可溶性无机氮的影响·····	杨文斌,李阳,孙共献(2156)
湖泊沉积物短时间反复扰动下悬浮物上生物有效磷的动态变化·····	武晓飞,李大鹏(2164)
不同扰动强度下城市重污染河道底泥对磷吸收和固定的影响·····	王尚,李大鹏(2171)
池塘残饵对底泥氮、磷释放影响的模拟研究·····	吕元蛟,李瑞娇,张念,赵峰,谢从新,张敏(2178)
再悬浮过程中河流底泥PAHs的迁移与释放·····	王晓慧,毕春娟,韩景超(2185)
低分子有机酸对汞氧化还原反应的影响·····	赵士波,孙荣国,王定勇,王小文,张成(2193)
活性炭催化过氧化氢去除荧光增白剂·····	刘海龙,张忠民,赵霞,焦茹媛(2201)
准分子灯光照降解水中烷基酚的动力学·····	刘玉海,叶招莲,文颖频,毕承路(2209)
AF+BAF用于处理树脂化工集中区废水厂尾水的研究·····	涂勇,刘伟京,张耀辉,徐军,唐敏,陈勇,白永刚(2216)
镉(II)-8-羟基喹啉分子印迹聚合物微球的合成及吸附性能研究·····	杨春艳,陈复彬,赵慧,常自强,章竹君(2223)
微气泡曝气生物膜反应器同步硝化反硝化研究·····	刘春,年永嘉,张静,张明,张磊,龚鹏飞,肖太民,李星(2230)
聚乳酸/淀粉固体缓释碳源生物反硝化研究·····	唐丹琦,王娟,郑天龙,刘建国,汪群慧(2236)
丝状菌膨胀对无纺布生物反应器处理效果及膜污染特征的影响·····	侍宽,薛罡,高品,吴凡(2241)
聚合氯化铝去除污泥水中磷的工艺优化·····	周振,胡大龙,乔卫敏,陈冠翰,蒋玲燕,李震,麦穗海(2249)
鄱阳湖持久性有机污染物(POPs)长距离传输潜力模拟·····	弓晓峰,向洪锐,陈春丽,周文斌,王佳佳,刘春英,曾艳(2256)
基于不确定性分析的垃圾焚烧烟气中重金属的土壤沉积及生态风险评估·····	廖志恒,孙家仁,吴兑,范绍佳,任明忠,吕家扬(2264)
农药企业场地土壤中苯系物污染风险及管理对策·····	谭冰,王铁宇,李奇峰,张海燕,庞博,朱朝云,王道涵,吕永龙(2272)
渤海湾海域10种鱼类中二噁英类及指示性多氯联苯的污染特征研究及风险评价·····	王莎莎,高丽荣,田益玲,朱帅,张芹(2281)
基于荧光传感器Frex的特性检测水质环境中生物毒性物质·····	赵巍,汪钊,蔡强,欧文斌,孟凡国(2287)
对苯二酚抑制铜绿微囊藻生长下藻毒素的产生与释放·····	张元春,梁文艳,赵远,李飞贞,曹敬灿,胡绍杰(2294)
基于沼液的培养基及产油小球藻藻种选育·····	赵凤敏,梅帅,曹有福,丁进锋,徐嘉杰,李树君(2300)
酸性矿山废水库周边土壤微生物多样性及氨氧化菌群落研究·····	刘莹,王丽华,郝春博,李璐,李思远,冯传平(2305)
河蚬(<i>Corbicula fluminea</i>)扰动对表层沉积物中氨氧化菌群落结构和丰度的影响·····	王雪,赵大勇,曾巾,余多慰,吴庆龙(2314)
海洋油气田沉积物产甲烷活性及微生物生态·····	田琪,王佳,范晓蕾,罗生军,郭荣波,邱艳玲(2322)
DGGE及T-RFLP分析光照下电位对细菌群落的影响·····	吴义诚,邓欢,肖勇,赵峰(2328)
重金属抗性解磷细菌的磷溶解特性研究·····	田江,彭霞薇,李霞,孙雅君,冯红梅,江泽平(2334)
1株耐冷兼性嗜碱好氧反硝化菌的分离鉴定及反硝化特性·····	王兆阳,陈国耀,姜珂,许培雅(2341)
黑麦草-丛枝菌根对不同番茄品种抗氧化酶活性、镉积累及化学形态的影响·····	江玲,杨芸,徐卫红,王崇力,陈蓉,熊仕娟,谢文文,张进忠,熊治庭,王正银,谢德体(2349)
黄河三角洲区土壤活性氮对盐分含量的响应·····	李玲,仇少君,陈印平,赵西梅,刘京涛,陆兆华(2358)
宁南山区不同草地土壤原位矿化过程中氮素的变化特征·····	蒋跃利,赵彤,闫浩,黄懿梅(2365)
长期施用四环素残留猪粪对土壤中耐药菌及抗性基因形成的影响·····	张俊,杨晓洪,葛峰,王娜,焦少俊,叶波平(2374)
长期不同耕作方式对紫色水稻土重金属含量及有效性的影响·····	常同举,崔孝强,阮震,赵秀兰(2381)
伊犁河流域土壤重金属环境地球化学基线研究及污染评价·····	赵新儒,特拉津·那斯尔,程永毅,詹江渝,杨剑虹(2392)
江苏如东互花米草盐沼湿地重金属分布及其污染评价·····	张龙辉,杜永芬,王丹丹,高抒,高文华(2401)
小流域农业面源氮污染时空特征及与土壤呼吸硝化关系分析·····	欧阳威,蔡冠清,黄浩波,耿晓君(2411)
保护性耕作下小麦田土壤呼吸及碳平衡研究·····	张赛,王龙昌,黄召存,贾会娟,冉春燕(2419)
米楮天然林和人工林土壤呼吸的比较研究·····	吴君君,杨智杰,翁发进,刘小飞,陈朝琪,林伟盛,王小红,陈坦(2426)
水力停留时间对复合式厌氧折流板反应器乙醇型发酵制氢系统的影响·····	刘晓桦,张洪,李永峰(2433)
《环境科学》征订启事(2208)	
《环境科学》征稿简则(2400)	
信息(2084,2200,2229,2391)	

准分子灯光照降解水相中烷基酚的动力学

刘玉海, 叶招莲*, 文颖频, 毕承路

(江苏理工学院化学与环境工程学院, 常州 213001)

