

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第11期

Vol.35 No.11

**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

南京北郊夏季近地层臭氧及其前体物体积分数变化特征 ..... 邵平, 安俊琳, 杨辉, 林旭, 吉东生 (4031)

亚青会期间南京污染气体与气溶胶中水溶性离子的分布特征 ..... 邹嘉南, 安俊琳, 王红磊, 邵平, 段卿, 薛国强, 庞博 (4044)

亚青会期间南京地区气溶胶浓度变化及其与能见度的关系 ..... 袁亮, 银燕, 李琦, 肖辉, 李力 (4052)

2013年10月长株潭城市群一次持续性空气污染过程特征分析 ..... 廖志恒, 范绍佳, 黄娟, 孙家仁 (4061)

在线单颗粒气溶胶质谱 SPAMS 对细颗粒物中主要组分提取方法的研究 ..... 付怀于, 闫才青, 郑玫, 蔡靖, 李小滢, 张延君, 周振, 傅忠, 李梅, 李磊, 张远航 (4070)

PM<sub>10</sub>可替代源成分谱的建立方法及其应用 ..... 陈强, 景毅, 吴焕波, 王芳 (4078)

夏季东海和南黄海一氧化碳的浓度分布、海-气通量和微生物消耗研究 ..... 王敬, 陆小兰, 杨桂朋, 徐冠球 (4085)

三峡库区典型农田小流域水体汞的时空分布特征 ..... 王娅, 赵铮, 木志坚, 王定勇 (4095)

浑太水水体中不同粒径有机胶体荧光光谱特性 ..... 刘娜娜, 李斌, 刘瑞霞, 宋永会, 吴畏 (4103)

深圳湾流域 TN 和 TP 入海年通量变化规律研究 ..... 赵晨辰, 张世彦, 毛献忠 (4111)

滇池沉积物有机磷垂直分布特征及其生物有效性 ..... 熊强, 焦立新, 王圣瑞, 彭希琰 (4118)

金山湖闸坝型水体表层沉积物重金属分布特征及生态风险评价 ..... 周晓红, 刘龙梅, 陈曦, 陈志刚, 张金萍, 李义敏, 刘彪 (4127)

西藏普莫雍错湖芯沉积物中重金属的垂向分布特征及生态风险评估 ..... 谢婷, 罗东霞, 杨瑞强 (4135)

西安市雨水径流中重金属季节性污染特征及分析 ..... 袁宏林, 李星宇, 王晓昌 (4143)

城市不同下垫面降雨径流多环芳烃(PAHs)分布及源解析 ..... 武子澜, 杨毅, 刘敏, 陆敏, 于英鹏, 汪青, 郑鑫 (4148)

粗放型绿色屋面填料的介质组成对出水水质的影响 ..... 陈昱霖, 李田, 顾俊青 (4157)

饮用水处理中不同来源生物活性炭微生物群落多样性和结构研究 ..... 杜尔登, 郑璐, 冯欣欣, 高乃云 (4163)

压力强化混凝除藻工艺中藻毒素安全性研究 ..... 蒋新跃, 栾清, 丛海兵, 徐思涛, 刘玉娇, 朱学源 (4171)

基于膜特征参数变化的蛋白质超滤过程膜污染研究 ..... 王旭东, 张银辉, 王磊, 张慧慧, 夏四清 (4176)

臭氧氧化水溶液中对乙酰氨基酚的机制研究 ..... 曹飞, 袁守军, 张梦涛, 王伟, 胡真虎 (4185)

电辅助微生物反应器降解苯并噻唑效能的研究 ..... 刘春苗, 丁杰, 刘先树, 程旺斌 (4192)

铁镧复合氧化物纳米吸附剂的制备、表征及 As(III)吸附性能研究 ..... 张伟, 陈静, 张高生 (4198)

重金属铬胁迫下水蚯蚓的生理响应研究 ..... 楼菊青, 杨东叶, 曹永青, 孙培德, 郑平 (4205)

光质对蛋白核小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*)生长特征及生化组成的影响研究 ..... 唐青青, 方治国, 嵇雯雯, 夏会龙 (4212)

常温低基质下碱度和溶解氧对厌氧氨氧化的影响 ..... 任玉辉, 王科, 李相昆, 马凯丽, 张杰 (4218)

Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>对厌氧氨氧化污泥活性的影响 ..... 李祥, 黄勇, 巫川, 王孟可, 袁怡 (4224)

CSTR 中亚硝化颗粒污泥的变化过程研究 ..... 阴方芳, 刘文如, 王建芳, 吴鹏, 沈耀良 (4230)

盐度对好氧颗粒污泥硝化过程中 N<sub>2</sub>O 产生量的影响 ..... 王珊珊, 梁红, 高大文 (4237)

硫酸盐还原反应器污泥驯化过程中微生物群落变化分析 ..... 曾国驱, 贾晓珊, 郑小红, 杨丽平, 孙国萍 (4244)

利用铅同位素方法量化不同端元源对南京土壤和长江下游悬浮物铅富集的影响 ..... 王成, 夏学齐, 张义, 廖启林, 杨忠芳, 季峻峰 (4251)

北京东南郊土壤剖面氟喹诺酮类抗生素分布特征 ..... 苏思慧, 何江涛, 杨蕾, 乔肖翠, 崔亚丰 (4257)

环境因素对土壤中几种典型四环素抗性基因形成的影响 ..... 张俊, 罗方园, 熊浩徽, 焦少俊, 叶波平 (4267)

稻田土壤不同水分条件下硝化/反硝化作用及其功能微生物的变化特征 ..... 刘若萱, 贺纪正, 张丽梅 (4275)

典型岩溶土壤微生物丰度与多样性及其对碳循环的指示意义 ..... 靳振江, 汤华峰, 李敏, 黄炳富, 李强, 张家喻, 黎桂文 (4284)

变温环境对典型石灰土有机碳矿化的影响 ..... 王莲阁, 高若红, 丁长欢, 慈恩, 谢德体 (4291)

铁氧化物与电子供体基质交互作用对红壤性水稻土中 DDT 还原脱氯影响 ..... 刘翠英, 徐向华, 王壮, 姚童言 (4298)

植物套种及化学强化对重金属污染土壤的持续修复效果研究 ..... 卫泽斌, 郭晓方, 吴启堂, 龙新宪 (4305)

不同取样尺度下亚高山草甸土壤呼吸的空间变异特征 ..... 李洪建, 高玉凤, 严俊霞, 李君剑 (4313)

不同开垦年限黑土温室气体排放规律研究 ..... 李平, 郎漫, 徐向华, 李煜姗, 朱淑娟 (4321)

转 Cry1Ac 基因抗虫棉与其亲本棉花根际真菌多样性的比较 ..... 潘建刚, 焦海华, 白志辉, 齐鸿雁, 马安周, 庄国强, 张洪勋 (4329)

天津污灌区内气态汞的污染特征及在叶菜类蔬菜中的富集 ..... 郑顺安, 韩允垒, 郑向群 (4338)

