

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第6期

Vol.34 No.6

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2008 ~ 2010 年北京城区大气 BTEX 的浓度水平及其 O₃ 生成潜势 曹函玉, 潘月鹏, 王辉, 谭吉华, 王跃思 (2065)

利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态 牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 周敏, 王红丽, 周振, 乔利平, 黄成, 李梅, 李莉, 王倩, 黄海英, 邹兰军 (2071)

沈阳市降水化学成分及来源分析 张林静, 张秀英, 江洪, 张清新 (2081)

秦皇岛大气污染物浓度变化特征 刘鲁宁, 申雨璇, 辛金元, 吉东生, 王跃思 (2089)

禽类肉鸡生长过程 NH₃、N₂O、CH₄ 和 CO₂ 的排放 周忠凯, 朱志平, 董红敏, 陈永杏, 尚斌 (2098)

碳化硅协同分子筛负载型催化微波辅助催化氧化甲苯性能 王晓晖, 卜龙利, 刘海楠, 张浩, 孙剑宇, 杨力, 蔡力栋 (2107)

生物滴滤塔净化多组分废气的研究 张定丰, 房俊逸, 叶杰旭, 邱松凯, 钱东升, 戴启洲, 陈东之 (2116)

在氧化和还原氛围下脉冲电晕法降解二硫化碳废气 金圣, 黄立维, 李国平 (2121)

模拟大气 CO₂ 水平升高对春季太湖浮游植物生理特性的影响 赵旭辉, 汤龙升, 史小丽, 杨州, 孔繁翔 (2126)

一种确定湖泊水质基准参照状态浓度的新方法 华祖林, 汪靛 (2134)

HSPF 径流模拟参数敏感性分析与模型适用性研究 李燕, 李兆富, 席庆 (2139)

基于非点源污染的水质监测方案研究 吴喜军, 李怀恩, 李家科, 李强坤, 董雯 (2146)

不同雨强下黄棕壤坡耕地径流养分输出机制研究 陈玲, 刘德富, 宋林旭, 崔玉洁, 张革 (2151)

春季东海赤潮发生前后营养盐及溶解氧的平面分布特征 李鸿妹, 石晓勇, 陈鹏, 张传松 (2159)

三峡库区大宁河枯水期藻细胞的时空分布 张永生, 郑丙辉, 王坤, 姜霞, 郑浩 (2166)

湖泊沉积物溶解性有机氮组分的藻类可利用性 冯伟莹, 张生, 焦立新, 王圣瑞, 李畅游, 崔凤丽, 付绪金, 甄志磊 (2176)

刚毛藻分解对上覆水磷含量及赋存形态的影响 侯金枝, 魏权, 高丽, 孙卫明 (2184)

反复扰动下磷在沉积物和悬浮物以及上覆水间的交换 李大鹏, 王晶, 黄勇 (2191)

三峡库区主要支流表层沉积物多溴联苯醚的分布特征 李昆, 赵高峰, 周怀东, 刘晓茹, 余丽琴, 文武, 张盼伟 (2198)

UV 和 H₂O₂ 联合消毒灭活饮用水中大肠杆菌研究 张一清, 周玲玲 (2205)

臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素 于丽, 张培龙, 侯甲才, 庞立飞, 李越, 贾寿华 (2210)

硝酸根对水体中甲基汞光化学降解的影响 毛雯, 孙荣国, 王定勇, 马明, 张成 (2218)

炔雌醇氯化反应的动力学和机制研究 王斌楠, 刘国强, 孔德洋, 陆隽鹤 (2225)

金属离子对 δ-MnO₂ 去除对叔辛基酚抑制作用的研究 李非里, 牟华倩 (2232)

核壳表面磁性印迹聚合物的制备及其对水中双酚 A 的特异性去除 刘建明, 李红, 熊振湖 (2240)

有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究 闫梦玥, 庞志华, 李小明, 赵建宇, 罗隽 (2249)

纳滤预处理测定景观水体中溶解性有机氮质量浓度及其分布特征 于红蕾, 霍守亮, 杨周生, 席北斗, 谷逢宇, 张靖天 (2256)

改性水凝胶的制备及其对 Pb²⁺、Cd²⁺ 吸附性能研究 吴宁梅, 李正魁 (2263)

直接大红 4BE 的磷钨酸均相光催化还原脱色 魏红, 李克斌, 李娟, 陈经涛, 张涛 (2271)

基于微气泡曝气的生物膜反应器处理废水研究 张磊, 刘平, 马锦, 张静, 张明, 吴根 (2277)

Fenton 法处理竹制品废水生化出水的研究 郭庆稳, 张敏, 王炜, 杨治中, 吴东雷 (2283)

二价铁离子对 UASB 反应器厌氧发酵产氢效能的影响 李永峰, 王艺璇, 程国玲, 刘春妍 (2290)

进水底物浓度对蔗糖废水产酸合成 PHA 影响研究 陈志强, 邓毅, 黄龙, 温沁雪, 郭子瑞 (2295)

接种好氧颗粒污泥快速启动硝化工艺的过程研究 刘文如, 沈耀良, 丁玲玲, 丁敏 (2302)

聚磷污泥去除高浓度铅的影响因素研究 杨敏, 卢龙, 冯涌, 方超, 李雄清 (2309)

体积分数传递系数在好氧颗粒污泥系统中的变化特性初步分析 李志华, 范长青, 王晓昌 (2314)

我国淡水水体中双酚 A (BPA) 的生态风险评价 汪浩, 冯承莲, 郭广慧, 张瑞卿, 刘跃丹, 吴丰昌 (2319)

麦穗鱼物种敏感性评价 王晓南, 刘征涛, 闫振广, 张聪, 何丽, 孟双双 (2329)

不同评估方法得出的五氯酚的 PNEC 值的比较研究 雷炳莉, 文育, 王艺陪, 康佳, 刘倩 (2335)

桂林市交警头发 Hg、Pb 含量及分布研究 钱建平, 张力, 李成超, 黄栋 (2344)

直流电场处理后降线藻趋光性对 Cl⁻ 和 Hg²⁺ 的响应 王飞翔, 袁玲, 黄建国 (2350)

UV-B 辐射对青冈凋落叶化学组成和分解的影响 宋新章, 卜涛, 张水奎, 江洪, 王志坤, 赵明水, 刘永军 (2355)

7 种树木的叶片微形态与空气悬浮颗粒吸附及重金属累积特征 刘玲, 方炎明, 王顺昌, 谢影, 杨聃聃 (2361)

溶解氧对碳氮硫共脱除工艺中微生物群落影响解析 于皓, 陈川, 张莉, 王爱杰 (2368)

不同耕地利用方式下土壤微生物活性及群落结构特性分析: 基于 PLFA 和 MicroRespTM 方法 陈晓娟, 吴小红, 刘守龙, 袁红朝, 李苗苗, 朱捍华, 葛体达, 童成立, 吴金水 (2375)