摘要: 准分子灯辐射的 206 nm 紫外光可以直接光解 4-壬基酚(4-NP)和 4-辛基酚(4-OP), 但不能使之完全氧化为 CO_2 。相同光照条件下, 4-OP 的去除率高于 4-NP。采用拟一级动力学模型和修正的动力学模型对光解过程进行拟合, 得到两种烷基酚 206 nm 直接光解的速率常数。结果表明, 烷基酚初始浓度越低, 光解速率常数越高。两种动力学模型对低浓度烷基酚直接光解都具有一定的适用性, 但修正的模型不适合高浓度 4-OP 直接光解。UV/ H_2O_2 体系中, 烷基酚的降解速率明显提高, 但只有当 H_2O_2 加入量很高时, TOC 去除才比较明显。最后, 推导出 4-OP 直接光解的速率常数 k_d 为 0.0328 min^{-1} , 4-OP 与 H_2O_2 反应的速率常数 k_{pH} 为 $17.4520 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$ 。

关键词: 4-壬基酚; 4-辛基酚; 紫外光/双氧水; 动力学模型; 速率常数

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)06-2209-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.06.023

Kinetics of Alkylphenols Degradation in Aqueous Phase with Excilamp Irradiation

LIU Yu-hai, YE Zhao-lian, WEN Ying-pin, BI Cheng-lu

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: The 206 nm irradiation from excilamp was able to directly photo-degrade 4-nonylphenol (4-NP) and 4-octylphenol (4-OP), but it could not oxidize them completely into CO_2 . Under the same irradiation condition, the removal efficiency of 4-OP was higher than that of 4-NP. Pseudo-first order kinetic model and modified kinetic model were used to fit the kinetics of photo-degradation process, and the direct photolysis rate constants under 206 nm UV irradiation were obtained. The experimental results demonstrated that the photolysis rate constant was higher at lower initial concentration of alkylphenols. Two kinetic models were appropriate for the direct photolysis of alkylphenols at low concentration, but the modified model did not fit for high concentrations. Degradation rate can be obviously enhanced when adding H_2O_2 into the reaction, but the TOC removal was distinct only when the dosage of H_2O_2 was high. At last, we concluded that the direct photolysis rate constant k_d was 0.0328 min^{-1} and the reaction rate constant k_{pH} between 4-OP and H_2O_2 was $17.4520 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$.

Key words: 4-nonylphenol (4-NP); 4-octylphenol (4-OP); UV/ H_2O_2 ; kinetic model; rate constant

烷基酚是一种人造化合物, 主要来源于酚醛树脂、非离子表面活性剂、杀虫剂等的生产中, 是烷基酚乙氧基化合物生物降解的产物^[1~3]。作为一种持久性有机物, 可在生物体内富集。目前, 在水生环境、污泥、土壤、空气和有机体中, 均不同程度地检测出 4-辛基酚(4-octylphenol, 4-OP)、4-壬基酚(4-nonylphenol, 4-NP)等烷基酚^[4, 5]。有研究表明^[6], 废水中 4-OP 的浓度为 $0.17 \sim 9.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 饮用水中也检测到 4-OP。作为一类有显著雌性激素效应的内分泌干扰物, 较低的浓度就会对人体和动物产生很大的危害, 从而引起了世界各国研究者的广泛关注。

生物法^[7]、光化学法^[8~11]、化学氧化^[12~14]等对烷基酚的降解都有一定的效果。光化学法由于效率高、操作简单、反应条件温和等特点而广泛用于废水降解, 具有广阔的应用前景。BŁędzka 等^[15]采用低压汞灯/ H_2O_2 降解 OP, 并推导出 OH 与 OP 反

应的二级反应速率常数为 $4.2 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 。Ning 等^[16]研究了 OP 和 NP 与 O_3 反应的动力学, 发现其动力学常数分别为 $4.33 \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $3.90 \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 主要的产物为羟基烷基酚。Neamtu 等^[17, 18]研究了模拟太阳光下水体中天然有机质、 HCO_3^- 、 NO_3^- 等存在下辛基酚、布洛芬等降解的动力学^[19]。Yamazaki 等^[20]分别考察了 UV、UV/ TiO_2 、UV/ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、UV/ Fe^{3+} ^[21] 等体系中烷基酚的光解行为。

准分子紫外光源由于具有强辐射、窄辐射光谱、可塑性强、价格相对低廉等优点而成为一种新颖的高效非相干性光源。与传统的光源相比, 准分

收稿日期: 2013-10-28; 修订日期: 2013-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51108211); 常州市科技计划项目(CJ20130033); 江苏理工学院校级预研项目(KYY12029)

作者简介: 刘玉海(1980~), 男, 硕士, 主要研究方向为环境化学分析与检测, E-mail: lyh@jst.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: bess_ye@jst.edu.cn

子紫外灯由于灯管内没有电极,发光物质选择范围大大拓宽,可得到传统紫外灯无法得到的紫外光波长,具有广阔的发展前景. 本研究采用 206 nm 准分子紫外灯光解水相中的烷基酚,考察了 UV 直接光解和 UV/H₂O₂ 联合降解两种工艺下 4-OP 和 4-NP 的降解效果,探讨了直接光解和氧化降解的动力学模型,计算了直接光解和间接光解的反应速率常数.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置同文献[22, 23]. 微波电源产生 206 nm 紫外光,透过石英玻璃套管作用于水相中的烷基酚. 灯管上端插于谐振腔中央,下端插入盛装废水的容器中. 按照文献[24]的方法测定了灯管输入功率和辐射效率分别为 35.7 W 和 3.5%,计算出辐射强度为 18.1 mW·cm⁻².

1.2 试剂

4-NP(纯度 99.99%) 和 4-OP(纯度 > 98%) 均购自阿法埃莎. 30% 过氧化氢为国产 AR 级试剂,环己烷为色谱级.

1.3 实验方法

烷基酚(4-NP 和 4-OP)难溶于水,易溶于乙醇、环己烷等有机溶剂. 准确称取一定量的 4-NP 和 4-OP 溶于环己烷溶液并摇匀,配成高浓度的烷基酚溶液(母液). 移取一定体积的母液用氮气将环己烷完全吹干,加入去离子水将其配制所需浓度的低浓度烷基酚模拟废水(pH 为 6.6 ~ 7.3). 取 150 mL 的模拟烷基酚废水进行光照实验. 光照结束后,用 10 mL 环己烷分两次萃取,合并萃取液,用 Agilent 7820A 气相色谱仪测定烷基酚浓度,计算去除率. 气相色谱分析条件:进样口温度 200℃,检测器温度 230℃,采用程序升温:40℃ 保留 2 min,以 30℃·min⁻¹的速度升温至 220℃,保留 10 min. 同时,采用日本岛津公司总有机碳分析仪(TOC-L CPH 型)测定降解前后的 TOC,计算 TOC 去除率.

