

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第7期

Vol.36 No.7

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年12月中国中东部地区严重灰霾期间上海市颗粒物的输送途径及潜在源区贡献分析	李莉, 蔡蓓琳, 周敏 (2327)
长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征	王曼婷, 朱彬, 王红磊, 薛国强, 何俊, 徐宏辉, 曹锦飞 (2337)
北京城区大气 PM _{2.5} 主要化学组分构成研究	刘保献, 杨懂艳, 张大伟, 陈添, 赵红帅, 陈圆圆, 陆皓昀 (2346)
2014年春季山东省 PM _{2.5} 跨界输送研究	贾海鹰, 程念亮, 何友江, 陈云波, 杜晓惠, 单晓丽 (2353)
燃煤电厂产生和排放的 PM _{2.5} 中水溶性离子特征	马子珍, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥, 邓建国, 段雷 (2361)
南京夏季城市冠层大气 CO ₂ 浓度时空分布规律的观测	高韵秋, 刘寿东, 胡凝, 王淑敏, 邓力琛, 于洲, 张圳, 李旭辉 (2367)
北京市机动车尾气排放因子研究	樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 曲松 (2374)
北京不同污染地区园林植物对空气颗粒物的滞纳能力	张维康, 王兵, 牛香 (2381)
长三角地区火电行业主要大气污染物排放估算	丁青青, 魏伟, 沈群, 孙予罕 (2389)
基于区域循环模型 IAP-N 的安徽省农用地 N ₂ O 排放量估算	韩云芳, 韩圣慧, 严平 (2395)
不同源汇信息提取方法对区域 CO ₂ 源汇估算及其季节变化的影响评估	张芳, 周凌晔, 王玉诏 (2405)
实测/预测辽河铬(VI)水生生物基准与风险评估	王晓南, 闫振广, 刘征涛, 张聪, 王伟莉 (2414)
博尔塔拉河河水、表层底泥及河岸土壤重金属的污染和潜在危害评价	张兆永, 吉力力·阿不都外力, 姜逢清 (2422)
岩溶泉水化学性质及 δ ¹³ C _{DIC} 影响因素	赵瑞一, 吕现福, 刘子琦, 吕春艳 (2430)
柳江流域柳州断面水化学特征及无机碳汇通量分析	原雅琼, 何师意, 于爽, 孙平安, 王艳雪, 武招云, 李新桂, 谢明鲜, 刘文, 李瑞, 张华生 (2437)
重庆市主城区次级河流总氮总磷污染特征分析及富营养化评价	庆旭瑶, 任玉芬, 吕志强, 王效科, 庞容, 邓睿, 孟龄, 马慧雅 (2446)
三峡库区消落带土壤邻苯二甲酸二丁酯静态释放特征	王法, 王强, 木志坚, 杨志丹, 宋娇艳 (2453)
干湿循环对三峡支流消落带沉积物中可转化态氮及其形态分布的影响	林俊杰, 张帅, 杨振宇, 何立平, 周依, 张倩茹 (2459)
天山天池夏季叶绿素 a 的分布及富营养化特征研究	王斌, 马健, 王银亚, 尹湘江 (2465)
西大海湖沉积物营养盐垂直分布特征变化分析	段木春, 肖海丰, 臧淑英 (2472)
草街水库蓄水后嘉陵江浮游植物群落特征及水质评价	杨敏, 张晟, 刘朔孺 (2480)
宁波三江口水域原核生物群落结构分析	胡安谊, 李姜维, 杨晓永, 王弘杰, 于昌平 (2487)
全氟化合物对表层沉积物中细菌群落结构的影响	孙雅君, 王铁宇, 彭霞薇, 王佩 (2496)
菹草腐解-金鱼藻生长耦合作用对水质及植物生长的影响	马月, 王国祥, 曹勤, 王小云, 马杰 (2504)
生物滞留设施对城市地表径流低浓度磷吸附基质研究	李立青, 龚燕芳, 颜子钦, 单保庆 (2511)
复合填料生物渗滤系统处理城市雨水径流的研究	王晓璐, 左剑恶, 千里里, 邢薇, 缪恒峰, 阮文权 (2518)
3种典型消毒副产物对细菌抗生素抗性的影响	吕露, 张梦露, 王春明, 林惠荣, 于鑫 (2525)
基于透射光法探讨水流流速对 DNAPL 运移分布的影响	高燕维, 郑菲, 施小清, 孙媛媛, 徐红霞, 吴吉春 (2532)
BDD 和 PbO ₂ 电极电化学氧化苯并三氮唑的对比研究	伍娟丽, 张佳维, 王婷, 倪晋仁 (2540)
开放系统下方解石对邻苯二甲酸的吸附	李振炫, 黄利东, 陈艳芳, 缪晔, 刘大刚, 许正文 (2547)
碳纳米管-羟磷灰石对铅的吸附特性研究	张金利, 李宇 (2554)
刚果红分子印迹聚合物纳米微球的合成及吸附性能	常自强, 陈复彬, 张玉, 时作龙, 杨春艳, 章竹君 (2564)
碱热-酸热法合成二氧化钛-钛酸纳米管复合纳米材料对 Cd(II) 和苯酚的同步去除	雷立, 晋银佳, 王婷, 赵泉, 晏友, 刘文 (2573)
固定化菌剂对污水和牛粪中雌二醇和己烯雌酚的去除作用	李欣, 凌婉婷, 刘静娴, 孙敏霞, 高彦征, 刘娟 (2581)
PN-ANAMMOX 一体化反应器处理电子行业 PCB 废水	袁琬, 李祥, 周呈, 陈宗姮 (2591)
Fenton 氧化深度处理石化废水厂二级出水研究	王翼, 吴昌永, 周岳溪, 张雪, 董波, 陈学民 (2597)
制革废水和印染废水的综合毒性评估及鉴别	黄利, 陈文艳, 万玉山, 郑国娟, 赵远, 蔡强 (2604)
不同溶解氧条件下 A/O 系统的除碳脱氮效果和细菌群落结构变化	陈燕, 刘国华, 范强, 汪俊妍, 齐鲁, 王洪臣 (2610)
利用主要缺氧段 ORP 作为连续流单污泥污水脱氮除磷系统调控参数	王晓玲, 宋铁红, 殷宝勇, 李静文, 李紫棋, 余勇 (2617)
连续流态下以实际低基质生活污水培养好氧颗粒污泥及其脱氮性能	姚力, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建 (2626)
广东清远电子垃圾拆解区农田土壤重金属污染评价	张金莲, 丁疆峰, 卢桂宇, 党志, 易筱筠 (2633)
山东省临沂市土壤有机氯农药滴滴涕残留量与空间分布特征	喻超, 王增辉, 王红晋, 代杰瑞, 庞绪贵, 赵西强, 刘华峰 (2641)
金华市萤石矿区土壤氟污染评价	叶群峰, 周小玲 (2648)
土壤碳收支对秸秆与秸秆生物炭还田的响应及其机制	侯亚红, 王磊, 付小花, 乐毅全 (2655)
黄土区果园和刺槐林生态系统土壤有机碳变化及影响因素	李如剑, 王蕊, 李娜娜, 姜继韶, 张彦军, 王志齐, 刘庆芳, 吴得峰, 郭胜利 (2662)
缙云山土地利用方式对土壤轻组及颗粒态有机碳氮的影响	雷利国, 江长胜, 郝庆菊 (2669)
塔里木河上游典型绿洲土壤酶活性与环境因子相关分析	朱美玲, 贡璐, 张龙龙 (2678)
不同部位玉米秸秆对两种质地黑土 CO ₂ 排放和微生物量的影响	刘四义, 梁爱珍, 杨学明, 张晓平, 贾淑霞, 陈学文, 张士秀, 孙冰洁, 陈升龙 (2686)
1株对叔丁基邻苯二酚降解菌的筛选鉴定及响应面法优化其降解	贺强礼, 刘文斌, 杨海君, 彭晓霞, 关向杰, 黄水娥 (2695)
耐高浓度沼液产油小球藻的分离鉴定与特征分析	杨周, 王文国, 马丹炜, 汤晓玉, 胡启春 (2707)
水介质中 C ₆₀ 纳米晶体颗粒与 Cu ²⁺ 对小鼠腹腔巨噬细胞的复合毒性研究	于叶, 卞为林, 张慧敏, 张波, 何义亮 (2713)
地表水体中同时分析 18 种糖皮质激素方法的建立	郭文景, 常红, 孙德智, 吴丰昌, 杨浩 (2719)
《环境科学》征订启事 (2553) 《环境科学》征稿简则 (2640) 信息 (2546, 2609, 2616, 2647)	