典型滨海湿地干湿交替过程氮素动态的模拟研究 陈建刚, 曹雪 (2383)

三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究 刘意章, 肖唐付, 宁增平, 贾彦龙, 黎华军, 杨菲, 姜涛, 孙昊 (2390)

北京市不同区位耕作土壤中重金属总量与形态分布特征 陈志凡, 赵焯, 郭廷忠, 王永锋, 田青 (2399)

季节变化对贵阳市不同功能区地表灰尘重金属的影响 李晓燕 (2407)

东营市孤岛地区土壤中类二噁英类 PCBs 的污染特征 王登阁, 崔兆杰, 傅晓文, 殷永泉, 许宏宇 (2416)

模拟氮沉降对森林土壤有机物淋溶的影响 段雷, 马萧萧, 余德祥, 谭炳全 (2422)

甲基 β 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究 孙明明, 滕应, 骆永明, 李振高, 贾仲君, 张满云 (2428)

胶质芽胞杆菌对印度芥菜根际土壤铜含量及土壤酶活性影响 杨榕, 李博文, 刘微 (2436)

长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征 吴小莲, 向垒, 莫测辉, 姜元能, 严青云, 李彦文, 黄献培, 苏青云, 王纪阳 (2442)

有机废弃物堆肥培肥土壤的氮矿化特性研究 张旭, 席北斗, 赵越, 魏自民, 李洋, 赵昕宇 (2448)

北京市生活垃圾转运站耗能和排污特征及其影响因素分析 王昭, 李振山, 冯亚斌, 焦安英, 薛安 (2456)

氨对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响及地球化学模拟 官贞珍, 陈德珍, Thomas Astrup (2464)

焚烧飞灰预处理工艺及其无机氯盐的行为研究 朱芬芬, 高冈昌辉, 大下和傲, 姜惠民, 北岛义典 (2473)

富含中孔与酸性基团的生物炭的制备与吸附性能 李坤权, 李焯, 郑正, 张雨轩 (2479)

生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估 姜志翔, 郑浩, 李锋民, 王震宇 (2486)

基于物质流分析的钾素流动与循环研究 白桦, 曾思育, 董欣, 陈吉宁 (2493)

《环境科学》征订启事 (2115) 《环境科学》征稿简则 (2224) 信息 (2217, 2289, 2349, 2398) 专辑征稿通知 (2478)

炔雌醇氯化反应的动力学和机制研究

王斌楠¹, 刘国强¹, 孔德洋², 陆隽鹤^{1*}

(1. 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2. 环境保护部南京环境科学研究所, 南京 210042)

摘要: 对典型内分泌干扰物炔雌醇(EE2)在模拟饮用水氯化过程中的反应行为进行了深入研究. 结果发现, EE2的氯化反应符合二级反应动力学. 表观速率常数 k_{app} 随 pH 的变化规律证明 EE2 分子中的酚环是氯原子攻击的首选位置. EE2 的转换是由不同形态的 EE2 和 HClO 之间的 3 个基元反应控制. 去质子化的 EE2 阴离子明显比其中性共轭体更具活性. 高效液相色谱/质谱(HPLC/MS)分析表明氯原子可以通过亲电取代反应接到 EE2 分子中的酚羟基的邻位, 先后生成一氯和二氯代 EE2, 第三个氯原子的取代导致苯环结构的破坏, 分子不稳定发生水解. 本研究的结果对全面了解 EE2 在饮用水氯化消毒过程中的反应规律, 为评价 EE2 对人体的潜在暴露提供了依据.

关键词: EE2; 氯化; 动力学; 反应机制

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)06-2225-07

Chlorination of Ethynyl Estradiol: A Kinetic and Mechanistic Study

WANG Bin-nan¹, LIU Guo-qiang¹, KONG De-yang², LU Jun-he¹

(1. College of Resource and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China)

Abstract: The objective of this research is to explore the fundamentals of reactions between chlorine and ethynyl estradiol (EE2), which is expected to occur during the drinking water treatment. The first step of EE2 chlorination was shown to follow the second-order kinetics with the first order to concentrations of both target compound and chlorine, respectively. Apparent rate constants of EE2 chlorination exhibit the pH-dependent profile which indicates that the phenolic ring is the preferred site of attack by Cl. The transformation of EE2 is governed by 3 elementary reactions between different species of EE2 and HClO. The deprotonated EE2 anion is significantly more reactive than its neutral conjugate. HPLC/MS analysis revealed that several Cl atoms can be incorporated into this site via complex multi-step pathways, resulting in the formation of mono and di-chlorine substituted EE2. The incorporation of the third Cl is accompanied by immediate broken down of the ring via hydrolysis. The results of this study are helpful to fully understand the behavior of EE2 in chlorinated drinking water disinfection, provide the basis for evaluating the potential exposure of this contaminant to human. The data of this work also give insights to the formation of chlorinated drinking water disinfection by-products (DBPs).

Key words: EE2; chlorination; kinetics; reaction pathway

近年来, 内分泌干扰物 (endocrine disrupting chemicals, EDCs) 引起学术界和公众的广泛关注^[1,2]. EDCs 种类繁多, 有些是天然产物, 有些则来源于人工合成. 雌二醇 (E2) 是最主要的天然荷尔蒙之一, 动物和人体都能产生, 并随粪便排出体外^[3]. 在养鸡场废物中, E2 的浓度在 14 ~ 533 ng·g⁻¹ (干物质) 之间^[4]. 成年人通常一天要排出几微克的 E2, 孕妇每天可高达 259 μg E2. 雌酮 (E1) 和雌三醇 (E3) 是 E2 的代谢产物, 也随粪便排出体外. 炔雌醇 (EE2) 是最常见的人工合成荷尔蒙, 是口服避孕药的主要成分, 也用于养殖业, 用于控制动物的生殖周期. 服用避孕药的妇女每天可以排泄出高达 35 μg 的 EE2^[5]. 另外, 双酚 A (BPA), 辛基酚 (OP)、壬基酚 (NP) 也是常见的具有较强的内分泌活性的物质, BPA 是合成塑料的主要原料之一, NP、OP 是洗涤剂中的表面活性物质, 它们都和日常生活

关系十分密切. 因此, 生活污水排放被认为是环境中 EDCs 的主要来源之一^[6], 在中国、美国、日本和欧洲很多国家的污水处理厂的进水和出水中, 这些荷尔蒙都曾被检测到^[7].