2 结果与讨论

2.1 UV 直接光解烷基酚的效果分析

图 1 为不同初始浓度的 4-NP (0.23×10^{-5} 、 0.45×10^{-5} 、 0.90×10^{-5} 、 2.25×10^{-5} 、 4.50×10^{-5} 和 9.00×10^{-5} mol·L⁻¹) 在 206 nm 紫外光辐照下的残留率(残留浓度/初始浓度: c_{4-NP}/c_{4-NP}^0) 随光照时间的变化. 从中可知,随光照时间延长,4-NP 不断降解,残留率单调下降. 初始浓度越低,4-NP 降解

得越快,残留率下降幅度越大. c_{4-NP}^0 为 0.9×10^{-5} mol·L⁻¹ 光照 60 min 时, c_{4-NP} 下降为 0.24×10^{-5} mol·L⁻¹,去除率达 72.9%. 需要说明的是,本实验结果的有关图中每个点的值都是取 3 次平行实验测定值的均值.

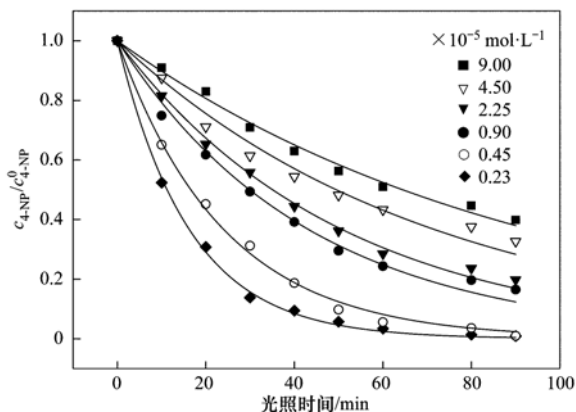


图 1 不同浓度 4-NP 降解随光照时间的变化

Fig. 1 Variation in 4-NP degradation with irradiation time at different initial concentration

图 2 为不同初始浓度的 4-OP (c_{4-OP}^0) 在 206 nm 紫外光辐照下的残留率(c_{4-OP}/c_{4-OP}^0) 随光照时间的变化. 从中可知,随光照时间延长,残留率下降. 与 4-NP 相比,相同条件下,4-OP 的降解效果更好. c_{4-OP}^0 为 0.95×10^{-5} mol·L⁻¹ 光照 65 min 时, c_{4-OP} 下降为 8.55×10^{-8} mol·L⁻¹,去除率达 99.1%.

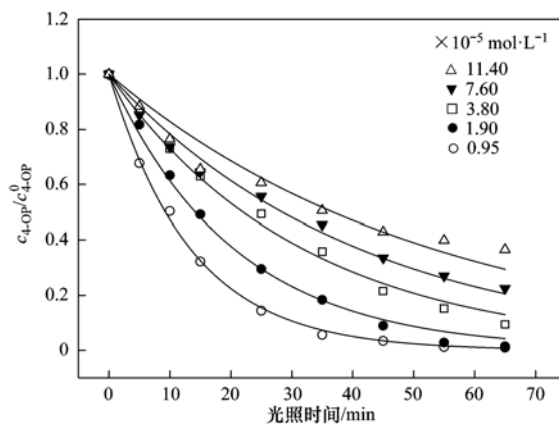


图 2 不同浓度 4-OP 降解随光照时间的变化

Fig. 2 Variation in 4-OP degradation with irradiation time at different initial concentration

2.2 烷基酚光解速率常数与初始浓度的关系

UV 单独作用时,烷基酚(用 A 表示,其浓度用 c_A 表示)吸收紫外光发生光解,可以采用拟一级反应动力学方程描述,即:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (1)$$

变换得：

$$\frac{c_A}{c_A^0} = e^{-kt}$$

(2)

用方程(2)对图 1 和图 2 的数据进行拟合(拟合曲线见图 1 和图 2),得到不同初始浓度的烷基酚

直接光解时的表观一级反应速率常数 k ,结果见表 1. 从中可知,初始浓度升高,表观一级反应速率常数 k 下降,且低浓度时相关系数(R^2)更高,文献 [25] 中 KrCl^* 准分子灯降解氯酚时 k 也是随初始浓度下降而升高.

表 1 烷基酚直接光解时的表观一级反应动力学参数

Table 1 Pseudo-first order kinetic parameters of alkylphenols under UV direct irradiation

$c_{4\text{-NP}}^0 \times 10^5 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	k / min^{-1}	R^2	$c_{4\text{-OP}}^0 \times 10^5 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	k / min^{-1}	R^2
0.23	0.061 7	0.998 56	0.95	0.074 8	0.998 15
0.45	0.041 7	0.997 13	1.90	0.048 8	0.995 65
0.90	0.023 2	0.990 86	3.80	0.031 5	0.993 98
2.25	0.019 8	0.995 15	7.60	0.024 4	0.987 28
4.50	0.014 0	0.977 98	11.40	0.018 8	0.945 24
9.00	0.010 8	0.991 78			

烷基酚光照时,烷基酚及生成的中间产物都会吸收光子. 根据比尔-朗伯定律,当强度为 I_0 的光照射到溶液时,由于介质吸收部分光能(用 I_A 表示)导致透射光的强度 I_t 减弱,三者之间符合:

$$I_t = I_0 e^{-\varepsilon l c_A}$$

(3)

$$I_A = I_0 (1 - e^{-\varepsilon l c_A})$$

(4)

式中, ε 为摩尔吸收系数, $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$; l 为吸收介质的厚度, cm ; c_A 为 A 物质的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

只有被物质吸收的光才能引起光化学反应. 假定烷基酚 A 和中间产物的摩尔吸收系数近似相等,即 ε 为所有吸收介质的平均摩尔吸收系数,则单位时间去除的烷基酚与光的强度之间符合以下关系:

$$\frac{dc_A}{dt} = -\alpha I_0 (1 - e^{-\varepsilon l c_A}) \frac{c_A}{c_A^0}$$

(5)

式中, α 为一个比例常数.

结合方程(1),求得速率常数 k 与初始浓度 c_A^0 的关系式为:

$$k = \alpha I_0 \frac{(1 - e^{-\varepsilon l c_A^0})}{c_A^0}$$

(6)

简化得:

$$k = b \frac{(1 - e^{-mc_A^0})}{c_A^0}$$

$(b = \alpha I_0, m = \varepsilon l)$

(7)

借助 Origin 8.0 软件,采用方程(7)对表 1 中的数据拟合,拟合曲线见图 3. 其中图 3(a)为 4-NP 的拟合曲线,回归系数 $R^2 = 0.851\,12$,图 3(b)为 4-OP 的拟合曲线,回归系数 $R^2 = 0.918\,24$,说明 4-OP 的相关系数较高. 同时,从图 3 中可以看出,低浓度时,拟合效果更好,说明低浓度时拟一级反应动力学模型预测降解结果可靠性更高.