1-硝基萘和 1,2-萘醌的联合细胞毒性和致 DNA 损伤 ..... 尚羽, 蒋玉婷, 张玲, 李怡 (4345)

鸡粪堆肥有机物演化对重金属生物有效性影响研究 ..... 卜贵军, 于静, 邱慧慧, 罗世家, 周大寨, 肖强 (4352)

污泥预植重金属 Cu 炭化及炭中重金属的稳定性研究 ..... 窦晓敏, 陈德珍, 戴晓虎 (4359)

上层曝气式生物反应器填埋工艺特性的研究 ..... 田颖, 王坤, 徐期勇 (4365)

硝酸盐连续回灌对生物反应器填埋场 N<sub>2</sub>O 产生的影响 ..... 卞荣星, 孙英杰, 李晶晶, 张欢欢 (4371)

中国碳强度下降和碳排放增长的行业贡献分解研究 ..... 蒋晶晶, 叶斌, 计军平, 马晓明 (4378)

泛长三角地区工业污染重心演变路径及其驱动机制研究 ..... 赵海霞, 蒋晓威, 崔建鑫 (4387)

基于污染防治技术模拟的造纸行业环境管理方法研究 ..... 张雪莹, 温宗国 (4395)

大气棕色碳的研究进展与方向 ..... 闫才青, 郑玫, 张远航 (4404)

《环境科学》征稿简则(4094) 《环境科学》征订启事(4126) 信息(4243, 4266, 4274, 4328)

# 臭氧氧化水溶液中对乙酰氨基酚的机制研究

曹飞<sup>1</sup>, 袁守军<sup>1,2\*</sup>, 张梦涛<sup>1</sup>, 王伟<sup>1</sup>, 胡真虎<sup>1</sup>

(1. 合肥工业大学土木与水利工程学院, 合肥 230009; 2. 南京大学污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210046)

**摘要:** 采用间歇实验的方法, 研究了臭氧氧化降解水溶液中对乙酰氨基酚的影响因素和机制. 结果表明, 臭氧能够有效降解水溶液中的对乙酰氨基酚, 降解过程符合伪一级动力学模型 ( $R^2 > 0.992$ ). 臭氧浓度、 $\text{HCO}_3^-$  和 pH 值均影响对乙酰氨基酚的降解过程, 添加  $\text{HCO}_3^-$ 、提高 pH 值和适当增大臭氧浓度均可提高其降解效果. 气相色谱/质谱和离子色谱检测结果表明, 在对乙酰氨基酚臭氧氧化的过程中, 首先生成对苯酚及一系列含有羧基的酸类产物, 继而被进一步氧化; 依据中间产物, 探讨了对乙酰氨基酚可能的降解反应途径. TOC 检测仪的检测结果显示, 对乙酰氨基酚的最终矿化程度较低. 在对乙酰氨基酚的初始浓度为  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  及臭氧浓度为  $9.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 反应 130 min 后, 矿化程度仅为 16.42%.

**关键词:** 对乙酰氨基酚; 臭氧; 氧化; 动力学; 降解产物

中图分类号: X131.2; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)11-4185-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.2014.11.020

## Impact Factors and Degradation Mechanism for the Ozonation of Acetaminophen in Aqueous Solution

CAO Fei<sup>1</sup>, YUAN Shou-jun<sup>1,2</sup>, ZHANG Meng-tao<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, HU Zhen-hu<sup>1</sup>

(1. School of Civil Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing 210046, China)

**Abstract:** The effect and mechanism of  $\text{O}_3$  on the degradation of acetaminophen in aqueous solution were studied by the batch experiment. The results showed that acetaminophen could be degraded effectively by ozone and degradation of acetaminophen fitted well with the pseudo-first-order kinetics model ( $R^2 > 0.992$ ). The degradation of acetaminophen was promoted with the increase of pH, the concentration of bicarbonate and ozone. The results of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and ion chromatography analysis showed that degradation products such as hydroquinone and a series of carboxylic acids were firstly formed during ozonation of acetaminophen. Then, the products were further oxidized. The degradation pathways of acetaminophen were also discussed by the identified products. The result of TOC showed that the mineralization of acetaminophen was ultimately lower. When the initial concentration of acetaminophen was  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and the concentration of ozone was  $9.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the mineralization was only 16.42% after 130 min.

**Key words:** acetaminophen; ozonation; oxidation; kinetics; degradation products

对乙酰氨基酚 (acetaminophen, AAP), 又称扑热息痛, 是一种快速有效的止痛和退烧药物, 使用广泛. 据估计, 全球每年 AAP 的产量约  $1.45 \times 10^5 \text{ t}$ <sup>[1]</sup>. 人类及哺乳动物服用 AAP 后, 药物大多以原形或初级代谢产物排泄到体外<sup>[2,3]</sup>, 最终通过多种途径进入环境<sup>[4]</sup>. 据报道, 美国 139 条河流中, AAP 的最大浓度为  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[5]</sup>, 英国泰恩河中 AAP 的浓度则达到了  $65 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[6]</sup>. 然而, 近期的研究表明, AAP 对肝脏存在毒性及其它副作用<sup>[7]</sup>, 并可能影响某些爬行动物的生存和繁衍<sup>[8]</sup>, 因此, 对 AAP 去除技术的研究与开发已成为近期研究的热点.

近年来, 不少研究者开发了去除水体中 AAP 的方法, 主要包括生物法和各种高级氧化技术, 如电化学氧化<sup>[9~11]</sup>、光催化氧化<sup>[12]</sup>、光-芬顿氧化<sup>[13]</sup>和臭氧氧化法<sup>[3,14]</sup>等. 臭氧氧化法具有操作简单、方便

药物展现出了非常高效的性能, 因而受到了广泛关注<sup>[15,16]</sup>. 然而, 现有的工作对于自然水体中常见的碳酸氢根和 pH 值影响臭氧氧化 AAP 过程中的机制, 以及氧化过程中产生的一些中间产物和最终生成物还缺乏深入细致的研究. 因此, 本实验研究了碳酸氢根和 pH 值对于去除 AAP 的影响, 分析了体系中的中间产物和最终生成物, 并提出了臭氧氧化 AAP 的可能途径, 以期为进一步开发和优化 AAP 去除工艺提供参考.