Fenton 氧化深度处理石化废水厂二级出水研究

王翼^{1,2}, 吴昌永², 周岳溪^{2*}, 张雪^{1,2}, 董波¹, 陈学民¹

(1. 兰州交通大学环境与市政学院, 兰州 730070; 2. 中国环境科学研究院水污染控制技术研究中心, 北京 100012)

摘要: 采用连续流 Fenton 氧化对石化废水处理厂二级出水进行了处理试验, 研究了药剂投量对 COD 及磷处理效果的影响, 同时对处理过程中有机物的变化特性进行了分析. 结果表明, 原水 COD 平均为 $64.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 平均为 $0.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 当 H_2O_2 (30%) 投加量为 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PAM 投加量为 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 停留时间为 30 min 时, COD 的平均去除率为 24.3%, 出水 COD 低于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 平均去除率为 95.5%, 原水中相对分子质量小于 1×10^3 的有机物占 80.4%, Fenton 氧化处理后该部分比例增加至 95.6%. 三维荧光分析结果表明, Fenton 氧化对水中蛋白质、酚类去除效果显著. GC-MS 结果表明, 石化二级出水中检出主要有机物约 117 种, 氧化后检出 27 种, 含不饱和键类有机物去除明显. Fenton 氧化可用于石化二级出水的深度处理.

关键词: 石化废水二级出水; 深度处理; Fenton 氧化; 相对分子质量分布; 有机物

中图分类号: X703.1; X742 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)07-2597-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.07.036

Treatment of Petrochemical Treatment Plant Secondary Effluent by Fenton Oxidation

WANG Yi^{1,2}, WU Chang-yong², ZHOU Yue-xi^{2*}, ZHANG Xue^{1,2}, DONG Bo¹, CHEN Xue-min¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Research Center of Water Pollution Control Technology, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Fenton oxidation was applied to treat the petrochemical treatment plant secondary effluent by the continuous flow configuration. The effect of Fenton agent dosage on the COD and phosphorus removal and the variation of the dissolved organic matter characteristics during the treatment process were investigated. The results showed the average COD and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentrations were $64.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. When the dosage of H_2O_2 (30%), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and PAM were $0.4 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the residence time was 30 min, the average removal rate of COD and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ were 24.3% and 95.5%, respectively. The effluent COD was lower than $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The percentage of dissolved organic matters with molecular weight less than 1×10^3 was 80.4% in the raw wastewater, however, the percentage increased to 95.6% when treated by Fenton oxidation. Three-dimensional fluorescence analysis showed that the Fenton oxidation can effectively remove protein and phenols. GC-MS results showed that there were about 117 kinds of organic matters detected in the secondary effluent, while the number reduced to 27 after oxidation by Fenton. The organics containing unsaturated bond had a better removal than those of other types of organics. Fenton oxidation can be used in the advanced treatment of petrochemical secondary effluent.

Key words: secondary effluent of petrochemical wastewater; advanced treatment; Fenton oxidation; molecular weight distribution; organic matter

工业废水是自然水体中有毒有机物的主要来源. 在我国, 工业废水年排放量在 $2.1 \times 10^{10} \text{ t}$ 以上, 其中石化废水的排放量约占 3% ~ 5%. 然而石化废水中有毒有机物含量高, 挥发酚的排放量占到工业废水挥发酚排放总量的 40% 左右^[1].

对于大型石化工业园区, 综合污水处理厂是保证石化综合废水处理达标排放的最后一道屏障. 随着世界经济的发展, 各国对环保工作的重视程度逐年上升, 我国政府正逐步提高全社会的环保管理和考核标准. 目前我国大多数石化综合污水处理厂执行的都是 1998 年 1 月实施的《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 的一级排放标准 (COD < $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 结合未来的发展趋势看, 我国大部分石化

综合废水厂都面临着很大的提标改造压力.

石化废水处理厂二级出水 COD 浓度普遍高于普通的生活污水处理厂二级出水, 然而其生化性较差, BOD_5 通常在 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下^[2, 3], 直接采用传统的生化深度处理工艺, 如曝气生物滤池等, 很难有效大幅度提高出水水质^[4]. 由于大型工业园区污水处理厂通常注重有机物 (COD) 的去除而投加氮磷等营养元素调整水质, 而实际工艺没有营养物去除

收稿日期: 2014-08-24; 修订日期: 2015-02-09

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07201-005); 国家自然科学基金项目 (51208484)

作者简介: 王翼 (1989 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理技术, E-mail: xiaoxiaomu02@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhouyuexi@263.net

单元,导致出水营养元素,尤其是磷的含量超标现象较为常见.