目前的污水处理工艺对 EDCs 的去除效果并不理想^[8,9]. 理论上讲, 在一个典型生活污水系统中, EDCs 可以通过两种机制去除, 一是活性污泥的吸附作用, 二是生物降解. 由于 EDCs 的亲水性, 它们被活性污泥的吸附并不明显, 在典型的活性污泥处理过程, 只有 1.5% ~ 1.8% 的荷尔蒙可以被吸附^[10]. 在微生物作用下, E2 可以被氧化为 E1, 但 E1 相对稳定不容易被继续生物降解^[11]. EE2 也很

收稿日期: 2012-09-02; 修订日期: 2012-11-07

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK2010443); 江苏高等学校博士学科点专项基金项目

作者简介: 王斌楠 (1990 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水环境化学, E-mail: njwangbinnan@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: jhlu@njau.edu.cn

难被生物转化,曾有报道 EE2 可以被硝化菌降解^[12],但最近 Gaulke 等^[13,14]指出硝化菌并不能降解 EE2,以前的结果来源于实验设计上的缺陷. 总之,目前使用的污水处理工艺不能完全去除 EDCs. Nasu 等^[15]调查了日本 27 个污水处理厂,发现 E2 的平均去除率为 72%. Baronti 等^[16]调查了意大利罗马 3 个污水处理厂,发现 E1、E2、E3、EE2 的平均去除率分别为 87%、61%、85% 和 95%.

由于污水处理系统的不完全去除,微量的 EDCs 会随污水厂的排水进入天然水体. 尽管它们的含量很低,并理论上可以通过吸附到底泥、生物降解等方式进一步消减,但由于污水处理厂连续排放的模式,这些微量污染物源源不断的进入到天然水体,从而使得水生生态系统长期暴露在它们的影响之下. 当受到 EDCs 影响的天然水体作为饮用水水源时,EDCs 可能进一步影响到人体. 传统的饮用水处理以去除病原体微生物为目的,工艺主要包括絮凝、沉淀、过滤和消毒. EDCs 带有酚羟基官能团,属于中等亲水性化合物,不容易被絮凝沉淀去除. Westerhoff 等^[17]发现,只有 2% 和 5% 的 E2 和 E1 可以在絮凝沉淀这一步被去除掉,而对于 EE2,絮凝基本没有效果. 在传统的饮用水处理工艺中,EDCs 会在消毒过程中被转化^[17-19]. 氯气是我国自来水厂最常用的消毒剂. 但研究发现,氯化过程不能完全消除水中的荷尔蒙活性,相反,这一过程导致一些氯代产物的生成,它们有跟 E2 类似的内分泌活性,但化学性质更加稳定,不容易继续反应^[20-22]. 因此,研究 EDCs 在氯化消毒过程中的反应行为对评价 EDCs 的对人体健康的潜在风险具有重要的参考意义. 本研究选取 EE2 为典型 EDCs,系统分析它在氯化过程中的反应动力学和机制.

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

EE2 购自 Sigma-Aldrich (98%),用去离子水配置浓度为 $26 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的储备液保存在冰箱,反应溶液由储备液加去离子水稀释得到. NaClO 溶液购自阿拉丁试剂(上海)有限公司,使用前用去离子水稀释,DPD 法标定浓度^[23]. 甲醇购自 Fisher,色谱纯. 其余所用试剂均为分析纯以上级别.

1.2 实验方法

1.2.1 氯化反应动力学

氯化反应在室温下进行. EE2 初始浓度为 $2.6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲溶液控制

pH. 往 40 mL EE2 溶液中加入 NaClO 溶液,使得 $[\text{HClO}]/[\text{EE2}]$ 摩尔比分别为 10、20、30. 反应溶液快速混合均匀后取 3 mL 转移至 1 cm 石英比色皿中,迅速放入 Perkin-Elmer LS50B 荧光分光光度计,设置激发波长和发射波长分别为 280 nm 和 308 nm,每隔 3 s 记录荧光强度,1 min 后结束. 通过加入 H_3PO_4 或 NaOH 调节溶液 pH,在 pH 3 ~ 12 之间进行同样的实验. 用荧光法可以实时追踪反应体系中 EE2 浓度的变化,不破坏样品的完整性,也不需要样品进行任何预处理. 这一方面可以在短时间内得到大量数据,另一方面避免了各种可能的误差.

1.3 反应产物分析

100 mL 的 $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EE2 溶液按 $[\text{HClO}]/[\text{EE2}]$ 摩尔比 3 加入 NaClO 溶液进行反应,反应液用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐控制 pH 7. 1 h 后,加适量 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液调节至 $\text{pH} < 2$. 反应产物用 C18 固相萃取小柱(Restek)萃取,然后用 5 mL 甲醇洗脱.

洗脱液用高效液相色谱(HPLC, Agilent 1200)-电喷雾离子源(ESI)的三重四极杆质谱(MS, Agilent G6410B)联用仪进行分析^[23]. 色谱柱为 C18 反相柱(Hitachi LaChrom, $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$),流动相为甲醇(70%)和水(30%),流速 $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 离子源设为负离子模式(ESI-),毛细管电压为 90 V. 质量分析器采用全扫描(scan)模式,范围设置为 m/z 100 ~ 1 000. 高纯氮气作去溶剂化气体(dissolvation gas),流速 $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,温度 350°C .

2 结果与讨论

2.1 动力学研究

本研究应用荧光测定溶液中 EE2 的浓度变化. 初步实验证明 EE2 的特征激发波长为 280 nm,荧光光谱在 308 nm 处出现峰值,如图 1 所示,而氯化反应产物在此条件下没有任何响应. 因此溶液 308 nm 处的荧光强度(F)和其中的 EE2 浓度成正比.

把开始测量时溶液的荧光发射强度设为 F_0 ,时间为 t 时溶液的荧光强度为 F ,则

$$\frac{F_0}{F} = \frac{[\text{EE2}]_0}{[\text{EE2}]} \quad (1)$$

将 $\ln \frac{F_0}{F}$ 对反应时间 t 作图,结果呈线性关系,如图 2 所示. 这是典型的一级反应动力学规律,其斜率为反应动力学常数 k_{obs} . 从这样的结果来看,溶液中 EE2 的去除速率仅和其自身浓度相关,而与 HClO