2.3 修正的表观动力学模型

文献[26]表明,用较低功率的准分子灯降解水相中的污染物时,污染物降解速率慢,降解时有中间产物生成. 带颜色的产物如苯醌对紫外光有较强的吸收,有的产物容易残留在灯管表面而降低光的透过率,产物的吸收和残留都会影响降解效率,导致污染物即使经过很长时间也不能完全降解,即溶液中会残留部分污染物,其残留浓度用 c_{ALim} 表示. 因此,污染

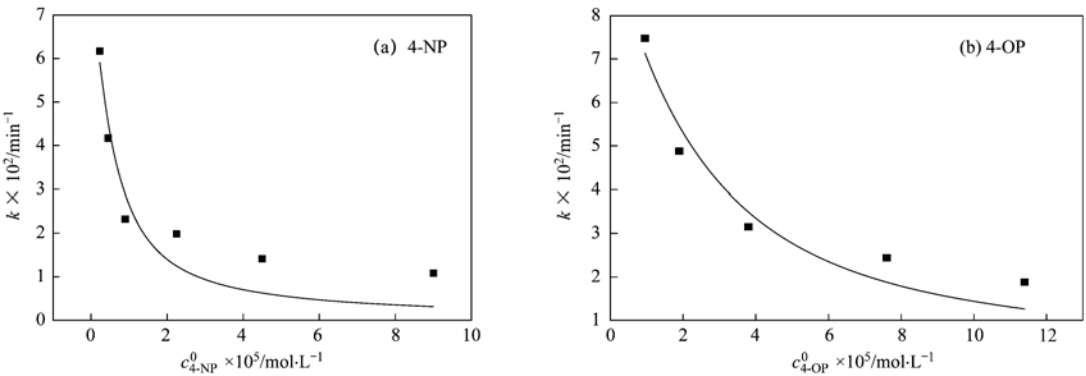


图 3 速率常数 k 与初始浓度的拟合曲线

Fig. 3 Fitting curve of rate constant k with initial concentration

物 A 降解的速率常数需采用方程(8)进行修正:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k(c_A - c_{A\text{Lim}}) \tag{8}$$

初始条件: $t = 0, c_A = c_A^0$, 则方程(8)可以表示成:

$$c_A = c_{A\text{Lim}}[1 - \exp(-kt)] + c_A^0 \exp(-kt) \tag{9}$$

又由于 $c_A = c_A^0(1 - x_A)$, $c_{A\text{Lim}} = c_A^0(1 - x_{A\text{max}})$ (x_A 和 $x_{A\text{max}}$ 分别为 A 物质的去除率和最大去除率), 则式(9)等同于:

$$x_A = x_{A\text{max}}[1 - \exp(-kt)] \tag{10}$$

用方程(10)对 4-NP 和 4-OP 直接光解时去除率 x_A 随光照时间 t 的变化进行拟合, 拟合结果见图 4 和表 2. 从中可知, 采用修正的动力学模型对烷基酚光解效率进行拟合, 回归系数 $R^2 > 99\%$, 相关性比拟一级反应动力学模型好. 对比表 1 与表 2 中的

速率常数 k , 4-NP 采用两种模型拟合得到的 k 比较一致, 而 4-OP 采用两种模型拟合时, 低浓度时拟合得到的 k 值很接近, 高浓度时修正的模型拟合的 k 明显高于拟一级拟合的 k , 且修正模式得到的 k 与 c_{4-OP}^0 无明显的线性关系. 由于 4-NP 和 4-OP 在水中的溶解度不高, 在水中的分散不够均匀, 因此用修正的模式不适合高浓度、难降解性的污染物直接光解动力学推导.

根据经验公式 $k = b_0 c_A^{(-b_1)}$ 拟合 4-NP 的光解速率常数 $k \times 10^2$ 与初始浓度 $c_{4-NP}^0 \times 10^5$ 的关系, 得到 $b_0 = 2.299\,74 \times 10^{-4}$, $b_1 = 0.428\,38$, $R^2 = 0.915\,95$, 回归系数与文献[26]用 Cl_2 准分子灯降解氯酚 $R^2 = 0.911\,8$ 很接近, 说明采用修正模式描述 4-NP 直接光解有一定的适用性.

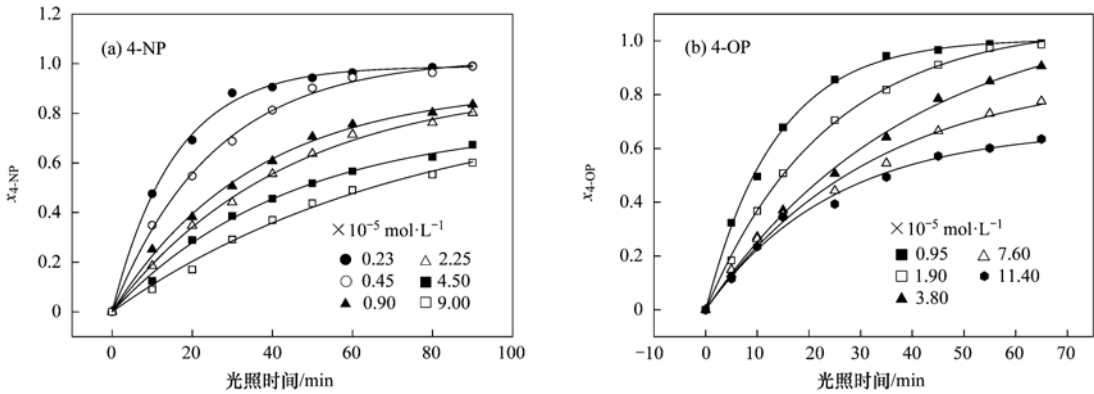


图 4 烷基酚的去除率与光照时间的关系

Fig. 4 Conversion efficiency of alkylphenols under different irradiation time

表 2 修正的动力学模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of modified kinetics model

$c_{4-NP}^0 \times 10^5 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	k / min^{-1}	R^2	$c_{4-OP}^0 \times 10^5 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	k / min^{-1}	R^2
0.23	0.064 4	0.997 28	0.95	0.073 4	0.998 45
0.45	0.039 4	0.997 71	1.90	0.042 5	0.999 08
0.90	0.028 7	0.996 99	3.80	0.025 3	0.997 50
2.25	0.023 2	0.997 61	7.60	0.031 0	0.990 40
4.50	0.022 7	0.996 19	11.40	0.040 3	0.990 49
9.00	0.013 5	0.992 94			

2.4 UV/H₂O₂ 氧化降解 4-OP 的动力学模型

采用 206 nm 紫外光直接光解 4-OP 时, 光解速率很慢. 前人的研究表明^[27], 外加 H₂O₂ 能极大提高 4-OP 光解的效果和速率. $c_{4-OP}^0 = 9.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 外加不同剂量 H₂O₂, 使得 H₂O₂ 初始浓度 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$) 与 c_{4-OP}^0 的摩尔比 $n_{\text{H}_2\text{O}_2} : n_{4-OP}$ 分别为 3:1、6:1、12:1、30:1、60:1 和 300:1, 考察上述条件下 UV/H₂O₂ 氧化降解 4-OP 的效果, 结果见图 5. 从中

可知, UV/H₂O₂ 光解 4-OP 比 UV 直接光解时效果好得多, 且 $n_{\text{H}_2\text{O}_2} : n_{4-OP}$ 越大, 即 H₂O₂ 剂量越高, 相同光照时间下, 4-OP 去除率越高. $n_{\text{H}_2\text{O}_2} : n_{4-OP} = 30:1$, 光照 20 min, 4-OP 去除率达 91.8%.