Fenton 氧化是一种高级氧化工艺,可通过催化产生的自由基与有机化合物之间的取代、加成、电子转移、断键等形式,将废水中难降解有机物大分子逐步氧化降解成低毒、易降解的小分子物质,甚至彻底矿化为 CO_2 和 H_2O . 同时,Fenton 试剂在水解过程中形成的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 络合物能与废水中的胶体颗粒絮凝沉淀,可进一步有效去除废水中的有机物及磷. Fenton 氧化工艺具有反应迅速、氧化彻底、所需构筑物简单和占地面积小等特点. 近年来,Fenton 工艺及类 Fenton 工艺在印染、造纸等工业废水处理中得到了广泛应用^[5-8].

为提高催化氧化效率,Fenton 工艺在研究过程中通常都需要调节所处理的废水 pH 值至酸性^[9],既增加了工艺的复杂性,也提高了应用成本. 本文以某大型石化工业园区综合污水处理厂二级出水作为研究对象,不调节污水的 pH,直接

采用 Fenton 氧化工艺进行处理,摸索了工艺运行条件,COD 和磷的处理效果,同时在机制上对处理过程中有机物的相对分子质量及种类变化情况进行了探讨,以期为 Fenton 工艺用于大型石化工业园区污水厂二级出水深度处理提供了理论依据和技术支持.

1 材料与方法

1.1 试验设备与运行

试验装置如图 1 所示,主要由混合器、Fenton 反应装置及斜板沉淀池组成,混合器内投加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,与二级出水完全混合. Fenton 反应装置有效容积 43.2 L,由 4 个完全混合式反应槽串联组成,1 号段投加 H_2O_2 (30%), 4 号段投加 PAM. 斜板沉淀池有效容积 14.4 L,反应出水经 Fenton 反应装置末端流入沉淀池后实现泥水分离.

本试验以某大型石化园区污水厂二级生化出水为研究对象,其水质如表 1 所示.

表 1 试验用水水质

Table 1 Wastewater quality used in this study					
指标	pH	COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	BOD ₅ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TP/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
数值	6.9~7.8	60~120	4.38~2.05	0.60~1.08	1.04~1.62
均值	7.53	77.32	3.14	0.79	1.32

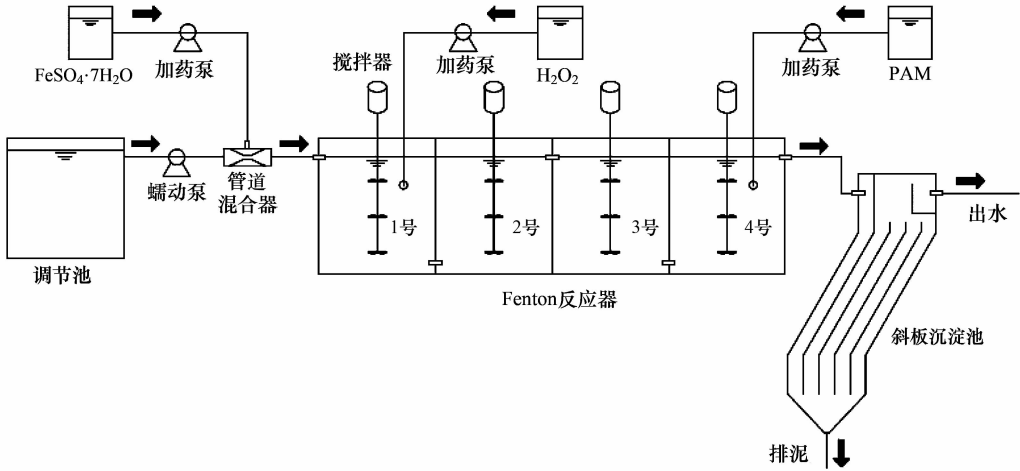


图 1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment

依据所查阅的相关资料和前期试验结果^[10-12],根据 COD 去除的理论投加量范围并进行调整,考察了不同投加量的 H_2O_2 (30%)、 FeSO_4 及 PAM 对 COD、 UV_{254} 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除的影响.

1.2 分析方法

1.2.1 GC-MS 测试方法

采用文献[13]中方法对水样进行预处理后,经

气相色谱-质谱联用仪定性分析 (Agilent 7890, 美国安捷伦科技有限公司),所测得图谱与 NIST 质谱图数据库进行对比获得样品信息. 采用毛细色谱柱 HP-5MS, $60 \text{ m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$; 升温程序:初始温度 40°C 保持 3 min,以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 300°C 保持 3 min,共计 58 min; 载气流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的高纯氦气 ($>99.999\%$); 分流比 5:1;

进样口温度 260℃. 质谱条件: 电离方式为电子轰击源, 离子源温度 230℃, 四级杆温度 150℃, EI 源为 70 eV, 扫描方式为全扫描, 质量扫描范围 29 ~ 350 m/z ; 溶剂延迟时间 0.5 min.

1.2.2 溶解性有机物相对分子质量截留分布

采用 Models 8400 超滤杯 (美国 Millipore 公司), 超滤杯有效容积 400 mL, 有效过滤面积 $4.18 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, 内置磁力搅拌装置, 采用压力为 0.1 MPa 高纯氮气加压. 将水样调至中性, 经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 滤后水样经截留相对分子质量分别为 100×10^3 、 30×10^3 、 10×10^3 、 5×10^3 、 3×10^3 、 1×10^3 的 Millipore 新型超滤纤维并联方式过滤. 分别测定各组分的 TOC, 以各组分 TOC 占未超滤组分的 TOC 的百分比确定各组分的质量分数.

1.2.3 三维荧光光谱分析方法

水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后进行分析, 光谱激发波长 E_x 为 200 ~ 500 nm, 发射波长 E_m 为 200 ~ 500 nm, 狭缝宽度为 5 nm, 响应时间为 0.5 s, 扫描速率为 $12\,000 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, 光电倍增管电压为 700 V.

1.2.4 其他分析测试方法

COD 采用重铬酸钾法测定; PO_4^{3-} -P 采用钼锑抗分光光度法; UV_{254} 采用 752 紫外可见分光光度计测定 (上海舜宇恒平科学仪器有限公司); TOC 采用日本岛津公司 TOC-V_{CPH/CPN} 分析仪测定.

2 结果与分析

2.1 药剂投量对处理效果的影响

2.1.1 H_2O_2 投加量对 COD、 UV_{254} 、 PO_4^{3-} -P 去除的影响

根据烧杯试验的探索, 设计正交试验 L64 (4^3), H_2O_2 (30%) 投加量为 0.2、0.3、0.4、和 0.5 $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量为 0.4、0.6、0.8 和 0.10 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, PAM 投加量 0.6、0.9、1.2 和 1.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 停留时间 30 min.