浓度无关,即:

$$\frac{d[\text{EE2}]}{dt} = -k_{\text{obv}}[\text{EE2}] \quad (2)$$

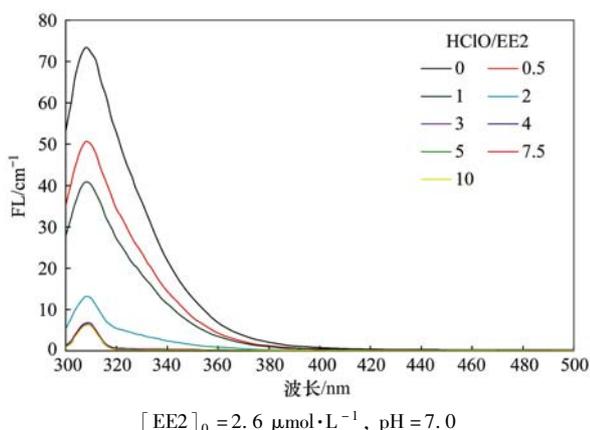
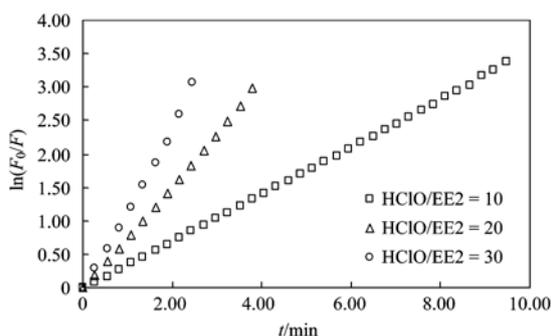


图1 不同的加氯量[HClO/EE2(摩尔比)]的EE2的荧光发射光谱

Fig. 1 Fluorescence emission spectra of EE2 dosed with various HClO/EE2 molar ratios



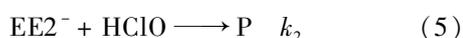
图中为荧光测定数据

图2 pH 7.0 时不同总氯浓度下 EE2 氯化的假一级动力学和假一级动力学速率常数和加氯量之间的关系

Fig. 2 Pseudo first-order kinetic plot of EE2 chlorination at pH 7.0 with various total concentrations of chlorine, and the correlation between pseudo-first-order kinetic constant and chlorine dose

2.2 反应动力学模型

EE2 属于酚类化合物,是一种弱酸,在溶液发生电离作用,以中性分子(EE2)和负离子(EE2⁻)两种形态存在,它们都可能和活性氯发生反应. 氯气在溶液中和水反应生成 HClO,它也是一种弱酸,以中性次氯酸(HClO)和次氯酸负离子(ClO⁻)两种形态存在. 其中,ClO⁻ 反应活性很低,可以忽略,中性的 HClO 是主要的活性成分. 参考酚类化合物和氯反应的规律^[26],溶液中 EE2 的去除可以看作以下 3 个基元反应的结果:



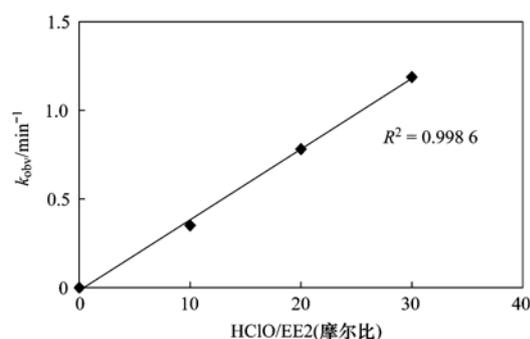
式中, k_1 、 k_2 、 k_3 分别为 3 个基元反应的速率常数,

在本研究中 $[\text{HClO}] \gg [\text{EE2}]$,并且研究在反应初始阶段很短时间内,这时溶液中 HClO 消耗很小,其浓度可以近似看作不变,因此,呈现出假一级反应动力学(pseudo-first order kinetics)规律, k_{obv} 为假一级反应速率常数.

根据以上方法,可分别得到不同加氯量下的 k_{obv} ,结果发现 k_{obv} 和加氯量呈正比(图 2). 也就是说,EE2 的去除速率实际上也和溶液中 HClO 浓度呈正比. 以上分析表明,EE2 的氯化服从二级反应动力学规律,反应速率可用以下方程描述.

$$\frac{d[\text{EE2}]}{dt} = -k_{\text{app}}[\text{EE2}][\text{HClO}] \quad (3)$$

将 k_{obv} 对加氯量做图,其斜率即为二级反应表观速率常数 k_{app} . 用这样的方法,求得了不同 pH 条件下的 k_{app} ,如图 3 所示. 表观反应速率常数 k_{app} 和溶液 pH 呈现出复杂的相关性. 这样的结果和苯酚及某些取代苯酚动力学研究结果类似^[24,25].



则溶液中 EE2 的反应速率可用下式表示:

$$\frac{d[\text{EE2}]_t}{dt} = -k_1[\text{EE2}][\text{HClO}] - k_2[\text{EE2}^-][\text{HClO}] - k_3[\text{EE2}][\text{HClO}][\text{H}^+] \quad (7)$$

由于溶液中的 HClO 和各种形态的 EE2 浓度受其各自电离常数 $\text{p}K_a$ 和 pH 的控制.



假设某一时刻溶液中氯的总浓度分别为 $[\text{EE2}]_t$ 和 $[\text{ClO}]_t$,则中性的 HClO 浓度和两种不同形态的 EE2 浓度可以分别用以下方程表示:

$$[\text{EE2}] = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a1}}} [\text{EE2}]_t \quad (10)$$

$$[\text{EE2}^-] = \frac{1}{1 + 10^{\text{pK}_{\text{a}1} - \text{pH}}} [\text{EE2}]_t \quad (11)$$

$$[\text{HClO}] = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_{\text{a}2}}} [\text{ClO}]_t \quad (12)$$

将方程(10)、(11)、(12)代入方程(7),整理得到:

$$\frac{d[\text{EE2}]_t}{dt} = - \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_{\text{a}2}}} \left(\frac{k_1 + k_3 10^{-\text{pH}}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_{\text{a}1}}} + \frac{k_2}{1 + 10^{\text{pK}_{\text{a}1} - \text{pH}}} \right) [\text{EE2}]_t [\text{ClO}]_t \quad (13)$$

对比方程(3)和(13),可得:

$$k_{\text{app}} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_{\text{a}2}}} \left(\frac{k_1 + k_3 10^{-\text{pH}}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_{\text{a}1}}} + \frac{k_2}{1 + 10^{\text{pK}_{\text{a}1} - \text{pH}}} \right) \quad (14)$$

方程(14)中, pH 是唯一的变量, k_{app} 可看作 pH 的函数.

图3中的数据可以用方程(14)进行很好地拟合,表明EE2的氯化反应可以用上述的动力学模型

来描述. 通过拟合,也可以求得3个基元反应的速率常数 k_1 、 k_2 和 k_3 , 分别为 33.33 、 $4.90 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $4.31 \times 10^5 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. 这些值和4-甲基酚在同一水平但明显高于未被取代的苯酚,略微低于多羟基取代的苯酚^[24,25]. 表1所列为文献[24,26]中报道的一些苯酚和取代苯酚的氯化速率常数和本研究得到的数据.