收稿日期: 2014-04-06; 修订日期: 2014-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51108149, 41130206); 南京大学污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题项目 (PCRRF11014)

作者简介: 曹飞 (1988 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为市政工程, E-mail: cfxyingyunhu@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: sjyuan@hfut.edu.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与设备

化学试剂: AAP (99.5%, Dr. Ehrenstor GmbH, 德国), 甲醇 (GC 级, 上海安谱), 四氢呋喃 (99.9%, J&K Chemical), *N, O*-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺 (BSTFA, 99.0%, TCI), 实验用水为去离子水, 其它试剂均为分析纯。

主要设备: GC-MS 联用仪 (Clarus SQ8-T, PerkinElmer), 离子色谱仪 (ICS-90, Dionex), TOC 检测仪 (TOC-V<sub>CPN</sub>, Shimadzu), 高效液相色谱仪 (HPLC, 1260, Agilent), 高压放电空气源臭氧发

生器 (JR-K-D5, 南京金仁), 磁力加热搅拌器 (CJJ78-1, 金坛荣华), pH 仪 (sensION™ + PH1, Hach)。

### 1.2 实验设计

#### 1.2.1 实验装置

臭氧氧化实验在图 1 所示的装置中进行, 反应瓶容积 1 L。实验所需的臭氧由臭氧发生器提供, 采用玻璃转子流量计 (LZB-4, LZB-3WB) 调节臭氧化空气的流量。使用转子和磁力加热搅拌器使反应更均匀充分。反应后的臭氧尾气用质量分数为 2% 的 KI 溶液吸收。实验中, 利用温度探头配合恒温水浴控制反应温度为 25℃。

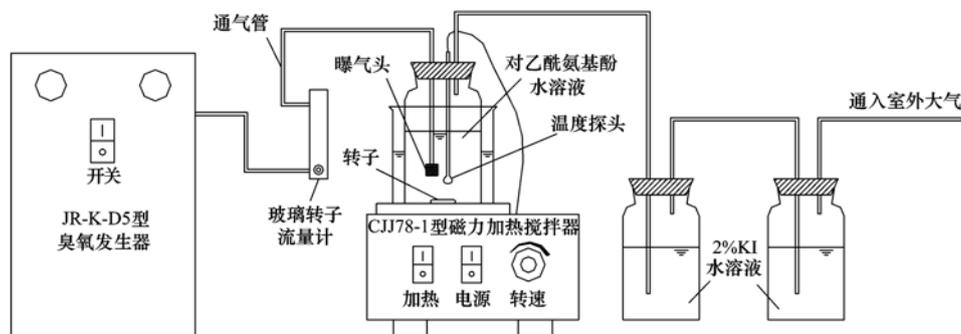


图 1 实验工艺流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of experiment system

#### 1.2.2 臭氧氧化 AAP 实验设计

AAP 氧化批次实验。以去离子水配制不同浓度的 AAP 溶液 (1.0、2.0、5.0 mg·L<sup>-1</sup>), 置于反应瓶中, 调节臭氧化空气流量分别为 0.1、0.2 和 0.3 L·min<sup>-1</sup>, 在不同反应时刻 (0~25 min) 采样, 采用 HPLC 分析 AAP 的浓度。实验中, 分别考察 pH 值 (4.0、7.0、10.0) 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (投加 NaHCO<sub>3</sub>, 使 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度为 0~200 mg·L<sup>-1</sup>) 对臭氧氧化 AAP 的影响。每批实验重复 3 次, 结果取平均值。

AAP 氧化动力学实验。在图 1 所示的反应瓶中加入 500 mL 蒸馏水, 持续通入臭氧化空气, 至臭氧饱和时, 向反应瓶中加入一定体积 AAP 储备液 (AAP 初始浓度分别为 80、100、120 mg·L<sup>-1</sup>), 持续通入臭氧, 开展 AAP 氧化实验, 在不同反应时刻 (0~25 min) 采样, 采用 HPLC 分析 AAP 的剩余浓度。实验中, 分别考察 pH 值和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对 AAP 氧化速率的影响。每批实验重复 3 次, 结果取平均值。

降解产物的分析实验: 采用蒸馏水配制浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup> 的 AAP 溶液, 置于图 1 所示的反应瓶中, 持续通入臭氧化空气, 分别在初始 (0 min) 和不同反应时刻取样, 分析降解产物。

### 1.3 样品处理与分析方法

#### 1.3.1 AAP 的测定

采用 HPLC 测定水样中 AAP 的浓度。HPLC 条件: WondaSil C18 柱 (5 μm, 4.6 mm × 250 mm), 柱温 30℃; 流动相为 甲醇/水 = 30/70, 流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>; 二极管阵列检测器, 波长 249 nm, 进样量 20 μL; 采用外标法定量。

#### 1.3.2 降解产物的分析方法

(1) 有机降解产物测定 采集水样 50 μL, 置于 2 mL 气相小瓶中, 以轻柔 N<sub>2</sub> 吹干, 然后加入 50 μL 无水四氢呋喃和 20 μL BSTFA, 加盖密封后置于烘箱中 40℃ 反应 30 min, 然后采用 GC-MS 分析主要降解产物<sup>[12]</sup>。GC-MS 条件: 电离源为 EI 源, 70 eV; Elite-5 MS 毛细管柱 (30.0 m × 250 μm × 0.25 μm); 升温程序: 60℃ 保持 3 min, 然后以 8℃·min<sup>-1</sup> 的速率升至 280℃, 并保持 5 min; 载气为 He, 流量 1 mL·min<sup>-1</sup>, 分流 20 mL·min<sup>-1</sup>, 进样量 1 μL。

(2) 无机降解产物测定 水样经滤膜过滤后, 采用离子色谱仪分析样品中的阴阳离子。阴离子分析条件: 阴离子柱 (IonPac AS9-HC, 4 mm × 250 mm), 淋洗液为 9 mmol·L<sup>-1</sup> 的碳酸钠水溶液, 流速 1

$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 进样量  $10\ \mu\text{L}$ ; 阳离子分析条件: 阳离子柱 (IonPac CS12A,  $4\ \text{mm}\times 250\ \text{mm}$ ), 淋洗液为  $20\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的甲烷磺酸水溶液, 进样量  $10\ \mu\text{L}$ .

### 1.3.3 其它指标的分析方法

水样中臭氧的浓度采用靛青三磺酸试剂法测定<sup>[17]</sup>; pH 用 HCl 和 NaOH 调节, 并用 pH 仪检测反应前后 pH 的变化.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同实验条件下 AAP 的臭氧降解效果

#### 2.1.1 臭氧化空气流量的影响

不同臭氧化空气流量下, 水中臭氧浓度随时间变化的曲线以及对 AAP 的降解效果如图 2、图 3 所示. 当臭氧化空气流量从  $0.1\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  增加到  $0.2\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 水中臭氧的浓度随时间不断增加, AAP 的降解率由  $60.85\%$  升至  $86.11\%$  ( $25\ \text{min}$ ). 这是因为反应体系中臭氧的浓度提高, 加大了臭氧分子攻击 AAP 的概率, 同时生成的氧化性更强的  $\cdot\text{OH}$  的浓度增加<sup>[18,19]</sup>, 因而 AAP 的降解效果显著提高. 当臭氧化空气流量从  $0.2\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  增加到  $0.3\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 水中臭氧的浓度随时间增幅减缓, 造成 AAP 的氧化降解率仅仅提高了  $1.65\%$ . 而当臭氧化空气流量为  $1.2\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  时, 水中臭氧浓度在  $2\ \text{min}$  后基本达到饱和, AAP 的降解率在  $1\ \text{min}$  达  $97.89\%$ .