为了考察 UV/H₂O₂ 光解 4-OP 的机制, 首先对比了 UV/H₂O₂ 和只加 H₂O₂ 两种体系下 4-OP 的去除率. 实验条件为: $c_{4-OP}^0 = 9.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 光照 2、5、8、11、

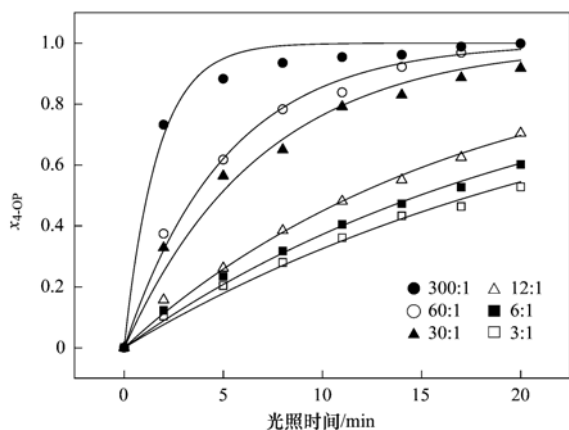


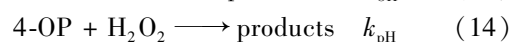
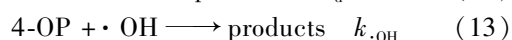
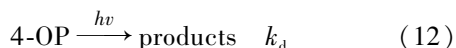
图5 UV/H₂O₂ 体系中 4-OP 的转化率与光照时间的关系

Fig. 5 The relationship between conversion efficiency of 4-OP and irradiation time in UV/H₂O₂ system

14、17 和 20 min 时,两种体系中 4-OP 的去除率分别为 32.8%、56.4%、65.0%、79.1%、83.0%、88.6%、91.8% 和 5.7%、10.5%、14.8%、19.5%、22.7%、25.6%、30.5%,说明 H₂O₂ 与 4-OP 可以直接反应。其次,需要弄清楚 4-OP 和 H₂O₂ 对 206 nm 紫外光的吸收特性。为此,采用紫外-可见分光光度计测定了 $9.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 4-OP 和 $9.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H₂O₂ 在 206 nm 处的吸光度分别为 0.340 7 和 1.573 3,根据比尔-朗伯定律计算了 4-OP 和 H₂O₂ 在 206 nm 处的摩尔吸光系数 ε_{4-OP} 和 $\varepsilon_{H_2O_2}$ 分别为 $7.10 \times 10^3 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ 和 $162.2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ 。当体系中 4-OP 和 H₂O₂ 的浓度分别为 $9.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, H₂O₂ 与 4-OP 吸收光子的几率比 F_H 可以通过方程 (11) 计算:

$$F_H = \frac{\varepsilon_{H_2O_2} \cdot [H_2O_2]}{\varepsilon_{4-OP} \cdot [4-OP]} = \frac{162.2 \times 2.88 \times 10^{-3}}{7.10 \times 10^3 \times 9.6 \times 10^{-5}} = 0.685 \quad (11)$$

因此,UV/H₂O₂ 降解 4-OP 时,其降解过程可能是由于:4-OP 吸收紫外光直接光解[方程(12)]、4-OP 与 H₂O₂ 光解产生的·OH 反应[方程(13)]及 4-OP 与 H₂O₂ 反应[方程(14)]三方面引起:



因此,4-OP 的降解速率可以表示成:

$$-\frac{dc_{4-OP}}{dt} = k_d c_{4-OP} + k_{\cdot OH} c_{4-OP} [\cdot OH] + k_{pH} c_{4-OP} [H_2O_2] \quad (15)$$

(1) 当 $n_{H_2O_2} : n_{4-OP} \geq 30:1$, 体系中 H₂O₂ 远远过量, UV/H₂O₂ 体系中 $[\cdot OH]$ 稳定, $[H_2O_2] \approx [H_2O_2]_0$, 则方程(15)可以近似简化为:

$$-\frac{dc_{4-OP}}{dt} = (k_d + k_{\cdot OH} [\cdot OH] + k_{pH} [H_2O_2]_0) c_{4-OP} \quad (16)$$

其中,总速率常数:

$$k_1 = k_d + k_{\cdot OH} [\cdot OH] + k_{pH} [H_2O_2]_0 \quad (17)$$

维持 c_{4-OP}^0 不变,通过改变 $[H_2O_2]_0$, 光照不同时间进行实验,结果见图 5 中的上面 3 条曲线,得到 $n_{H_2O_2} : n_{4-OP}$ 为 300:1、60:1 和 30:1 时 ($[H_2O_2]_0$ 为 0.028 8、0.005 76、0.002 88 mol·L⁻¹), 相应的速率常数 k_1 为 0.596 4、0.193 9、0.144 3 min⁻¹。 k_1 与 $[H_2O_2]_0$ 呈线性关系,代入到方程(17)中,求得斜率 $k_{pH} = 17.452 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$ 。

(2) 当 $n_{H_2O_2} : n_{4-OP} < 30:1$, 即 $[H_2O_2]_0 < 2.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, UV/H₂O₂ 体系中 $[\cdot OH]$ 随 $[H_2O_2]_0$ 的增加而增加,因此可以假定体系中 $[\cdot OH] = \gamma [H_2O_2]_0$, $[H_2O_2] = \lambda [H_2O_2]_0$, 方程(15)简化为:

$$-\frac{dc_{4-OP}}{dt} = (k_d + \gamma k_{\cdot OH} [H_2O_2]_0 + \lambda k_{pH} [H_2O_2]_0) c_{4-OP} \quad (18)$$

$$\text{令 } k_2 = k_d + \gamma k_{\cdot OH} [H_2O_2]_0 + \lambda k_{pH} [H_2O_2]_0 \quad (19)$$