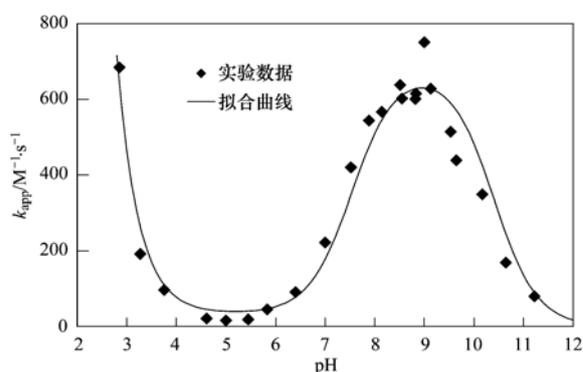


图3 EE2 氯化反应的表现二级速率常数随 pH 的变化

Fig. 3 pH-dependence of the apparent second-order rate constant of EE2

表1 苯酚和取代苯酚化合物氯化反应的速率常数

Table 1 Rate constants for the initial chlorination of phenol and substituted phenols

化合物	pK _a	$k_1 / \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_2 / \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$k_3 / \text{M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	文献
苯酚	9.99	0.36	2.19×10^4	2.49×10^2	[24]
4-甲基-苯酚	10.26	0.09	2.71×10^4	1.69×10^3	[24]
间苯二酚	9.43	<330	1.36×10^6	8.5×10^6	[26]
4-氯间苯二酚	80.9	<65	1.43×10^5	1.19×10^6	[26]
4,6-二氯间苯二酚	7.53	47	3.21×10^4	2.6×10^4	[26]
苔黑酚	9.35	1250	5.18×10^6	9.8×10^6	[26]
EE2	10.4	33.33	4.90×10^5	4.31×10^5	本研究

EE2 氯化的表现速率常数对 pH 的变化规律和苯酚及其他取代苯酚类似,这表明 EE2 分子中的酚环是和氯反应的活性位点. 其它酚类化合物的氯化反应类似, pH 是一个通过控制 EE2 和 HClO 的形态,从而决定整个反应速率的关键参数^[24,25]. 实验数据表明 EE2 酚盐阴离子比中性分子更活泼^[24,25], 其氯化反应的动力学常数比中性物质高出约4个数量级. EE2 的 pK_a 为 10.4,在中性和碱性条件下,虽然溶液中 EE2 酚盐浓度很低,但是它和氯的反应对整个 EE2 的转换作了主要的贡献. 通过计算可知,溶液 pH 7 时,仍有超过 85% 的 EE2 去除由 EE2 酚盐离子和 HClO 的反应贡献.

随着 pH 值升高,溶液中 HClO 的浓度降低,导致整体的反应速率下降,这和 EE2 反应活性随 pH 变化的趋势正好相反. 这样的此消彼长导致在 pH 约为 9 时,表现速率常数出现一个区域极大值,当

pH 高于这一点时,由于溶液中 HClO 浓度的急剧降低,整体反应速率下降;而 pH 低于这一点时,体系中酚盐形态 EE2 的浓度降低,中性 EE2 和氯的反应变得越来越占主导地位,然而由于其极低的反应动力学常数,导致整体反应速率降低. 在 pH < 5 时表现速率常数增加可以用反应式(6)解释,即 H⁺ 对 HClO 和中性 EE2 分子的反应有催化作用,这实际上可看作 H₂OCl 和 EE2 的反应. 其速率常数比相应的 HClO 速率常数高 4 个数量级,这可能与 H₂OCl⁺ 较高的亲电性有关^[24,26].

2.3 反应产物分析

本研究使用 HPLC/MS 来研究 EE2 氯化的主要产物. 由于缺乏标准样品,氯化产物通过相对分子质量(M_r)和特征的同位素比例来确定. 通过动力学数据的分析,EE2 分子上的酚环是氯化反应最主要的、甚至唯一可能的反应部位. 理论上讲,酚类

化合物的卤化是亲电取代反应, 氯优先进攻羟基对位和邻位^[29]. EE2 的相对分子质量为 296, 取代 1 ~ 3 个氯原子到一个 EE2 分子所得产物的相对分子质量分别为 330、364 和 398. 在质谱图上, 这些产物应该伴随有相应丰度的³⁷Cl 特征同位素^[30].

因为 MS 是在阴离子 ESI 模式下产生 $[M - 1]^-$ 离子, 我们分别从总离子 (TIC) 色谱中提取 m/z 429 和 331 的选择离子色谱 (EIC), 如图 4 (a) 所示,

结果发现, 分别在保留时间为 16.8 min 和 78.2 min 处出同时现两个色谱峰, 其峰面积比例约为 3:1, 对应的 MS 如图 5 (a)、5 (b) 所示, 这符合含有一个氯原子的特征同位素比例. 这个数据说明, EE2 氯化产生了两个一氯取代的 EE2 (ClEE2), 它们互为同分异构体. 如图 6 所示, EE2 分子中酚羟基对位被占, 只有两个不同的邻位可取代, 这样的结构特点和实验结果完全一致.