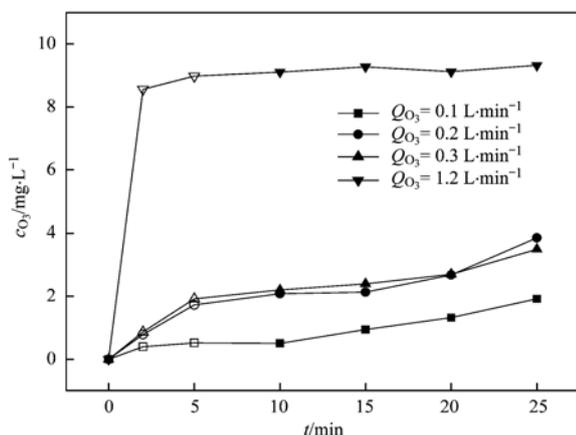


图 2 水中臭氧随时间的溶解曲线

Fig. 2 Dissolution curves of ozone with time in water

#### 2.1.2 不同 AAP 初始浓度的影响

不同初始浓度下, AAP 的降解效果如图 4 所示. 在初始浓度分别为  $1.0$ 、 $2.0$  和  $5.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, AAP 的降解率分别为  $100\%$ 、 $86.13\%$  和  $59.14\%$  ( $t = 25\ \text{min}$ ,  $c_{\text{O}_3} = 3.65\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). 当溶液中臭氧浓度不变时, AAP 的浓度增加, 单位反应物受到的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{O}_3$  攻击的概率降低, 造成 AAP 的降解速率明显下

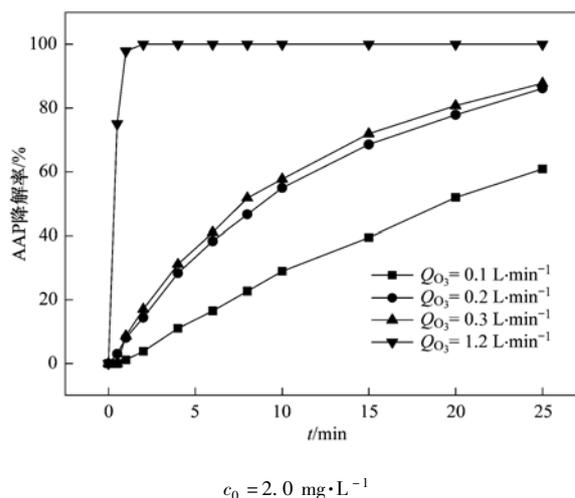


图 3 不同臭氧浓度对降解的影响

Fig. 3 Effects of different  $\text{O}_3$  concentrations on the degradation of acetaminophen

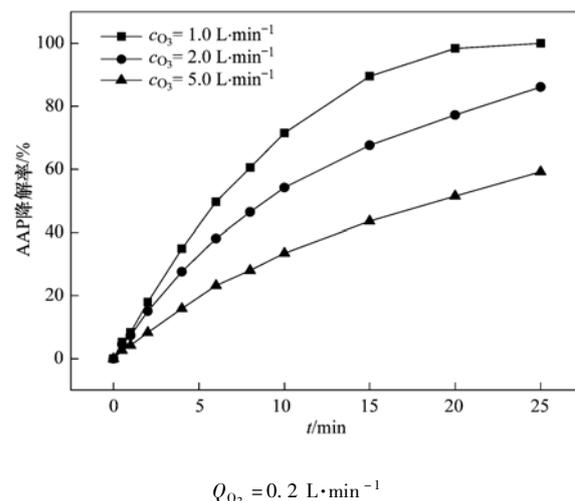


图 4 AAP 浓度对降解过程的影响

Fig. 4 Effects of initial concentration on the degradation of acetaminophen

降<sup>[20]</sup>.

#### 2.1.3 pH 值的影响

利用 NaOH 和 HCl 调节不同的 pH 值 ( $4.0$ 、 $7.0$  和  $10.0$ ), 对 AAP 的降解效果如图 5 所示. 反应体系的 pH 提高, AAP 的降解率由  $76.12\%$  提高到  $89.94\%$ , 并在 pH 为  $10.0$  时达到最大  $97.76\%$ . 导致这种现象的原因可能有两方面: 一方面, 随着 pH 值升高, 水中氢氧根离子浓度的增大, 生成的  $\cdot\text{OH}$  增多, 使反应速度加快<sup>[21]</sup>; 另一方面, 随着反应体系 pH 值的升高, AAP 以离子形态存在的比例也随之增多, 酚羟基上氧原子的负电荷增加了苯环上的电子云密度, 有利于具有亲电性的  $\cdot\text{OH}$  进攻而发生反应<sup>[22]</sup>.

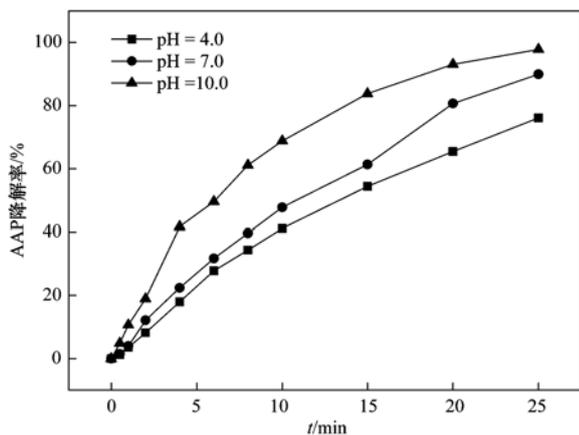
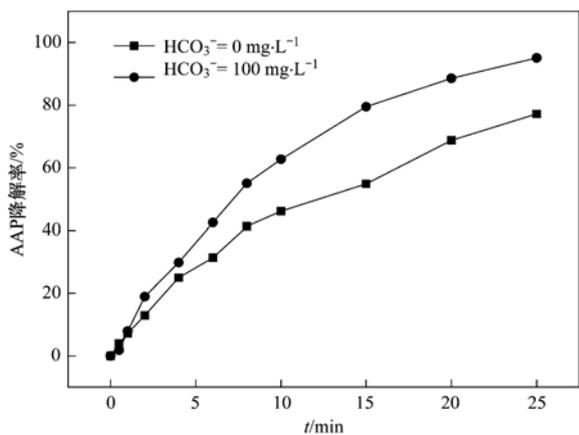


图5 pH 值对降解过程的影响

Fig. 5 Effects of pH on the degradation of acetaminophen

### 2.1.4 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度的影响

向实验体系中加入 NaHCO<sub>3</sub> 后(以磷酸盐缓冲液调节反应体系的 pH 值为 7.0), AAP 的降解效果分别如图 6、图 7 所示. 与对照组 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 0 mg·L<sup>-1</sup>) 相比, 添加 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 后 (0 ~ 200 mg·L<sup>-1</sup>), AAP 的降解率显著提高. 这是因为由于 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 存在, 体系中的 ·OH 与之反应 [式 (1)]<sup>[23]</sup>, 生成了氧化性更强的 HCO<sub>3</sub>·, 从而使反应效率显著提高<sup>[24]</sup>.