COD 是在河流污染、工业废水性质的研究及废水处理厂的运行管理等水处理领域中重要的有机污染物参数. 石化废水中难降解有机物中难降解有机物多以嘧啶、酚类、芳香酮、芳香醛、多环芳烃等含苯环及共轭键结构物质为主, UV_{254} 可有效地表征此类物质在废水中的浓度. 有研究表明, UV_{254} 同 TOC、COD 有一定的相关性, UV_{254} 值越小, 表示废水中复杂有机物开环断链及去除情况越好^[14, 15].

Fenton 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 优先攻击不饱和键, 因此 UV_{254} 去除显著. 如图 2 所示, 在较低浓度 H_2O_2 投加量

时, H_2O_2 生成的 $\cdot\text{OH}$ 迅速与水中有机物反应, COD、 UV_{254} 去除率随 H_2O_2 投加量增大先升高后降低. 但随着 H_2O_2 投加量的增加 $\cdot\text{OH}$ 的产生量也会增加, 未及时与有机物反应的 $\cdot\text{OH}$ 会彼此结合生成水^[16-18]. 同时, 过高的 H_2O_2 投加量, 会使 Fe^{2+} 被迅速氧化至 Fe^{3+} , 既消耗 H_2O_2 亦抑制 $\cdot\text{OH}$ 的生成. Fenton 反应为链式反应, 反应一般不完全, 废水会存在未及时参与反应 H_2O_2 , 故过多的 H_2O_2 投加量不仅会对 Fenton 氧化产生不利影响也会造成药剂浪费, 且 H_2O_2 对 COD 测定有明显的干扰. H_2O_2 投加量为 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, UV_{254} 去除率最大, 然而 COD 去除率降低. 这是由于石化废水二级出水中难降解有机物较多, 难于被氧化, COD 测定药剂重铬酸钾法电位 1.33 V, 而 Fenton 试剂高达 2.8 V, 原水中部分 COD 不能被重铬酸钾法有效表征, 经 $\cdot\text{OH}$ 难降解有机物降解为小分子能被重铬酸钾法表征, 故而去除率下降. PO_4^{3-} -P 去除率稳定在 85% ~ 90%, 从图 2 中还可以看出, H_2O_2 投加量对 PO_4^{3-} -P 去除率影响较小.

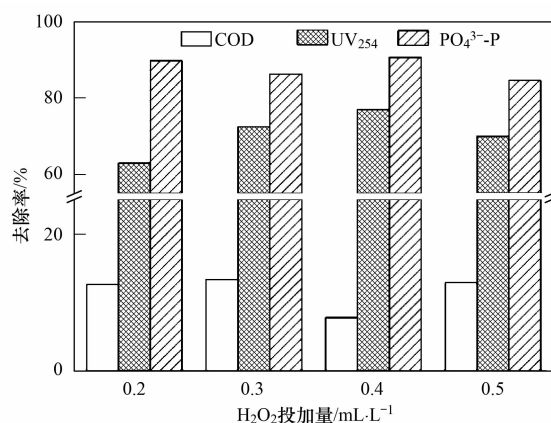


图2 H_2O_2 投加量对 COD、 UV_{254} 、 PO_4^{3-} -P 去除率的影响

Fig. 2 Effects of H_2O_2 dosage on the COD, UV_{254} and PO_4^{3-} -P removal

2.1.2 FeSO_4 投加量对 COD、 UV_{254} 、 PO_4^{3-} -P 去除的影响

COD 去除率、 PO_4^{3-} -P 去除率随 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量增大而升高, 在 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时去除率最高, 随投加量增大有所下降趋势 (图 3). 由于 Fenton 试剂在水解过程中形成的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 高价态正电荷离子通过静电引力, 可置换胶体颗粒表面较多的低价正离子, 使双电层变薄, 进而使得排斥势垒减弱直至消失, 胶体颗粒发生凝聚作用. 同时, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 与磷酸盐形成沉淀并形成氢氧化物絮凝体. 因此, Fenton 试剂在水解过程中形成的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 络合物能与废水中的胶体颗粒絮凝沉, 可有效地去除废水中的有

机物及磷^[19, 20]. 随 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量继续增大, 由于吸附-电中和作用, 过量的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 会在胶体颗粒表面包裹大量阳离子而发生胶体颗粒电性反转, 脱稳胶体颗粒会再次稳定影响絮凝沉淀^[20]. UV_{254} 的去除率随 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量增大而升高, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的大量投加可增加废水中 Fe^{2+} 的浓度, 影响反应的水解平衡而产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 更易发生自由基与有机化合物之间的取代、加成、电子转移、断键等反应.

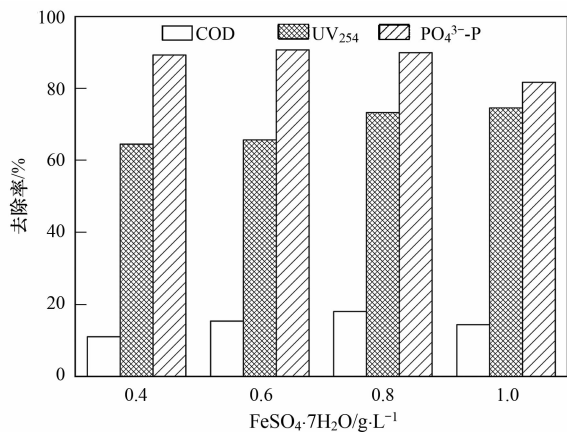


图3 FeSO_4 投加量对 COD、 UV_{254} 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率的影响

Fig. 3 Effects of FeSO_4 dosage on the COD, UV_{254} and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal

2.1.3 PAM 投加量对 COD、 UV_{254} 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除的影响

Fenton 氧化工艺工程中会形成大量微小絮体, 且不易沉淀, 由于 PAM 的吸附架桥作用, 它对胶体颗粒表面具有很强的吸附力, 使其架桥连接, 胶体颗粒尺寸增大发生脱稳现象. 反应产生 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 络合物与 PAM 是石化废水后续处理常用的混凝药剂, 协同处理可以更为有效地去除有机污染物、磷和废水中残留的 Fe 离子. COD、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率随 PAM 投加量升高, 在 PAM 投加量为 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 两者去除率最高, 随投加量增大 COD 去除率下降明显. PAM 为有机高分子助凝剂, PAM 投加量过高会在已形成的絮体外包裹上高分子而形成胶体颗粒之间的反弹力及静电排斥力, 影响胶体颗粒之间的絮凝沉淀^[19]. PAM 属于有机高分子助凝剂, 对废水中 COD 测定有贡献, 在 PAM 投加量过高时, 也可能是 COD 去除率降低的原因. UV_{254} 去除率稳定于 65% ~ 75%, PAM 对 UV_{254} 去除率影响不显著 (图 4).