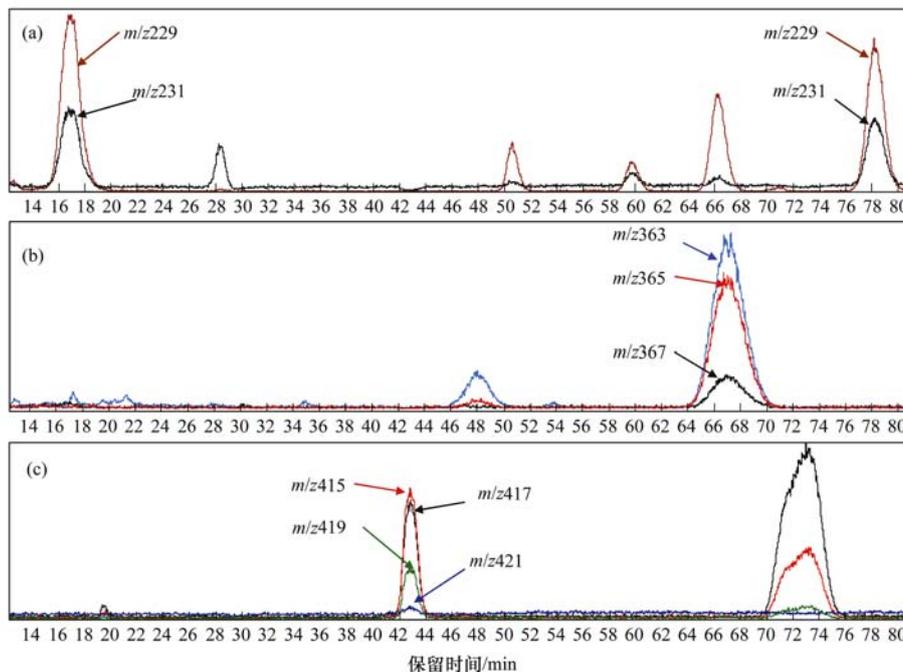


图 4 氯代 EE2 的萃取离子色谱

Fig. 4 Extracted ion chromatography of chlorinated EE2

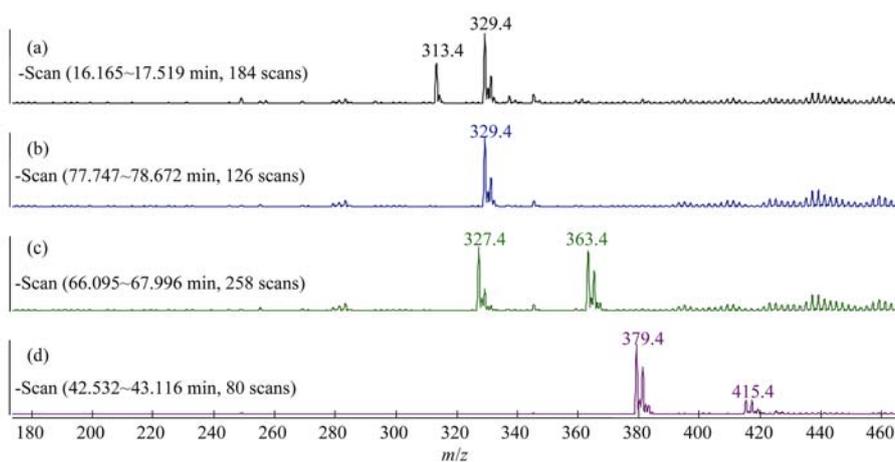


图 5 EE2 氯代产物质谱图 (ESI -)

Fig. 5 Mass spectra of possible chlorinated EE2 products (ESI -)

同样的, 笔者从 TIC 中提取 m/z 363、365 和 367, 结果如图 4 (b) 所示, 在保留时间为 66.8 min 处, 3 个色谱峰同时出现, 峰面积比约为 9:6:1, 相应

的质谱如图 5 (c) 所示, 这是二氯取代的 EE2 (Cl_2EE2). 只有一个 Cl_2EE2 被发现, 对应于羟基的两个邻位同时被氯取代.

然而,笔者并没有如预期发现三氯代 EE2 ($\text{Cl}_3\text{EE2}$, m/z 397),而在 42.8 min 发现了 m/z 415 的色谱峰[如图 4(d)]. m/z 415 还伴随 3 个特征同位素峰,分别为 m/z 417、419 和 421,丰度比例约为 27:27:9:1,符合含 3 个氯原子的特征.但从分子量来看,这个物质比三氯代 EE2 多 18,这是水解反应

的特征,因此认为这是 $\text{Cl}_3\text{EE2}$ 水解的产物.第三个氯原子的取代导致苯环结构的破坏,分子不稳定发生水解,反应过程如图 6 所示.但是氯化反应不可能终止在这一步,进一步氯化预计将导致氯仿或氯乙酸等氯化消毒副产物的生成(DBPs)^[23].具体的反应过程还有待于进一步研究.

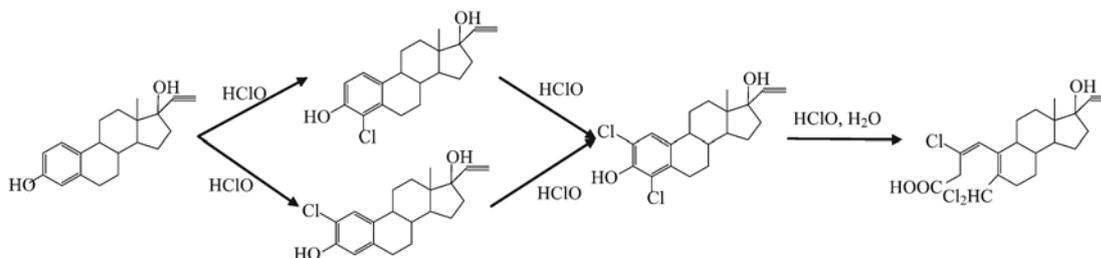


图 6 EE2 氯化的反应途径

Fig. 6 Hypothesized reaction pathway of EE2 during chlorination

3 结论

研究证明 EE2 的氯化是一个二级反应,EE2 氯化的表观速率常数随 pH 的变化规律证明 EE2 分子中的酚环是氯原子攻击的首选位置.总的来说,EE2 的转换是由 EE2 和 HClO 的不同物种之间的 3 个基元反应控制.去质子化的 EE2 阴离子明显比其中性共轭体更具活性. HPLC/MS 分析表明氯原子可以通过亲电取代反应接到 EE2 分子中的酚羟基的邻位,先后生成一氯和二氯代 EE2,第三个氯原子的取代导致苯环结构的破坏,分子不稳定发生水解.本研究的结果对全面了解 EE2 在饮用水氯化消毒过程中的反应规律,为评价 EE2 对人体的潜在暴露提供了依据.

参考文献:

- [1] Vajda A M, Barber L B, Gray J L, *et al.* Reproductive disruption in fish downstream from an estrogenic wastewater effluent[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42** (9): 3407-3414.
- [2] Snyder S A, Westerhoff P, Yoon Y, *et al.* Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: Implications for the water industry [J]. *Environmental Engineering Science*, 2003, **20**(5): 449-469.
- [3] Bradley P M, Barber L B, Chapelle F H, *et al.* Biodegradation of 17 β -estradiol, estrone and testosterone in stream sediments [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43** (6): 1902-1910.
- [4] Ying G G, Kookana R S, Ru Y J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment [J]. *Environment International*, 2002, **28**(6): 545-551.
- [5] Johnson A C, Belfroid A, Di Corcia A. Estimating steroid

oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, **256**(2-3): 163-173.

- [6] Pereira R O, Postigo C, De Alda M L, *et al.* Removal, of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products[J]. *Chemosphere*, 2010, **82**(6): 789-799.
- [7] Chang H, Wan Y, Wu S M, *et al.* Occurrence of androgens and progestogens in wastewater treatment plants and receiving river waters: Comparison to estrogens [J]. *Water Research*, 2011, **45** (2): 732-740.
- [8] Johnson A C, Sumpter J P. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(24): 4697-4703.
- [9] Andersen H, Siegrist H, Ternes T A, *et al.* Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37** (18): 4021-4026.
- [10] Andersen H R, Hansen M, Kjølholt J, *et al.* Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment [J]. *Chemosphere*, 2005, **61** (1): 139-146.
- [11] Layton A C, Gregory B W, Seward J R, *et al.* Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee USA [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**(18): 3925-3931.
- [12] Vader J S, Van Ginkel C G, Sperling F M G M, *et al.* Degradation of ethinyl estradiol by nitrifying activated sludge[J]. *Chemosphere*, 2000, **41** (8): 1239-1243.
- [13] Gaulke L S, Strand S E, Kalthorn T F, *et al.* Estrogen biodegradation kinetics and estrogenic activity reduction for two biological wastewater treatment methods [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(18): 7111-7116.
- [14] Gaulke L S, Strand S E, Kalthorn T F, *et al.* 17 α -ethinylestradiol transformation via abiotic nitration in the presence of ammonia oxidizing bacteria[J]. *Environmental Science and*