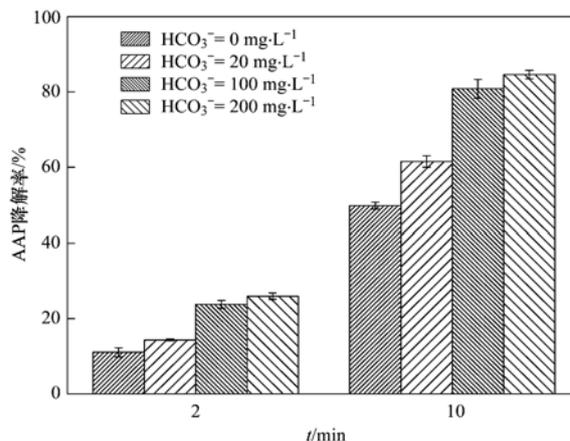
图6 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度对降解过程的影响Fig. 6 Effects of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration on the degradation of acetaminophen

## 2.2 臭氧降解 AAP 的动力学分析

实验中, 反应体系中臭氧过量且浓度基本保持不变(图 2), 因此, 臭氧氧化 AAP 的反应可采用式 (2) 所示的伪一级动力学方程拟合, 结果如表 1 所示.

$$[\text{AAP}]_0 = [\text{AAP}]e^{k_{\text{APP}}t} \quad (2)$$

式中, [AAP]<sub>0</sub> 和 [AAP] 分别为 AAP 的初始浓度和

图7 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度对降解过程的影响Fig. 7 Effects of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration on the degradation of acetaminophen

随时间变化的浓度, mol·L<sup>-1</sup>; *t* 为反应时间, min; *k*<sub>APP</sub> 为 AAP 的动力学常数, min<sup>-1</sup>.

由表 1 可知, 伪一级动力学模型可较好地模拟臭氧氧化 AAP 的实验过程 (*R*<sup>2</sup> > 0.992). 提高 AAP 的初始浓度, *k*<sub>APP</sub> 的值基本保持不变. 由此可见, 臭氧过量且浓度可以近似为常数时, 臭氧对 AAP 的降解速率基本不受 AAP 初始浓度的影响. 降低溶液的 pH 值, *k*<sub>APP</sub> 会随之降低; 添加 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 后, *k*<sub>APP</sub> 会随之升高, 这与 2.1 节的实验结论相吻合.

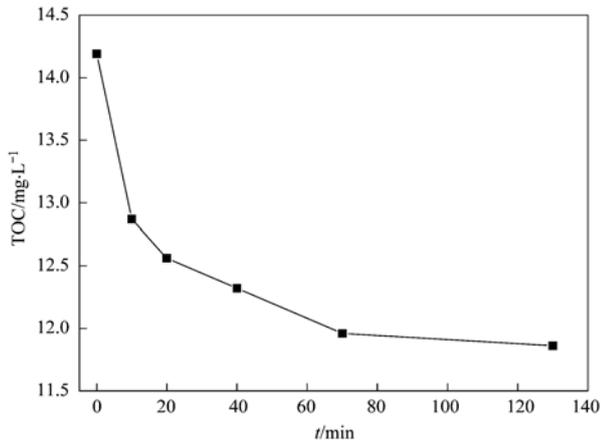
表 1 臭氧降解 AAP 的伪一级动力学模型参数

Table 1 Parameters of the pseudo-first-order kinetic models on the degradation of acetaminophen under ozonation

实验组	<i>k</i> <sub>APP</sub> 值/min <sup>-1</sup>	<i>t</i> <sub>1/2</sub> /min	<i>R</i> <sup>2</sup>
不同 AAP 初始浓度 ( <i>c</i> <sub>03</sub> = 9.10 mg·L <sup>-1</sup> )			
<i>c</i> <sub>0</sub> = 80 mg·L <sup>-1</sup>	0.101 7	6.82	0.995
<i>c</i> <sub>0</sub> = 100 mg·L <sup>-1</sup>	0.092 2	7.52	0.996
<i>c</i> <sub>0</sub> = 120 mg·L <sup>-1</sup>	0.090 0	7.70	0.996
不同 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 浓度 ( <i>c</i> <sub>0</sub> = 100 mg·L <sup>-1</sup> , <i>c</i> <sub>03</sub> = 9.10 mg·L <sup>-1</sup> )			
<i>c</i> <sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> = 0 mg·L <sup>-1</sup>	0.092 2	7.52	0.996
<i>c</i> <sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> = 100 mg·L <sup>-1</sup>	0.302 4	2.29	0.999
不同 pH 值 ( <i>c</i> <sub>0</sub> = 100 mg·L <sup>-1</sup> , <i>c</i> <sub>03</sub> = 9.10 mg·L <sup>-1</sup> )			
pH = 4.0	0.089 2	7.77	0.992
pH = 7.0	0.094 2	7.36	0.996
pH = 10.0	0.108 6	6.38	0.992

## 2.3 臭氧氧化 AAP 过程中 TOC 的变化

图 8 所示为臭氧氧化 AAP 过程中的 TOC 变化, 从中可知在 0 ~ 130 min 反应时间, AAP 溶液中的 TOC 从 14.19 mg·L<sup>-1</sup> 降至 11.86 mg·L<sup>-1</sup>, 矿化率为 16.42%. 这是由于臭氧氧化 AAP 的产物中, 形成大量的羧酸类物质, 而这些羧酸类物质很难被臭氧直接降解完全<sup>[10,14]</sup>.



$$c_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, c_{\text{O}_3} = 9.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

图 8 TOC 随时间的变化

Fig. 8 Dependence of TOC with time on the degradation of acetaminophen

## 2.4 臭氧氧化 AAP 途径探讨

### 2.4.1 臭氧氧化 AAP 的主要降解产物分析

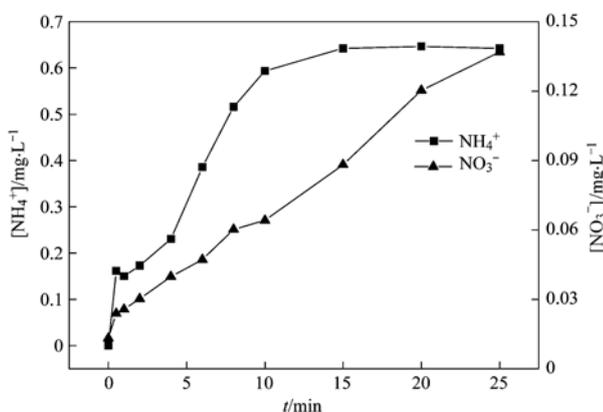
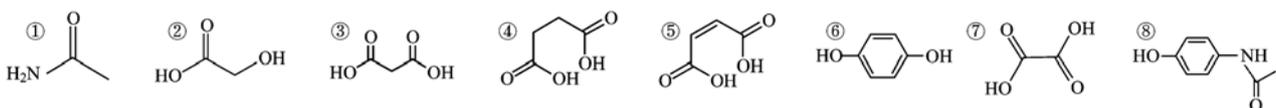
参照 1.2.2 节的操作方法,对臭氧氧化 AAP 的产物进行分析 ( $c_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{O}_3} = 9.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ),结果列于表 2 中. 从中可知,产物中含有含苯环及羧酸类有机物,这与 TOC 的分析结果吻合. 在饮用水处理过程中,这些有机物可能成为氯化消毒副产物的前体物<sup>[25]</sup>,因而,进一步改善实验条件或开发其它处理工艺,提高 AAP 的矿化率显得尤为迫切.