2.1.4 最佳工况运行处理效果

根据正交试验结论, 最佳工况运行条件: H_2O_2

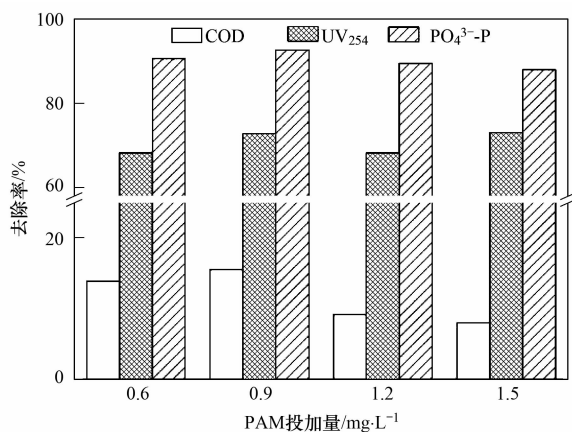


图4 PAM 投加量对 COD、 UV_{254} 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率的影响

Fig. 4 Effects of PAM dosage on the COD, UV_{254} and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal

(30%) 投加量为 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; PAM 投加量为 $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 停留时间为 30 min. 在该条件下, 进水平均 COD 为 $64.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水平均 COD 为 $48.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD 平均去除率为 24.3%; 进水平均 UV_{254} 为 0.534, 出水平均 UV_{254} 为 0.171, UV_{254} 平均去除率为 68.0%; 进水平均 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 为 $0.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水平均 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 为 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 平均去除率为 95.5%; 湿污泥差率为 3.4%. UV_{254} 去除率高于 COD 去除率, 说明 $\cdot\text{OH}$ 对含共轭键的物质开环、断键效果明显. 出水可达国家《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 一级 A 标准. 工业用 H_2O_2 (30%) 价格为 $1400 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 价格为 $300 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, PAM 价格为 $6000 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$, 为达到上述最佳工况投加量计算, 则水处理药剂费用为 $1.9 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$.

2.2 Fenton 氧化过程中有机物相对分子质量变化规律

对原水及出水中的有机物相对分子质量分布进行了研究, 如图 5 所示, 从结果来看, 本研究中所采用的石化二级出水中相对分子质量小于 1×10^3 的有机物所占比例比普通的市政二级出水要高^[21, 22], 原水中不饱和有机物主要集中在相对分子质量小于 1×10^3 之内. Fenton 氧化具有极强的氧化性, 破坏 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等不饱和键, 可将大分子物质氧化为成低毒、易降解小分子、甚至彻底矿化为 CO_2 和 H_2O . 从图 5 中可以看出, 原水中有有机物相对分子质量小于 1×10^3 的居多, 占原水有机物相对分子质量分布的百分比为 80.4%, 而在出水中, 小于 1×10^3 的有机物所占百分比为 95.6%, 该比例较

氧化前显著提高,说明 Fenton 试剂产生的 $\cdot\text{OH}$ 会与大分子有机物反应,将其断链、取代成小分子物质.从图 5 中还可以看出,不同相对分子质量的物质均在 Fenton 氧化处理后明显减少,表明 Fenton 氧化发生高级氧化是非选择性的,对不同相对分子质量的

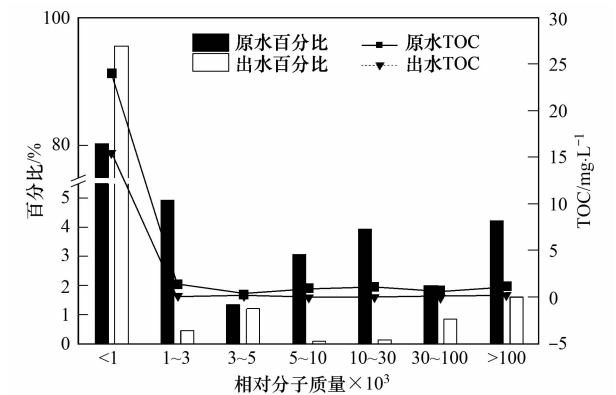


图 5 Fenton 氧化前后相对分子质量分布及 TOC 对比
Fig. 5 Molecular weight distribution and TOC variation of wastewater treated by Fenton oxidation

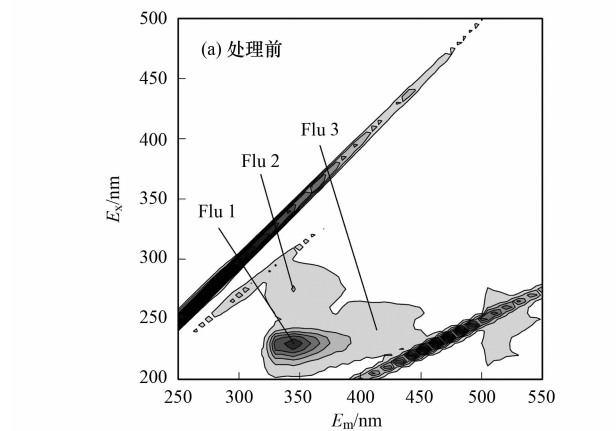


图 6 Fenton 氧化前后三维荧光图谱等高线
Fig. 6 Contour map of wastewater before and after the treatment by Fenton oxidation

Table 2 Position and intensity of fluorescence in wastewater samples					
项目	Flu1	Flu2	Flu3	Flu4	Flu5
E_x/E_m	230/345	275/345	236/400	236/407	313/401
FI/AU	1414.0	409.2	302.5	307.8	232.4

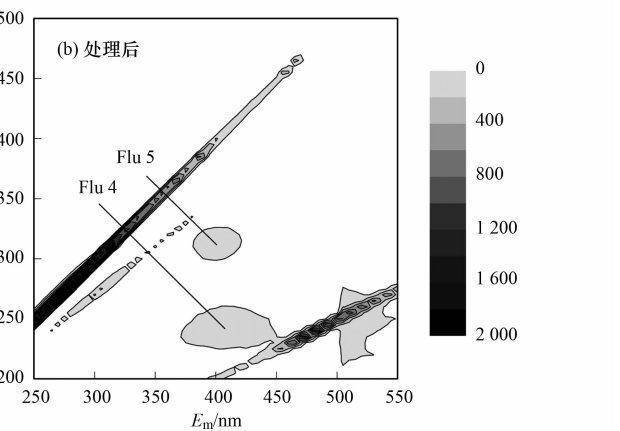
2.4 特征有机物去除情况

500 mL 原水及出水水样,液液萃取其中半挥发性有机物,经 GC-MS 仪定性分析.图 7 为原水、出水气相色谱图,从中可以看出,经 Fenton 氧化后,不仅峰高有所降低,且峰的数量减少明显.经过与 MS 数据库对比,石化废水厂二级出水中检出有机物约 117 种,其中含不饱和键有机物占 80% 以上,主要为环烷烃类、长链酯类、长链醛酮类及酚类为主,这

不饱和有机物均有一定的氧化效果.