- Technology, 2008, **42**(20): 7622-7627.
- [15] Nasu M, Goto M, Kato H, *et al.* Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants[J]. Water Science and Technology, 2001, **43**(2): 101-108.
- [16] Baronti C, Curini R, D'Ascenzo G, *et al.* Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water[J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**(24): 5059-5066.
- [17] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, *et al.* Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(17): 6649-6663.
- [18] Ternes T A, Meisenheimer M, McDowell D, *et al.* Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment [J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36**(17): 3855-3863.
- [19] Lee B C, Kamata M, Akatsuka Y, *et al.* Effects of chlorine on the decrease of estrogenic chemicals[J]. Water Research, 2004, **38**(3): 733-739.
- [20] Moriyama K, Matsufuji H, Chino M, *et al.* Identification and behavior of reaction products formed by chlorination of ethynylestradiol[J]. Chemosphere, 2004, **55**(6): 839-847.
- [21] Hu J Y, Cheng S J, Aizawa T, *et al.* Products of aqueous chlorination of 17 beta-estradiol and their estrogenic activities [J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**(24): 5665-5670.
- [22] Lu J H, Korshin G V. A spectroscopic study of the bromination of the endocrine disruptor ethynylestradiol [J]. Chemosphere, 2008, **72**(3): 504-508.
- [23] Lu J H, Benjamin M M, Korshin G V, *et al.* Reactions of the flavonoid hesperetin with chlorine: A spectroscopic study of the reaction pathways[J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(17): 4603-4611.
- [24] Gallard H, Von Gunten U. Chlorination of phenols: Kinetics and formation of chloroform [J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36**(5): 884-890.
- [25] Gallard H, Leclercq A, Croué J P. Chlorination of bisphenol A: kinetics and by-products formation[J]. Chemosphere, 2004, **56**(5): 465-473.
- [26] Rebenne L M, Gonzalez A C, Olson T M. Aqueous chlorination kinetics and mechanism of substituted dihydroxybenzenes [J]. Environmental Science and Technology, 1996, **30**(7): 2235-2242.
- [27] Yamamoto H, Liljestrand H M, Shimizu Y, *et al.* Effects of physical-chemical characteristics on the sorption of selected endocrine disruptors by dissolved organic matter surrogates[J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**(12): 2646-2657.
- [28] Benjamin M. Water Chemistry[M]. McGraw Hill. 2002.
- [29] McMurry J. Organic Chemistry [M]. Monterey: Brooks Cole, 2000.
- [30] McLafferty F W, Tureček F. Interpretation of mass spectra[M]. Sausalito, Calif: University Science Books, 1993.