AAP 分子结构中含有氮元素,利用离子色谱检测到实验前后  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的含量随时间的变化见图 9. 可见,在臭氧氧化 AAP 的降解体系中,随着脱乙酰基作用的发生,生成  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  并且浓度在不断增加<sup>[26,27]</sup>. 反应 25 min 后,  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的浓

表 2 臭氧氧化 AAP 的中间产物信息

Table 2 Proposed products of acetaminophen on the degradation of acetaminophen under ozonation

编号	$t_R/\text{min}$	$m/z$ (峰度)	硅烷化后的相对分子质量	推测的结构
I	5.860	108(8),151(17),116(66),75(100),45(12),28(50)	131	①
II	8.950	205(8),177(14),147(65),141(15),117(21),73(100),66(17)	220	②
III	11.92	207(18),147(100),117(10),77(23),75(51),73(68)	250	③
IV	13.26	247(11),172(5),147(100),75(28),73(57),55(10)	262	④
V	13.80	245(100),207(11),147(70),77(24),75(57),73(78)	260	⑤
VI	13.84	182(50),167(100),83(8),77(20),73(21),61(4)	182	⑥
VII	16.06	221(11),207(10),147(44),73(100),59(4)	234	⑦
VIII	19.88	223(65),208(20),181(100),166(86),106(8),73(34)	223	⑧



$$c_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, c_{\text{O}_3} = 9.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

图 9  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的浓度变化Fig. 9 Concentrations of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  on the degradation of acetaminophen

度分别为  $0.642 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.137 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,其矿化程度较低,与 2.3 节中 TOC 的变化情况基本吻合.

### 2.4.2 臭氧氧化 AAP 的可能降解路径探讨

根据所测出的产物,参照文献[14]推断出可能的降解路径,如图 10 所示.

活跃的  $\cdot\text{OH}$  攻击 AAP 苯环羟基的邻位,生成 2-羟基-4-(*N*-乙酰基)苯酚(A),或者取代 AAP 苯环上的乙酰基,生成对苯二酚(VI)和乙酰胺(I). 对苯二酚被  $\cdot\text{OH}$  或者臭氧继续氧化,生成苯醌(B)、2-丁烯二酸(V)和丁二酸(IV). V 被臭氧继续氧化,造成双键断裂生成乙二酸(VII)<sup>[28]</sup>,最终氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ . IV 也可能被臭氧或者  $\cdot\text{OH}$  氧化生成 VII,或者被直接氧化生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ . 乙酰胺(I)脱胺后生成乙醇酸,再进一步被臭氧氧化生成 VII,胺被氧化生成  $\text{NH}_4^+$ ,最终生成  $\text{NO}_3^-$ . 2-羟基-4-(*N*-乙酰基)

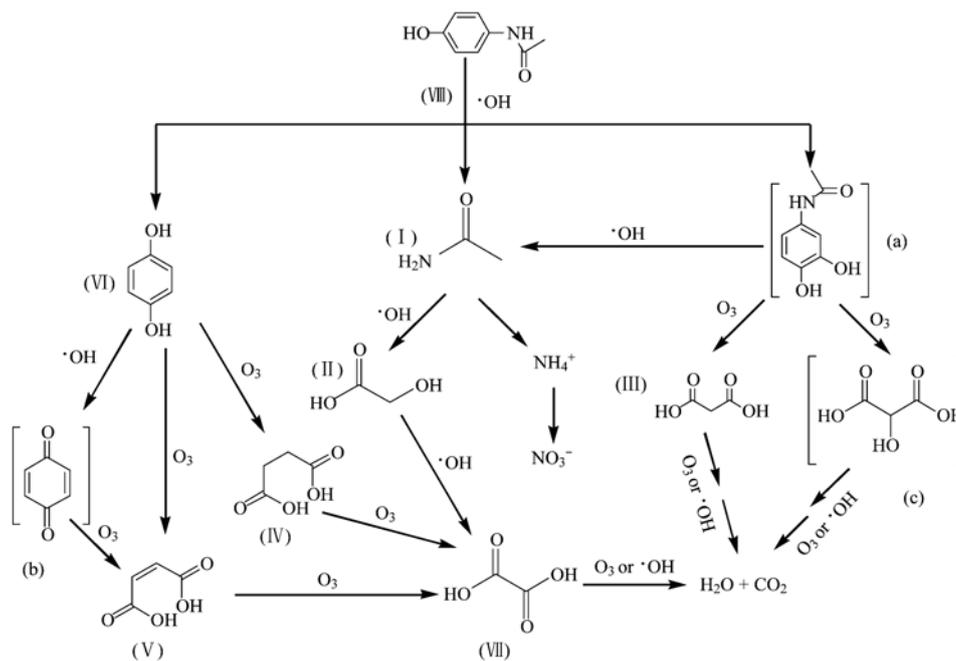


图 10 臭氧氧化 AAP 的可能降解途径

Fig. 10 Possible pathways on the degradation of acetaminophen under ozonation

苯酚(A)被臭氧氧化开环,生成乙酰胺(I)、丙二酸(III)和丙醇二酸(C)<sup>[27]</sup>, III和C会被臭氧或者·OH进一步氧化分解,最终生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O.

### 3 结论

(1) AAP 初始浓度、臭氧流速、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 pH 值均影响臭氧氧化 AAP 的降解速率. 加入 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和提高 pH 值,会促进 AAP 的降解.

(2) 臭氧氧化 AAP 的降解过程符合伪一级动力学模型.

(3) 在 AAP 臭氧氧化的过程中,生成对苯酚及一系列含有羧基的酸类产物. 这些产物被继续氧化,形成分子量更小的氧化产物,最终形成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O. AAP 中的氮元素,被氧化成铵(氨),并最终氧化成硝酸根离子.

(4) 臭氧对 AAP 的去除效果较好,但对其矿化程度较差,生成的一些中间产物对人体或者自然水体环境具有一定的毒性以及在消毒过程中的一些不确定性. 因此有必要开展进一步的研究,提高 AAP 的矿化程度.

#### 参考文献:

- [1] Neamtu M, Bobu M, Ketrup A, *et al.* Ozone photolysis of paracetamol in aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2013, **48**(10): 1264-1271.
- [2] Real F J, Benitez F J, Acero J L, *et al.* Kinetics of the chemical oxidation of the pharmaceuticals primidone, ketoprofen, and

diatrizoate in ultrapure and natural waters [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(7): 3380-3388.