维持 c_{4-OP}^0 不变,通过改变 $[H_2O_2]_0$ 进行光照实验,结果见图 5 中的下面 3 条曲线,得到 $n_{H_2O_2} : n_{4-OP}$ 为 12:1、6:1 和 3:1 时 k_2 分别为 0.059 7、0.046 5 和 0.039 4,求得 $k_d = 0.032 8 \text{ min}^{-1}$ 。

2.5 UV/H₂O₂ 氧化降解辛基酚的矿化度分析

采用 206 nm 紫外光直接光解 $c_{4-OP}^0 = 9.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的废水,分别光照 30、60、90、120 和 150 min,光照前后 TOC 浓度没有变化,说明直接光解很难使 4-OP 矿化。文献[8]也采用 UV 直接光解 4-OP 溶液,光照 45 min,TOC 浓度基本不变,即矿化度几乎为零。采用 UV/TiO₂ 光催化处理 4-OP 溶液,光照 45 min, $4.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 4-OP 的 TOC 去除率也仅为 28.3%; 另一项研究^[20]采用 UV/TiO₂ 催化降解 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 4-OP 溶液,光照 6 h, TOC 去除率为 39.3%。根据 2.4 节中的实验数据,外加 H₂O₂ 能极大提高 4-OP 的光解速率,为此,接下来研究 UV/H₂O₂ 体系中 4-OP 的矿化度。根据 4-OP 与 H₂O₂ 的反应方程式: $C_{14}H_{22}O + 38H_2O_2 \longrightarrow 14CO_2$

+49H₂O, 当 $n_{\text{H}_2\text{O}_2} : n_{4\text{-OP}} \geq 38$ 时, 4-OP 就能完全矿化. 因此, 固定 $c_{4\text{-OP}}^0 = 9.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (对应的初始 TOC 浓度为 $13.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 改变 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 为 3.65×10^{-3} 、 28.8×10^{-3} 及 $115 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (相应的摩尔比分别为 38:1、300:1、1 200:1), 使 H₂O₂ 过量, 考察上述条件下 TOC 浓度及去除率随光照时间的变化 (见图 6). 由图 6 可知, 外加的 H₂O₂ 剂量越高, TOC 下降得越快, 相应的 TOC 去除率越高. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 115 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 光照 85 min, 4-OP 的 TOC 去除率达 83.6%; 而 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.65 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, TOC 去除率仅为 28.5%. 实验结果表明, 尽管加入的 H₂O₂ 量按照反应方程式理论上可以使 4-OP 完全矿化, 实际上矿化度仍然不高, 当加入的 H₂O₂ 的量远远过量时, 光照 85 min, 4-OP 也没有被完全矿化, 说明 4-OP 很难氧化降解.

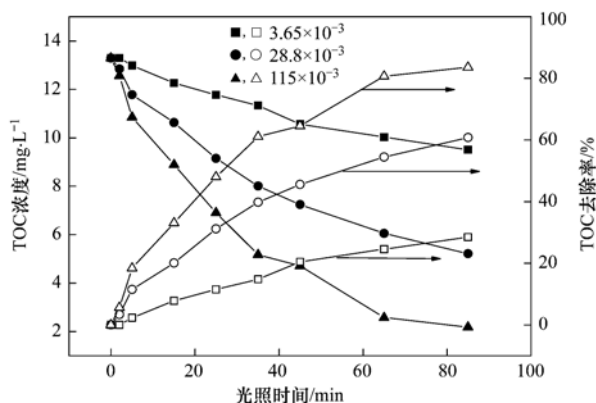


图 6 UV/H₂O₂ 氧化降解 4-OP 的矿化度

Fig. 6 Mineralization degree of 4-OP oxidative degradation in UV/H₂O₂ system

3 结论

(1) 206 nm 紫外光可以直接降解 4-NP 和 4-OP, 相同条件下, 4-OP 的去除率高于 4-NP. $c_{4\text{-NP}}^0$ 为 $0.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 光照 60 min 时 4-OP 的去除率为 72.9%; 而 $c_{4\text{-OP}}^0$ 为 $0.95 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 光照 65 min 时去除率达 99.1%.

(2) 对比拟一级动力学模型和修正的动力学模型, 发现两种模型都适用于低浓度烷基酚直接光解, 并推导了烷基酚光解的速率常数与初始浓度的关系.

(3) UV/H₂O₂ 体系 4-OP 的去除率远远高于 UV 直接光解时的去除率, $n_{\text{H}_2\text{O}_2} : n_{4\text{-OP}} = 30:1$, 光照 20 min, 初始浓度 $9.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 4-OP 去除率达 91.8%.

(4) UV/H₂O₂ 体系中, 4-OP 直接光解的速率常数 k_d 为 0.0328 min^{-1} , 4-OP 与 H₂O₂ 反应的速率常数 k_{pH} 为 $17.4520 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$.

(5) UV/H₂O₂ 体系中, H₂O₂ 加入量远远过量时, 4-OP 才能得到较高的矿化度.

参考文献:

- [1] 汪磊, 辛颖, 孙红文, 等. 壬基酚聚氧乙烯醚在水溶液中的光降解行为研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(5): 969-974.
- [2] Chen L, Zhou H Y, Liu L, *et al.* Mechanism study on UV-induced photodegradation of nonylphenol ethoxylates by intermediate products analysis[J]. Chinese Chemical Letters, 2007, **18**(4): 473-475.
- [3] 夏良树, 王孟, 邓昌爱, 等. TiO₂/H₂O₂/超声波协同降解壬基酚聚氧乙烯醚溶液[J]. 应用化学, 2007, **24**(3): 335-339.
- [4] Ince N H, Gültekin I, Güyer G T. Sonochemical destruction of nonylphenol: effects of pH and hydroxyl radical scavengers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **172**(2-3): 739-743.
- [5] Chen H W, Liang C H, Wu Z M, *et al.* Occurrence and assessment of treatment efficiency of nonylphenol, octylphenol and bisphenol-a in drinking water in Taiwan[J]. Science of the Total Environment, 2013, **449**(4): 20-28.
- [6] 展漫军, 杨曦, 鲜敬鸣, 等. 双酚 A 在硝酸根溶液中的光解研究[J]. 中国环境科学, 2005, **25**(4): 487-490.
- [7] 王宇, 袁涛, 胡江泳. AnSBR 法处理生活污水中典型环境雌激素的研究[J]. 环境科学研究, 2008, **21**(2): 145-149.
- [8] Wu Y L, Yuan H X, Jiang X X, *et al.* Photocatalytic degradation of 4-tert-octylphenol in a spiral photoreactor system[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, **24**(9): 1679-1685.
- [9] Huang L, Jing H Y, Cheng Z H, *et al.* Different photodegradation behavior of 4-tert-octylphenol under UV and VUV irradiation in aqueous solution[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013, **251**(1): 69-77.
- [10] 吴彦霖, 余焱, 袁海霞, 等. 水溶液中对叔辛基酚的紫外光降解研究[J]. 中国环境科学, 2010, **30**(10): 1333-1337.
- [11] 张波, 李坤, 曹长青, 等. 4-n-壬基酚的激光闪光光解和紫外光降解[J]. 中国科学: 化学, 2011, **42**(2): 175-181.
- [12] 胡翔, 李进, 皮运正, 等. 臭氧氧化水中壬基酚的反应机理研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(3): 584-587.
- [13] Ning B, Graham N J D, Zhang Y P. Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone-Part II: Indirect reaction[J]. Chemosphere, 2007, **68**(6): 1173-1179.
- [14] Sun Q F, Deng S B, Huang J, *et al.* Relationship between oxidation products and estrogenic activity during ozonation of 4-nonylphenol[J]. Ozone: Science and Engineering, 2008, **30**(2): 120-126.
- [15] BŁędzka D, Grylik D, Olak M, *et al.* Degradation of n-butylparaben and 4-tert-octylphenol in H₂O₂/UV system[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, **79**(4): 409-416.