CONTENTS

Concentrations and Ozone Formation Potentials of BTEX During 2008-2010 in Urban Beijing, China	CAO Han-yu, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2065)
Aging and Mixing State of Particulate Matter During Aerosol Pollution Episode in Autumn Shanghai Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	MU Ying-ying, LOU Sheng-rong, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (2071)
Chemical Characteristics and Source Assessment of Rainwater at Shenyang	ZHANG Lin-jing, ZHANG Xiu-ying, JIANG Hong, <i>et al.</i> (2081)
Variation of Atmospheric Pollutants in Qinhuangdao City	LIU Lu-ning, SHEN Yu-xuan, XIN Jin-yuan, <i>et al.</i> (2089)
NH ₃ , N ₂ O, CH ₄ and CO ₂ Emissions from Growing Process of Caged Broilers	ZHOU Zhong-kai, ZHU Zhi-ping, DONG Hong-min, <i>et al.</i> (2098)
Synergetic Effects of Silicon Carbide and Molecular Sieve Loaded Catalyst on Microwave Assisted Catalytic Oxidation of Toluene	WANG Xiao-hui, BO Long-li, LIU Hai-nan, <i>et al.</i> (2107)
Removal of Mixed Waste Gases by the Biotrickling Filter	ZHANG Ding-feng, FANG Jun-yi, YE Jie-xu, <i>et al.</i> (2116)
Decomposition of Carbon Disulfide by Pulse Corona Under Oxidizing and Reducing Atmosphere	JIN Sheng, HUANG Li-wei, LI Guo-ping (2121)
Effects of Simulated Elevation of Atmospheric CO ₂ Concentration on the Physiological Features of Spring Phytoplankton in Taihu Lake	ZHAO Xu-hui, TANG Long-sheng, SHI Xiao-li, <i>et al.</i> (2126)
A New Method for Estimation the Lake Quality Reference Condition	HUA Zu-lin, WANG Liang (2134)
Parameter Sensitivity Analysis of Runoff Simulation and Model Adaptability Research Based on HSPF	LI Yan, LI Zhao-fu, XI Qing (2139)
Study on Water Quality Monitoring Scheme Based on Non-Point Source Pollution	WU Xi-jun, LI Huai-en, LI Jia-ke, <i>et al.</i> (2146)
Characteristics of Nutrient Loss by Runoff in Sloping Arable Land of Yellow-brown Under Different Rainfall Intensities	CHEN Ling, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (2151)
Distribution of Dissolved Inorganic Nutrients and Dissolved Oxygen in the High Frequency Area of Harmful Algal Blooms in the East China Sea in Spring	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, CHEN Peng, <i>et al.</i> (2159)
Temporal-Spatial Distribution of Algal Cells During Drought Period in Daning River of Three Gorges	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, WANG Kun, <i>et al.</i> (2166)
Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen Components in the Lake Sediment to Algae	FENG Wei-ying, ZHANG Sheng, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2176)
Influence of Decomposition of <i>Cladophora</i> sp. on Phosphorus Concentrations and Forms in the Overlying Water	HOU Jin-zhi, WEI Quan, CAO Li, <i>et al.</i> (2184)
Phosphorus Exchange Between Suspended Solids Sediments Overlying Water Under Repeated Disturbance	LI Da-peng, WANG Jing, HUANG Yong (2191)
Distribution Characteristics of PBDEs in Surface Sediment from the Three Gorges Reservoir of Yangtze River	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2198)
Study on UV and H ₂ O ₂ Combined Inactivation of <i>E. coli</i> in Drinking Water	ZHANG Yi-qing, ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji (2205)
Kinetics and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate Degradation in Aqueous Solution by Ozonation	YU Li, ZHANG Pei-long, HOU Jia-cai, <i>et al.</i> (2210)
Effects of Nitrate Ion on Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	MAO Wen, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2218)
Chlorination of Ethynyl Estradiol: A Kinetic and Mechanistic Study	WANG Bin-nan, LIU Guo-qiang, KONG De-yang, <i>et al.</i> (2225)
Metal Ions Restrain the Elimination of 4- <i>tert</i> -Octylphenol by δ -MnO ₂	LI Fei-li, MOU Hua-qian (2232)
Removal of Bisphenol A in Aqueous Solutions by Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers	LIU Jian-ming, LI Hong-hong, XIONG Zhen-hu (2240)
Research on Removal of Tetrabromobisphenol A from Synthetic Wastewater by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Organobentonite	YAN Meng-yue, PANG Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (2249)
Measurement of Dissolved Organic Nitrogen with Nanofiltration Pretreatment and Its Distribution Characteristics in Landscape Water	YU Hong-lei, HUO Shou-liang, YANG Zhou-sheng, <i>et al.</i> (2256)
Preparation of a Novel Modified Hydrogel and Study of Its Adsorption Performance	WU Ning-mei, LI Zheng-kui (2263)
Photocatalytic Reductive Degradation of Direct Red 4BE by Posphotungstic Acid	WEI Hong, LI Ke-bin, LI Juan, <i>et al.</i> (2271)
Wastewater Treatment Using a Microbubble Aerated Biofilm Reactor	ZHANG Lei, LIU Ping, MA Jin, <i>et al.</i> (2277)
Research on Fenton Treatment of the Biochemical Processes Effluent of Bamboo Industry Wastewater	GUO Qing-wen, ZHANG Min, WANG Wei, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Fe ²⁺ on Fermentation Hydrogen Production in an UASB	LI Yong-feng, WANG Yi-xuan, CHENG Guo-ling, <i>et al.</i> (2290)
Influence of Substrate Concentration on PHA Production Using Fermented Sugar Cane as Substrate	CHEN Zhi-qiang, DENG Yi, HUANG Long, <i>et al.</i> (2295)
Study on Rapid Start-up of a Nitrifying Process Using Aerobic Granular Sludge as Seed Sludge	LIU Wen-ru, SHEN Yao-liang, DING Ling-ling, <i>et al.</i> (2302)
Influencing Factors of High-Concentration Lead Removal Using the Phosphorus-Accumulating Sludge	YANG Min, LU Long, FENG Yong, <i>et al.</i> (2309)
Preliminary Study on Characteristics of Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Granular Sludge Systems	LI Zhi-hua, FAN Chang-qing, WANG Xiao-chang (2314)
Ecological Risk Assessment of Bisphenol A in Chinese Freshwaters	WANG Hao, FENG Cheng-lian, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (2319)
Species Sensitivity Evaluation of <i>Pseudorasbora parva</i>	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (2329)
Comparison of Aquatic Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) for Pentachlorophenol Derived from Different Assessment Approaches	LEI Bing-li, WEN Yu, WANG Yi-pei, <i>et al.</i> (2335)
Study on Hair Hg and Pb Content Distribution of Traffic Polices, Guilin	QIAN Jian-ping, ZHANG Li, LI Cheng-chao, <i>et al.</i> (2344)
Changes in Phototaxical Index of <i>Daphnia carinata</i> Under Electric Field of Direct Current in Response to Cr ⁶⁺ and Hg ²⁺	WANG Fei-xiang, YUAN Ling, HUANG Jian-guo (2350)
Effect of UV-B Radiation on the Chemical Composition and Subsequent Decomposition of <i>Cyclobalanopsis glauca</i> Leaf Litter	SONG Xin-zhang, BU Tao, ZHANG Shui-kui, <i>et al.</i> (2355)
Leaf Micro-morphology and Features in Adsorbing Air Suspended Particulate Matter and Accumulating Heavy Metals in Seven Tress Species	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, <i>et al.</i> (2361)
Effect of Dissolved Oxygen on Microbial Community in Simultaneous Removal of Carbon, Nitrogen and Sulfur Process	YU Hao, CHEN Chuan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (2368)
Microbial Activity and Community Structure Analysis Under the Different Land Use Patterns in Farmland Soils: Based on the Methods PLFA and MicroResp TM	CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (2375)
Effects of Drying-rewetting Alternation on Nitrogen Dynamics in a Typical Coastal Wetland: A Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (2383)
Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, NING Zeng-ping, <i>et al.</i> (2390)
Total Contents of Heavy Metals and Their Chemical Fractionation in Agricultural Soils at Different Locations of Beijing City	CHEN Zhi-fan, ZHAO Ye, GUO Ting-zhong, <i>et al.</i> (2399)
Influence of Season Change on the Level of Heavy Metals in Outdoor Settled Dusts in Different Functional Areas of Guiyang City	LI Xiao-yan (2407)
Characteristics of Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls Contamination in Soils of Gudao Region in Dongying	WANG Deng-ge, CUI Zhao-jie, FU Xiao-wen, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Organic Matter Leaching in Forest Soil	DUAN Lei, MA Xiao-xiao, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2422)
<i>Ex-situ</i> Remediation of PAHs Contaminated Site by Successive Methyl- β -Cyclodextrin Enhanced Soil Washing	SUN Ming-ming, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2428)
Effects of <i>Bacillus mucilaginosus</i> on the Cd Content of Rhizosphere Soil and Enzymes in Soil of <i>Brassica juncea</i>	YANG Rong, LI Bo-wen, LIU Wei (2436)
Concentrations of Antibiotics in Vegetables from Manure-mended Farm	WU Xiao-lian, XIANG Lei, MO Ce-hui, <i>et al.</i> (2442)
Characteristics of Organic Nitrogen Mineralization in Organic Waste Compost-Amended Soil	ZHANG Xu, XI Bei-dou, ZHANG Yue, <i>et al.</i> (2448)
Characteristics and Influence Factors of the Energy Consumption and Pollutant Discharge of Municipal Solid Waste Transfer Stations in Beijing	WANG Zhao, LI Zhen-shan, FENG Ya-bin, <i>et al.</i> (2456)
Influence of Ammonia on Leaching Behaviors of Incineration Fly Ash and Its Geochemical Modeling	GUAN Zhen-zhen, CHEN De-zhen, Thomas Astrup (2464)
Pretreatment Technology for Fly Ash from MSWI and the Corresponding Study of Chloride Behavior	ZHU Fen-fen, Takaoka Masaki, Oshita Kazuyuki, <i>et al.</i> (2473)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Mesoporous Activated Carbon with Acidic Groups	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (2479)
Preliminary Assessment of the Potential of Biochar Technology in Mitigating the Greenhouse Effect in China	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (2486)
Research of Potassium Flow and Circulation Based on Substance Flow Analysis	BAI Hua, ZENG Si-yu, DONG Xin, <i>et al.</i> (2493)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年6月15日 34卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 6 Jun. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 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