- [3] Benitez F J, Acero J L, Real F J, *et al.* Ozonation of pharmaceutical compound: Rate constants and elimination in various water matrices [J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(1): 53-59.
- [4] Nikolaou A, Meric S, Fatta D. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, **387**(4): 1225-1234.
- [5] Kolpin D W, Furlong E T, Meyer M T, *et al.* Pharmaceuticals, hormones, and other organic waste contaminants in U. S. streams, 1999- 2000: A national reconnaissance [J]. *Environment Science & Technology*, 2002, **36**(6): 1202-1211.
- [6] Poberts P H, Thomas K V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **356**(1-3): 143-153.
- [7] 刘钰, 杨曦, 高颖. 扑热息痛在硝酸根溶液中的光解研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(6): 1274-1279.
- [8] Burton K. An invader worse than a "B" movie [J]. *Endangered Species Bulletin*, 2000, **25**(5): 11-12.
- [9] Brillas E, Sirés I, Arias C, *et al.* Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode [J]. *Chemosphere*, 2005, **58**(4): 399-406.
- [10] Sirés I, Garrido J A, Rodríguez R M, *et al.* Electrochemical degradation of paracetamol from water by catalytic action of Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and UVA light on electrogenerated hydrogen peroxide [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, **153**(1): D1-D9.

- [11] Waterston K, Wang J W J, Bejan D, *et al.* Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, **36** (2): 227-232.
- [12] Yang L M, Yu L E, Ray M B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis [J]. *Water Research*, 2008, **42**(13): 3480-3488.
- [13] Trovó A G, Nogueira R P, Agüera A, *et al.* Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species [J]. *Water Research*, 2012, **46**(16): 5374-5380.
- [14] Andreozzi R, Caprio V, Marotta R, *et al.* Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system [J]. *Water Research*, 2003, **37**(5): 993-1004.
- [15] Balcioglu I A, Ötker M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(1): 85-95.
- [16] 赵翔, 曲久辉, 李海燕, 等. 催化臭氧化饮用水中甲草胺的研究 [J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(3): 332-335.
- [17] Franson M A H. Standard methods for the examination of water and wastewater [S]. American: American Public Health Association, 1998. 4-137-4-139.
- [18] Ku Y, Su W J, Shen Y S. Decomposition kinetics of ozone in aqueous solution [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, **35**(10): 3369-3374.
- [19] 张可佳, 殷娣娣, 高乃云, 等. 水中两种微囊藻毒素的臭氧氧化及其影响因素 [J]. *中国环境科学*, 2008, **28**(10): 877-882.
- [20] 冯冬梅, 高乃云, 王希诚, 等. 臭氧(O<sub>3</sub>)氧化降解 2, 4, 6-三氯酚的动力学研究 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, **44**(5): 2130-2135.
- [21] 岳婵媛, 缪恒锋, 任洪艳, 等. 饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(4): 1227-1233.
- [22] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M, 著, 王连生, 等译. *环境有机化学* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 411-460.
- [23] García-Araya J F, Beltrán F J, Aguinaco A. Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO<sub>2</sub> catalysed processes [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, **85** (6): 798-804.
- [24] Larson R A, Zepp R G. Reactivity of the carbonate radical with aniline derivatives [J]. *Environment Toxicology and Chemistry*, 1998, **7**(4): 265-274.
- [25] Bedner M, Maccreehan W A. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1, 4-benzoquinone and *N*-acetyl-*p*-benzoquinone imine [J]. *Environment Science & Technology*, 2006, **40**(2): 516-522.
- [26] Yang L M, Yu L E, Ray M B. Photocatalytic oxidation of paracetamol; Dominant reactants, intermediates, and reaction mechanisms [J]. *Environment Science & Technology*, 2009, **43** (2): 460-465.
- [27] Skoumal M, Cabot P L, Centellas F, *et al.* Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and UVA light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **66**(3-4): 228-240.
- [28] Santos A, Yustos P, Quintanilla A, *et al.* Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **39**(2): 97-113.