2.3 三维荧光光谱特征

原水、出水中溶解性有机物三维荧光图谱等高线如图 6 所示,从中可以看出,主要荧光峰有 5 个,其中,Flu1 为色氨酸类芳香族蛋白质的荧光峰;Flu2 为芳香族蛋白质或酚类物质的荧光峰;Flu3、Flu4 和 Flu5 为腐殖酸或富里酸等腐殖质的荧光峰^[23~25].进一步分析三维荧光光谱的数据矩阵,得到各荧光峰的峰值对应的激发/发射波长(E_x/E_m)及对应的荧光强度(FI)见表 2.蛋白质类荧光峰 Flu1 与 Flu2 经 Fenton 氧化后,峰强度明显降低.腐殖酸类荧光峰 Flu3 峰强度有所增加.由于 Fenton 反应的强氧化性,含 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ 等共轭键芳香类和酚类物质有较好的去除,难降解有机物大分子氧化至小分子物质.故石化废水厂二级出水所含物质均为难被生化反应直接降解的物质,Fenton 氧化工艺较曝气生物滤池等深度处理工艺具有明显优势.



些物质结构复杂,难被生物降解,且具有一定的生物毒性.经 Fenton 氧化后出水中检出有机物 27 种,较原水有机物含不饱和键物质去除明显.这与氧化过程中有机物相对分子质量分析结果一致.原水及氧化出水峰总面积分别为 6.55 nm 和 2.51 nm. Fenton 氧化前后废水中检出主要有机污染物(即面积归一,百分比之和大于 95% 的有机物)统计如表 3 所示.

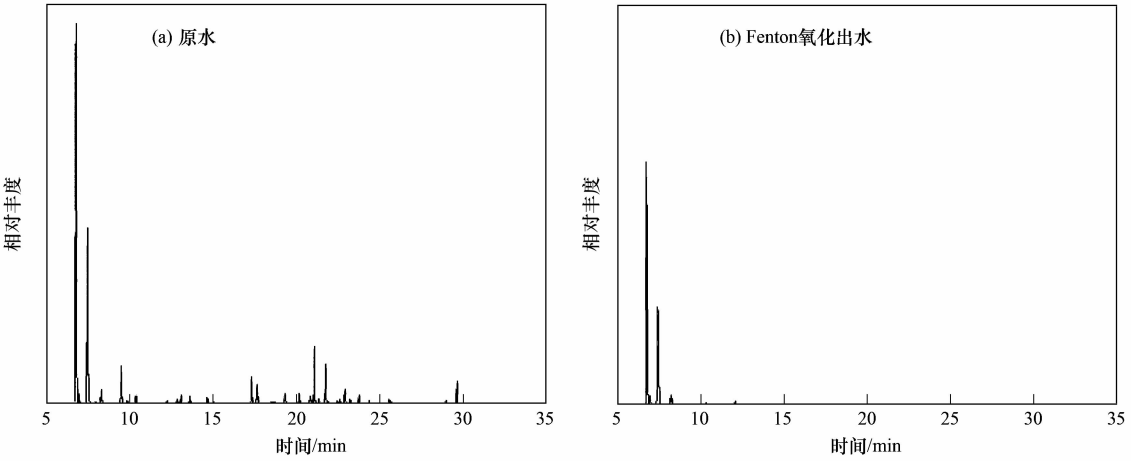


图 7 Fenton 氧化前后出水的 GC-MS 图谱

Fig. 7 GC-MS spectrogram of the wastewater before and after Fenton oxidation

表 3 石化二级出水 Fenton 氧化前后主要有机物统计情况

Table 3 Numbers and types of organics in petrochemical secondary effluent and treated wastewater by Fenton oxidation

项目	原水		出水	
	有机物种类/种	峰面积比例/%	有机物种类/种	峰面积比例/%
环烷烃	2	65.1	2	88.2
酯类	1	5.6	0	
苯酚类	10	10.5	0	
醛酮类	4	13.4	1	2.2
卤烃类	1	0.5	2	5.9
氮(杂)苯、吡啶	1	1.9	0	
直烷烃	2	3.0	1	3.7

3 结论

(1) 在本研究中,当 H_2O_2 (30%) 投加量为 $0.4\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量为 $0.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, PAM 投加量为 $0.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 停留时间 30 min 时, Fenton 氧化处理石化二级出水效果较好. 在该条件下 COD 的平均去除率为 24.3%, UV_{254} 的平均去除率为 68.0%, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 平均去除率为 95.5%. 出水平均 COD 为 $48.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 为 $0.04\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 出水可达国家《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)一级 A 标准.

(2) 经 Fenton 氧化相对分子质量大于 1×10^3 的有机物几乎全部去除, 相对分子质量小于 1×10^3 的有机污染物所占比例提高, 浓度降低, 表明 Fenton 氧化将大分子物质氧化断裂成小分子物质, 对小分子物质也有一定去除.

(3) 三维荧光图谱显示, 石化废水二级出水溶解性有机物主要有蛋白质、酚类、腐殖酸类物质, Fenton 氧化对其中蛋白类、酚类去除效果显著.

(4) 经 GC-MS 图谱及有机物统计分析, Fenton

氧化处理后废水中含 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 等不饱和键的有机物去除明显, 对有机物(长链醛酮类、酚类)效果尤为明显.

参考文献:

[1] 国家统计局, 环境保护部. 中国环境统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2011. 35.

[2] 高祯, 吴昌永, 周岳溪, 等. 臭氧预氧化对石化污水厂二级出水水质的作用[J]. 化工学报, 2013, 64(9): 3392-3395.

[3] 陈德强, 石凤林, 周古双, 等. 连续膜过滤技术在市政污水深度处理中的应用[J]. 中国给水排水, 2009, 25(24): 64-68.

[4] Wu C Y, Gao Z, Zhou Y X, et al. Treatment of secondary effluent from a petrochemical wastewater treatment plant by ozonation-biological aerated filter [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2015, 90(3): 543-549.

[5] 毕强, 薛娟琴, 郭莹娟, 等. 电芬顿法去除兰炭废水 COD [J]. 环境工程学报, 2012, 6(12): 4310-4314.

[6] 张先炳, 袁佳佳, 董文艺, 等. 芬顿法处理活性艳红 X-3B 的试验优化及降解规律[J]. 化工学报, 2013, 64(3): 1049-1054.

[7] 郭庆稳, 张敏, 张炜, 等. Fenton 法处理竹制品废水生化出水的研究[J]. 环境科学, 2013, 34(6): 2283-2289.

[8] 周少奇, 钟春红, 胡永春. 聚铁混凝-Fenton 法-SBR 工艺对

成熟垃圾场渗滤液深度处理研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(8): 2201-2205.