- [16] Ning B, Graham N J D, Zhang Y P. Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone- Part I: Direct reaction [J]. Chemosphere, 2007, **68**(6): 1163-1172.
- [17] 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.
- [18] Neamtu M, Frimmel F H. Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation [J]. Science of the Total Environment, 2006, **369**(1-3): 295-306.
- [19] Xu Y L, Nguyen T V, Reinhard M, *et al.* Photodegradation kinetics of *p*-tert-octylphenol, 4-tert-octylphenoxy-acetic acid and ibuprofen under simulated solar conditions in surface water[J]. Chemosphere, 2011, **85**(5): 790-796.
- [20] Yamazaki S, Mori T, Katou T, *et al.* Photocatalytic degradation of 4-tert-octylphenol in water and the effect of peroxydisulfate as additives[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, **199**(2): 330-335.
- [21] Wu Y L, Yuan H X, Wei G R, *et al.* Photodegradation of 4-tert-octylphenol in aqueous solution promoted by Fe(III) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(1): 3-9.
- [22] 叶招莲, 张仁熙, 陈炯, 等. 微波无极准分子光/H₂O₂ 氧化降解含 N-杂环化合物[J]. 化工进展, 2012, **31**(2): 441-447.
- [23] 叶招莲, 汪斌, 路娟娟, 等. 新型无极准分子光源深度处理水相中含 N-杂环化合物[J]. 环境科学, 2012, **33**(3): 849-856.
- [24] 赵洁, 刘玉海, 韦连梅, 等. KrBr* 准分子灯直接光解一甲胺气体[J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4734-4742.
- [25] Gomez M, Murcia M D, Gomez J L, *et al.* Testing a KrCl excilamp as new enhanced UV source for 4-chlorophenol degradation: Experimental results and kinetic model [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010, **49**(1): 113-119.
- [26] Gomez M, Murcia M D, Christofi N, *et al.* Photodegradation of 4-chlorophenol using XeBr, KrCl and Cl₂ barrier-discharge excilamps: A comparative study [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **158**(2): 120-128.
- [27] Han D H, Cha S Y, Yang H Y. Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H₂O₂ process and kinetic study[J]. Water Research, 2004, **38**(11): 2782-2790.