## CONTENTS

Variation Characteristics of Surface Ozone and Its Precursors During Summertime in Nanjing Northern Suburb .....	SHAO Ping, AN Jun-lin, YANG Hui, <i>et al.</i> (4031)
Distribution Characteristics of Pollution Gases and Water Soluble Ion in Aerosol During the Asian Youth Games of Nanjing, China .....	ZOU Jia-nan, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4044)
Aerosol Concentration Variation in Nanjing During Asian Youth Games and the Relationship Between Aerosol Concentration and Visibility .....	YUAN Liang, YIN Yan, LI Qi, <i>et al.</i> (4052)
Characteristic Analysis of a Multi-day Pollution Event in Chang-Zhu-Tan Metropolitan Area During October 2013 .....	LIAO Zhi-heng, FAN Shao-jia, HUANG Juan, <i>et al.</i> (4061)
Application of On-line Single Particle Aerosol Mass Spectrometry (SPAMS) for Studying Major Components in Fine Particulate Matter .....	FU Huai-yu, YAN Cai-qing, ZHENG Mei, <i>et al.</i> (4070)
Establishment and Application of Replaceable Source Profiles of PM <sub>10</sub> .....	CHEN Qiang, JING Yi, WU Huan-bo, <i>et al.</i> (4078)
Distribution, Flux and Biological Consumption of Carbon Monoxide in the East China Sea and the South Yellow Sea in Summer .....	WANG Jing, LU Xiao-lan, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4085)
Spatial and Temporal Distribution of Mercury in Water of a Small Typical Agricultural Watershed in the Three Gorges Reservoir Region .....	WANG Ya, ZHAO Zheng, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (4095)
Fluorescence Characteristics of Fractionated Colloidal Organic Matter in Freshwater from Hunhe and Taizihe Watersheds .....	LIU Na-na, LI Bin, LIU Rui-xia, <i>et al.</i> (4103)
Variations of Annual Load of TN and TP in the Deep Bay Watershed, Shenzhen .....	ZHAO Chen-chen, ZHANG Shi-yan, MAO Xian-zhong (4111)
Characteristics and Bioavailability of Organic Phosphorus from Different Sources of Sediments in Dianchi Lake .....	XIONG Qiang, JIAO Li-xing, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (4118)
Heavy Metals Distribution Characteristics and Ecological Risk Evaluation in Surface Sediments of Dammed Jinshan Lake .....	ZHOU Xiao-hong, LIU Long-mei, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4127)
Vertical Distribution Pattern and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Sediment Core from Pumoyum Co, Tibet .....	XIE Ting, LUO Dong-xia, YANG Rui-qiang (4135)
Heavy Metals Pollution and Analysis of Seasonal Variation Runoff in Xi'an .....	YUAN Hong-lin, LI Xing-yu, WANG Xiao-chang (4143)
Distribution and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Rainfall Runoff .....	WU Zi-lan, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4148)
Influence of the Substrate Composition in Extensive Green Roof on the Effluent Quality .....	CHEN Yu-lin, LI Tian, GU Jun-qing (4157)
Investigation of the Microbial Diversity and Structure of Biological Activated Carbon from Different Sources in Drinking Water Treatment Process .....	DU Er-deng, ZHENG Lu, FENG Xin-xin, <i>et al.</i> (4163)
Microcystin Safety Study During <i>Cyanobacteria</i> Removal by Pressure Enhanced Coagulation Process .....	JIANG Xin-yue, LUAN Qing, CONG Hai-bing, <i>et al.</i> (4171)
Membrane Fouling Based on Change of Membrane Characteristic Parameters During Ultrafiltration of Protein .....	WANG Xu-dong, ZHANG Yin-hui, WANG Lei, <i>et al.</i> (4176)
Impact Factors and Degradation Mechanism for the Ozonation of Acetaminophen in Aqueous Solution .....	CAO Fei, YUAN Shou-jun, ZHANG Meng-tao, <i>et al.</i> (4185)
Degradation of Benzothiazole in Electro-Assisted Microbial Reactor .....	LIU Chun-miao, DING Jie, LIU Xian-shu, <i>et al.</i> (4192)
Preparation and Evaluation of Fe-La Composite Oxide Nanoadsorbent for As(III) Removal from Aqueous Solutions .....	ZHANG Wei, CHEN Jing, ZHANG Gao-sheng (4198)
Physiological Responses of Tubificidae to Heavy Metal Chromium Stress .....	LOU Ju-qing, YANG Dong-ye, CAO Yong-qing, <i>et al.</i> (4205)
Effects of Light Quality on the Growth Characteristics and Biochemical Component of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> .....	TANG Qing-qing, FANG Zhi-guo, JI Wen-wen, <i>et al.</i> (4212)
Influence of Alkalinity and DO on ANAMMOX Bioreactor at Normal Temperature and Low Substrate Concentration .....	REN Yu-hui, WANG Ke, LI Xiang-kun, <i>et al.</i> (4218)
Effect of Fe <sup>2+</sup> and Fe <sup>3+</sup> on the Activity of ANAMMOX .....	LI Xiang, HUANG Yong, WU Chuan, <i>et al.</i> (4224)
Research on Change Process of Nitrosation Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor .....	YIN Fang-fang, LIU Wen-ru, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (4230)
Effects of Salinity on N <sub>2</sub> O Production During Nitrification Using Aerobic Granular Sludge .....	WANG Shan-shan, LIANG Hong, GAO Da-wen (4237)
Analysis of Microbial Community Variation in the Domestication Process of Sludge in a Sulfate-reducing Reactor .....	ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan, ZHENG Xiao-hong, <i>et al.</i> (4244)
Quantifying the Influence of Different Matrices on Pb Accumulation in the Soil from Nanjing and Suspended Matter from the Lower of the Yangtze River with Pb Isotopic Technique .....	WANG Cheng, XIA Xue-qi, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (4251)
Contamination Characteristics of Fluoroquinolones in Different Kinds of Soil Profiles in Southeast Suburb of Beijing .....	SU Si-hui, HE Jiang-tao, YANG Lei, <i>et al.</i> (4257)
Effect of Environmental Factors on the Formation of Several Typical Tetracycline Resistance Genes in Soil .....	ZHANG Jun, LUO Fang-yuan, XIONG Hao-hui, <i>et al.</i> (4267)
Response of Nitrification/Denitrification and Their Associated Microbes to Soil Moisture Change in Paddy Soil .....	LIU Ruo-xuan, HE Ji-zheng, ZHANG Li-mei (4275)
Microbial Community Abundance and Diversity in Typical Karst Ecosystem to Indicate Soil Carbon Cycle .....	JIN Zhen-jiang, TANG Hua-feng, LI Min, <i>et al.</i> (4284)
Effects of Variable Temperature on Organic Carbon Mineralization in Typical Limestone Soils .....	WANG Lian-ge, GAO Yan-hong, DING Chang-huan, <i>et al.</i> (4291)
Influence of the Interaction Between Iron Oxide and Electron Donor Substances on 1,1,1-Trichloro-2,2-bis( <i>p</i> -chlorophenyl)ethane (DDT) Reductive Dechlorination in Hydragic Acrisols .....	LIU Cui-ying, XU Xiang-hua, WANG Zhuang, <i>et al.</i> (4298)
Continuous Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil by Co-Cropping System Enhanced with Chelator .....	WEI Ze-bin, GUO Xiao-fang, WU Qi-tang, <i>et al.</i> (4305)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Subalpine Meadow at Different Sampling Scales .....	LI Hong-jian, GAO Yu-feng, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (4313)
Study on Regularity of Greenhouse Gas Emissions from Black Soil with Different Reclamation Years .....	LI Ping, LANG Man, XU Xiang-hua, <i>et al.</i> (4321)
Comparison Between Transgenic Insect-Resistant Cotton Expressing CryI <sub>Ac</sub> Protein and Its Parental Variety in Rhizospheric Fungal Diversity .....	PAN Jian-gang, JIAO Hai-hua, BAI Zhi-hui, <i>et al.</i> (4329)
Concentrations of Mercury in Ambient Air in Wastewater Irrigated Area of Tianjin City and Its Accumulation in Leafy Vegetables .....	ZHENG Shun-an, HAN Yun-lei, ZHENG Xiang-qun (4338)
Combined Effects of 1-Nitropyrene and 1,2-Naphthoquinone on Cytotoxicity and DNA Damage in A549 Cells .....	SHANG Yu, JIANG Yu-ting, ZHANG Ling, <i>et al.</i> (4345)
Influence of Organic Matter Evolution During Composting on the Bioavailability of Heavy Metals .....	BU Gui-jun, YU Jing, DI Hui-hui, <i>et al.</i> (4352)
Carbonization of Heavy Metal Cu Implanted Sewage Sludge and Stability of Heavy Metal in the Resulting Char .....	DOU Xiao-min, CHEN De-zhen, DAI Xiao-hu (4359)
Technological Characteristics of Bioreactor Landfill with Aeration in the Upper Layer .....	TIAN Ying, WANG Shen, XU Qi-yong (4365)
Impact of Nitrate Continuous Injection on N <sub>2</sub> O Releases from Bioreactor Landfill .....	BIAN Rong-xing, SUN Ying-jie, LI Jing-jing, <i>et al.</i> (4371)
Research on Contribution Decomposition by Industry to China's Carbon Intensity Reduction and Carbon Emission Growth .....	JIANG Jing-jing, YE Bin, JI Jun-ping, <i>et al.</i> (4378)
Shifting Path of Industrial Pollution Gravity Centers and Its Driving Mechanism in Pan-Yangtze River Delta .....	ZHAO Hai-xia, JIANG Xiao-wei, CUI Jian-xin (4387)
Method for Environmental Management in Paper Industry Based on Pollution Control Technology Simulation .....	ZHANG Xue-ying, WEN Zong-guo (4395)
Research Progress and Direction of Atmospheric Brown Carbon .....	YAN Cai-qing, ZHENG Mei, ZHANG Yuan-hang (4404)

# 《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11月15日 第35卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 11 Nov. 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