[9] 欧晓霞, 张凤杰, 王崇, 等. 芬顿氧化法处理水中酸性品红的研究[J]. 环境工程学报, 2010, **4**(7): 1453-1456.

[10] 李志远, 韩洪军. 芬顿氧化-混凝处理煤化工废水生化出水试验研究[J]. 给水排水, 2013, **39**(S1): 316-319.

[11] 左晨燕, 何苗, 张彭义, 等. Fenton 氧化/混凝协同处理焦化废水生物出水的研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(11): 2201-2205.

[12] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因素的作用机制[J]. 环境科学, 2000, **21**(3): 93-96.

[13] 邢凤琴, 张志强, 杨贤智. 河水中半挥发性有机物测定方法的研究[J]. 同济大学学报(医学版), 2001, **22**(2): 10-12.

[14] 陈梅芹, 吴景雄. UV₂₅₄ 在炼油废水深度处理中的效果预测[J]. 工业水处理, 2008, **28**(2): 64-66.

[15] 金伟, 范瑾初. 紫外吸光值(UV₂₅₄)作为有机物替代参数的探讨[J]. 工业水处理, 1997, **17**(6): 30-32.

[16] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **98**(1-3): 33-50.

[17] Kang Y W, Hwang K Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process[J]. Water Research, 2000, **34**(10): 2786-2790.

[18] Pérez M, Torrades F, García-Hortal J A, *et al.* Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions[J]. Environmental, 2002, **36**(1): 63-74.

[19] Lin S H, Lo C C. Fenton process for treatment of desizing wastewater[J]. Water Research, 1997, **31**(8): 2050-2056.

[20] 李圭白, 张杰. 水质工程学[M]. (第二版). 北京: 中国建筑工业出版社, 2012. 60-61.

[21] 马琨, 王磊, 王旭东, 等. 膜结构和 DOM 相对分子质量分布对城市二级出水超滤过程的影响[J]. 水处理技术, 2011, **37**(11): 88-91.

[22] 杨赛, 周启星, 华涛. 市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全[J]. 环境科学, 2014, **35**(2): 633-642.

[23] 孙迎雪, 吴乾元, 田杰, 等. 污水中溶解性有机物组分特性及其氯消毒副产物生成潜能[J]. 环境科学, 2009, **30**(8): 2282-2287.

[24] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy [J]. Marine Chemistry, 1996, **51**(4): 325-346.

[25] Wu J, Pons M N, Potier O. Wastewater fingerprinting by UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopy [J]. Water Science and Technology, 2006, **53**(4-5): 449-456.