CONTENTS

Comparative Analysis on Meteorological Condition for Persistent Haze Cases in Summer and Winter in Beijing	LIAO Xiao-nong, ZHANG Xiao-ling, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2031)
Size Distributions of Water-Soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Fukang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2045)
Study on Transition Metals in Airborne Particulate Matter in Shanghai City's Subway	BAO Liang-man, LEI Qian-tao, TAN Ming-guang, <i>et al.</i> (2052)
Heavy Metal Concentrations in Mosses from Qiyi Glacier Region	MA Juan-juan, LI Zhen (2060)
Distributions of Dimethylsulfide and Dimethylsulfoniopropionate and Influencing Factors in the East China Sea and the Southern Yellow Sea During the Winter	SONG Yi-zhu, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (2067)
Pollution by Heavy Metals in the Petrochemical Sewage Waters of the Sea Area of Daya Bay and Assessment on Potential Ecological Risks	XU Shan-nan, LI Chun-hou, XU Jiao-jiao, <i>et al.</i> (2075)
Distribution of Perfluorinated Compounds in Surface Water of Shenzhen Reservoir Groups	WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, HE Long, <i>et al.</i> (2085)
Contamination and Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Epikarst Spring Water	SUN Yu-chuan, SHEN Li-cheng, YUAN Dao-xian (2091)
Biogeochemical Processes of the Major Ions and Dissolved Inorganic Carbon in the Guijiang River	TANG Wen-kui, TAO Zhen, GAO Quan-zhou, <i>et al.</i> (2099)
Hydrologic Processes of the Different Landscape Zones in Fenhe River Headwater Catchment	YANG Yong-gang, LI Cai-mei, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i> (2108)
Assessment of Groundwater Quality of Different Aquifers in Tongzhou Area in Beijing Plain and Its Chemical Characteristics Analysis	GUO Gao-xuan, JU Yi-wen, ZHAI Hang, <i>et al.</i> (2114)
Models for Quantification of Fluid Saturation in Two-Phase Flow System by Light Transmission Method and Its Application	ZHANG Yan-hong, YE Shu-jun, WU Ji-chun (2120)
Nitrogen Leaching and Associated Environmental Health Effect in Sloping Cropland of Purple Soil	CHEN Wei-liang, GAO Yang, LIN Yong-ming, <i>et al.</i> (2129)
Research on Land Use Structure Optimization Based on Nonpoint Source Dissolved Nitrogen Load Estimation in Shuashui Watershed	LU Yu-chao, BI Meng-fei, LI Ze-li, <i>et al.</i> (2139)
Nitrogen and Organic Matter Vertical Distribution Characteristics and Evaluation in Ancient Canal Sediments of Zhenjiang Old Town	ZHOU Xiao-hong, LI Yi-min, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (2148)
Effects of Two Submerged Macrophytes on Dissolved Inorganic Nitrogen in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, LI Yang, SUN Gong-xian (2156)
Bioavailable Phosphorus on Suspended Solids of Lake Under Short-term and Repeated Sediment Disturbance	WU Xiao-fei, LI Da-peng (2164)
Influence of Different Disturbance Intensity on the Phosphorus Adsorption and Immobilization by the Sediments from an Inner City Heavily Polluted Canal	WANG Shang, LI Da-peng (2171)
Effect of Feed Residues on the Release of Nitrogen and Phosphorus of Pond Sediment	LÜ Yuan-jiao, LI Rui-jiao, ZHANG Nian, <i>et al.</i> (2178)
Delivery and Release of Sediment PAHs During Resuspension	WANG Xiao-hui, BI Chun-juan, HAN Jing-chao (2185)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Redox Reactions of Mercury	ZHAO Shi-bo, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2193)
Removal of Fluorescent Whitening Agent by Hydrogen Peroxide Oxidation Catalyzed by Activated Carbon	LIU Hai-long, ZHANG Zhong-min, ZHAO Xia, <i>et al.</i> (2201)
Kinetics of Alkylphenols Degradation in Aqueous Phase with Excilamp Irradiation	LIU Yu-hai, YE Zhao-lian, WEN Ying-pin, <i>et al.</i> (2209)
AF + BAF for Treating Effluent in the Sewage Plant of the Resin and Chemical Industry Park	TU Yong, LIU Wei-jing, ZHANG Yao-hui, <i>et al.</i> (2216)
Synthesis and Adsorption Property of Cd(II)-8-hydroxyquinoline Molecularly Imprinted Polymer Microspheres	YANG Chun-yan, CHEN Fu-bin, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2223)
Simultaneous Nitrification and Denitrification in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, NIAN Yong-jia, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2230)
Effect of PLA/Starch Slow-Release Carbon Source on Biological Denitrification	TANG Dan-qi, WANG Juan, ZHENG Tian-long, <i>et al.</i> (2236)
Impacts of Filamentous Bulking on Treatment Effect and Fouling Characteristics of Nonwoven Bioreactor	SHI Kuan, XUE Gang, GAO Pin, <i>et al.</i> (2241)
Optimization for Phosphorous Removal in Thickening and Dewatering Sludge Water by Polyaluminum Chloride	ZHOU Zhen, HU Da-long, QIAO Wei-min, <i>et al.</i> (2249)
Simulation of Long-Range Transport Potential of POPs in Poyang Lake	GONG Xiao-feng, XIANG Hong-rui, CHEN Chun-li, <i>et al.</i> (2256)
Uncertainty Analysis of Ecological Risk Assessment Caused by Heavy-metals Deposition from MSWI Emission	LIAO Zhi-heng, SUN Jia-ren, WU Dui, <i>et al.</i> (2264)
Risk Assessment and Countermeasures of BTEX Contamination in Soils of Typical Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, LI Qi-feng, <i>et al.</i> (2272)
Levels Distribution and Risk Assessment of the Indicator and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Ten Different Species of Marine Fish of Bohai Bay, China	WANG Sha-sha, GAO Li-rong, TIAN Yi-ling, <i>et al.</i> (2281)
Detection of Biohazardous Materials in Water upon the Characteristics of Fluorescent Sensor Frex	ZHAO Wei, WANG Zhao, CAI Qiang, <i>et al.</i> (2287)
Generation and Release of Microcystin-LR by <i>Microcystis aeruginosa</i> Under Hydroquinone Inhibition	ZHANG Yuan-chun, LIANG Wen-yan, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (2294)
Culture Medium Based on Biogas Slurry and Breeding of Oil Chlorella	ZHAO Feng-min, MEI Shuai, CAO You-fu, <i>et al.</i> (2300)
Microbial Diversity and Ammonia-Oxidizing Microorganism of a Soil Sample Near an Acid Mine Drainage Lake	LIU Ying, WANG Li-hua, HAO Chun-bo, <i>et al.</i> (2305)
Effects of <i>Corbicula fluminea</i> Bioturbation on the Community Composition and Abundance of Ammonia-Oxidizing Archaea and Bacteria in Surface Sediments	WANG Xue, ZHAO Da-yong, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2314)
Methanogenic Activity and Methanogen Diversity in Marine Gas Field Sediments	TIAN Qi, WANG Jia, FAN Xiao-lei, <i>et al.</i> (2322)
Effect of the Potential on Bacterial Community Under Illumination by DGGE and T-RFLP	WU Yi-cheng, DENG Huan, XIAO Yong, <i>et al.</i> (2328)
Isolation and Characterization of Two Bacteria with Heavy Metal Resistance and Phosphate Solubilizing Capability	TIAN Jiang, PENG Xia-wei, LI Xia, <i>et al.</i> (2334)
Identification and Denitrification Characteristics of a Psychrotolerant Facultative Basophilic Aerobic Denitrifier	WANG Zhao-yang, CHEN Guo-yao, JIANG Ke, <i>et al.</i> (2341)
Effects of Ryegrass and Arbuscular Mycorrhiza on Activities of Antioxidant Enzymes, Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Different Varieties of Tomato	JIANG Ling, YANG Yun, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (2349)
Response of Active Nitrogen to Salinity in a Soil from the Yellow River Delta	LI Ling, QIU Shao-jun, CHEN Yin-ping, <i>et al.</i> (2358)
Variation of Soil Nitrogen During <i>in situ</i> Mineralization Process Under Different Grasslands in the Mountainous Area of Southern Ningxia, Northwest China	JIANG Yue-li, ZHAO Tong, YAN Hao, <i>et al.</i> (2365)
Effects of Long-Term Application of Pig Manure Containing Residual Tetracycline on the Formation of Drug-Resistant Bacteria and Resistance Genes	ZHANG Jun, YANG Xiao-hong, GE Feng, <i>et al.</i> (2374)
Long-Term Effects of Tillage Methods on Heavy Metal Accumulation and Availability in Purple Paddy Soil	CHANG Tong-ju, CUI Xiao-qiang, RUAN Zhen, <i>et al.</i> (2381)
Environmental Geochemical Baseline of Heavy Metals in Soils of the Ili River Basin and Pollution Evaluation	ZHAO Xin-ru, Telajin Nasier, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2392)
Distribution Patterns and Pollution Assessments of Heavy Metals in the <i>Spartina alterniflora</i> Salt-Marsh Wetland of Rudong, Jiangsu Province	ZHANG Long-hui, DU Yong-fen, WANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2401)
Temporal-Spatial Distribution of Agricultural Diffuse Nitrogen Pollution and Relationship with Soil Respiration and Nitrification	OUYANG Wei, CAI Guan-qing, HUANG Hao-bo, <i>et al.</i> (2411)
Soil Respiration and Carbon Balance in Wheat Field Under Conservation Tillage	ZHANG Sai, WANG Long-chang, HUANG Zhao-cun, <i>et al.</i> (2419)
Comparison of Soil Respiration in Natural <i>Castanopsis carlesii</i> Forest and Plantation Forest	WU Jun-jun, YANG Zhi-jie, WENG Fa-jin, <i>et al.</i> (2426)
Influences of Hydraulic Retention Time on the Ethanol Type Fermentation Hydrogen Production System in a Hybrid Anaerobic Baffled Reactor	LIU Xiao-ye, ZHANG Hong, LI Yong-feng (2433)

《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6月15日 第35卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 6 Jun. 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