CONTENTS

Potential Source Contribution Analysis of the Particulate Matters in Shanghai During the Heavy Haze Episode in Eastern and Middle China in December, 2013	Li Li, CAI Jun-lin, ZHOU Min (2327)
Composition and Regional Characteristics of Atmosphere Aerosol and Its Water Soluble Ions over the Yangtze River Delta Region in a Winter Haze Period	WANG Man-ting, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (2337)
Chemical Species of PM _{2.5} in the Urban Area of Beijing	LIU Bao-xian, YANG Dong-yan, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2346)
Numerical Study on the Characteristics of Regional Transport of PM _{2.5} in Shandong Province During Spring in 2014	JIA Hai-ying, CHENG Nian-liang, HE You-jiang, <i>et al.</i> (2353)
Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} Emitted from Coal-Fired Power Plants	MA Zi-zhen, LI Zhen, JIANG Jing-kun, <i>et al.</i> (2361)
Direct Observation on the Temporal and Spatial Patterns of the CO ₂ Concentration in the Atmospheric of Nanjing Urban Canyon in Summer	GAO Yun-qiu, LIU Shou-dong, HU Ning, <i>et al.</i> (2367)
Emission Factors of Vehicle Exhaust in Beijing	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (2374)
Adsorption Capacity of the Air Particulate Matter in Urban Landscape Plants in Different Polluted Regions of Beijing	ZHANG Wei-kang, WANG Bing, NIU Xiang (2381)
Major Air Pollutant Emissions of Coal-Fired Power Plant in Yangtze River Delta	DING Qing-qing, WEI Wei, SHEN Qun, <i>et al.</i> (2389)
Estimation of N ₂ O Emission from Anhui Croplands by Using a Regional Nitrogen Cycling Model IAP-N	HAN Yun-fang, HAN Sheng-hui, YAN Ping (2395)
Evaluation on the Impacts of Different Background Determination Methods on CO ₂ Sources and Sinks Estimation and Seasonal Variations	ZHANG Fang, ZHOU Ling-xi, WANG Yu-zhao (2405)
Measured and Predicted Aquatic Life Criteria and Risk Assessment of Chromium (VI) in Liaohe River	WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, LIU Zheng-tao, <i>et al.</i> (2414)
Pollution and Potential Ecology Risk Evaluation of Heavy Metals in River Water, Top Sediments on Bed and Soils Along Banks of Bortala River, Northwest China	ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwalili, JIANG Feng-qing (2422)
Influencing Factors for Hydrochemistry and δ ¹³ C _{DIC} of Karst Springs	ZHAO Rui-yi, LÜ Xian-fu, LIU Zi-qi, <i>et al.</i> (2430)
Hydrochemical Characteristics and the Dissolved Inorganic Carbon Flux in Liuzhou Section of Liujiang Basin	YUAN Ya-qiong, HE Shi-yi, YU Shi, <i>et al.</i> (2437)
Characteristics of Total Nitrogen and Total Phosphorus Pollution and Eutrophication Assessment of Secondary River in Urban Chongqing	QING Xu-yao, REN Yu-fen, LÜ Zhi-qiang, <i>et al.</i> (2446)
Static Migration and Release of Dibutyl-Phthalate in the Fluctuating Zone of Three Gorges Reservoir	WANG Fa, WANG Qiang, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (2453)
Effect of Drought and Subsequent Re-wetting Cycles on Transferable Nitrogen and Its Form Distribution in the Sediment of Water Level Fluctuating Zone in the Tributary of Three Gorge Reservoir Areas	LIN Jun-jie, ZHANG Shuai, YANG Zhen-yu, <i>et al.</i> (2459)
Distribution of Chlorophyll-a and Eutrophication State in Tianchi Lake of Tianshan Mountains in Summer	WANG Bin, MA Jian, WANG Yin-ya, <i>et al.</i> (2465)
Vertical Distribution Characteristics and Analysis in Sediments of Xidaihai Lake	DUAN Mu-chun, XIAO Hai-feng, ZANG Shu-ying (2472)
Phytoplankton Community Structure and Water Quality Assessment in Jialing River After the Impoundment of Caojie Reservoir	YANG Min, ZHANG Sheng, LIU Shuo-ru (2480)
Analysis of Prokaryotic Community Structure in River Waters of the Ningbo Sanjiang Mouth	HU An-yi, LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, <i>et al.</i> (2487)
Effects of Perfluoroalkyl Substances on the Microbial Community Structure in Surface Sediments of Typical River, China	SUN Ya-jun, WANG Tie-yu, PENG Xia-wei, <i>et al.</i> (2496)
Coupling Effects of Decomposed <i>Potamogeton crispus</i> and Growing <i>Ceratophyllum demersum</i> on Water Quality and Plant Growth	MA Yue, WANG Guo-xiang, CAO Xun, <i>et al.</i> (2504)
Bioretention Media Screening for the Removal of Phosphorus in Urban Stormwater	LI Li-qing, GONG Yan-fang, YAN Zi-qin, <i>et al.</i> (2511)
Treatment of Urban Runoff Pollutants by a Multilayer Biofiltration System	WANG Xiao-lu, ZUO Jian-e, GAN Li-li, <i>et al.</i> (2518)
Effect of Three Typical Disinfection Byproducts on Bacterial Antibiotic Resistance	LÜ Lu, ZHANG Meng-lu, WANG Chun-ming, <i>et al.</i> (2525)
Laboratory Investigation of DNAPL Migration Behavior and Distribution at Varying Flow Velocities Based on Light Transmission Method	GAO Yan-wei, ZHENG Fei, SHI Xiao-qing, <i>et al.</i> (2532)
Comparative Study of Benzotriazole Electrochemical Oxidation at Boron-doped Diamond and PbO ₂ Anodes	WU Juan-li, ZHANG Jia-wei, WANG Ting, <i>et al.</i> (2540)
Sorption of <i>o</i> -Phthalate onto Calcite in Open-System	LI Zhen-xuan, HUANG Li-dong, CHEN Yan-fang, <i>et al.</i> (2547)
Adsorption Behaviors of Lead on Multi-Walled Carbon Nanotube-Hydroxyapatite Composites	ZHANG Jin-li, LI Yu (2554)
Synthesis and Study on Adsorption Property of Congo Red Molecularly Imprinted Polymer Nanospheres	CHANG Zi-qiang, CHEN Fu-bin, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2564)
Simultaneous Removal of Cd(II) and Phenol by Titanium Dioxide-Titanate Nanotubes Composite Nanomaterial Synthesized Through Alkaline-Acid Hydrothermal Method	LEI Li, JIN Yin-jia, WANG Ting, <i>et al.</i> (2573)
Immobilization of Estrogen-degrading Bacteria to Remove the 17β-estradiol and Diethylstilbestrol from Polluted Water and Cow Dung	LI Xin, LING Wan-ting, LIU Jing-xian, <i>et al.</i> (2581)
Optoelectronic PCB Wastewater Treatment by Partial Nitrification-ANAMMOX Integrative Reactor	YUAN Yan, LI Xiang, ZHOU Cheng, <i>et al.</i> (2591)
Treatment of Petrochemical Treatment Plant Secondary Effluent by Fenton Oxidation	WANG Yi, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (2597)
Comprehensive Toxicity Evaluation and Toxicity Identification Used in Tannery and Textile Wastewaters	HUANG Li, CHEN Wen-yan, WAN Yu-shan, <i>et al.</i> (2604)
Carbon/nitrogen Removal and Bacterial Community Structure Change in an A/O Activated Sludge System Under Different Dissolved Oxygen Conditions	CHEN Yan, LIU Guo-hua, FAN Qiang, <i>et al.</i> (2610)
ORP in the Main Anoxic Stage as the Control Parameter for Nitrogen and Phosphorus Removal in the Single Sludge System with a Continuous Flow	WANG Xiao-ling, SONG Tie-hong, YIN Bao-yong, <i>et al.</i> (2617)
Cultivation of Aerobic Granular Sludge with Real Low Concentration Domestic Wastewater and Its Denitrification Performances Under the Continuous Flow	YAO Li, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (2626)
Heavy Metal Contamination in Farmland Soils at an E-waste Disassembling Site in Qingyuan, Guangdong, South China	ZHANG Jin-lian, DING Jiang-feng, LU Gui-ning, <i>et al.</i> (2633)
Residues and Spatial Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides DDTs in Soil of Linyi City, Shandong Province	YU Chao, WANG Zeng-hui, WANG Hong-jin, <i>et al.</i> (2641)
Assessment of Soil Fluorine Pollution in Jinhua Fluorite Ore Areas	YE Qun-feng, ZHOU Xiao-ling (2648)
Response of Straw and Straw Biochar Returning to Soil Carbon Budget and Its Mechanism	HOU Ya-hong, WANG Lei, FU Xiao-hua, <i>et al.</i> (2655)
Changes of Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors of Apple Orchards and Black Locusts in the Small Watershed of Loess Plateau, China	LI Ru-jian, WANG Rui, LI Na-na, <i>et al.</i> (2662)
Impacts of Land Use Changes on Soil Light Fraction and Particulate Organic Carbon and Nitrogen in Jinyun Mountain	LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2669)
Soil Enzyme Activities and Their Relationships to Environmental Factors in a Typical Oasis in the Upper Reaches of the Tarim River	ZHU Mei-ling, GONG Lu, ZHANG Long-long (2678)
Effects of Different Residue Part Inputs of Corn Straws on CO ₂ Efflux and Microbial Biomass in Clay Loam and Sandy Loam Black Soils	LIU Si-yi, LIANG Ai-zhen, YANG Xue-ming, <i>et al.</i> (2686)
Isolation, Identification of a <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcatechol-Degrading Strains and Optimization for Its Degradation by Response Surface Methodology	HE Qiang-li, LIU Wen-bin, YANG Hai-jun, <i>et al.</i> (2695)
Isolation, Identification and Characteristic Analysis of an Oil-producing <i>Chlorella</i> sp. Tolerant to High-strength Anaerobic Digestion Effluent	YANG Chuang, WANG Wen-guo, MA Dan-wei, <i>et al.</i> (2707)
Coupled Cytotoxicity of C ₆₀ Nano-Crystal Particle with Cu ²⁺ to the Mouse Peritoneal Microphage RAW 264. 7	YU Ye, BIAN Wei-lin, ZHANG Hui-min, <i>et al.</i> (2713)
Simultaneous Analysis of 18 Glucocorticoids in Surface Water	GUO Wen-jing, CHANG Hong, SUN De-zhi, <i>et al.</i> (2719)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2015 年 7 月 15 日 第 36 卷 第 7 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 7 Jul. 15, 2015

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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail : journal@ mail. sciencecp. 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 国内邮发代号 : 2-821
CN 11-1895/X

国 内 定 价 : 120.00 元 国外发行代号 : M 205

国 内 外 公 开 发 行