

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第5期

Vol.36 No.5

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

深圳大气颗粒物中卤代多环芳烃污染研究	孙建林, 常文静, 陈正侠, 曾辉 (1513)
北京市典型餐饮企业 VOCs 排放特征研究	崔彤, 程婧晨, 何万清, 任培芳, 聂磊, 徐东耀, 潘涛 (1523)
2006~2010年珠三角地区 SO ₂ 特征分析	李菲, 谭浩波, 邓雪娇, 邓涛, 徐婉筠, 冉靛, 赵春生 (1530)
环境空气 PM _{2.5} 连续监测系统手工采样比对测试	王强, 钟琪, 迟颖, 张杨, 杨凯 (1538)
燃煤电厂可凝结颗粒物的测试与排放	裴冰 (1544)
南海水域不同深度非光合微生物的固碳潜能及其对不同电子供体的响应	方峰, 王磊, 席雪飞, 胡佳俊, 付小花, 陆兵, 徐殿胜 (1550)
基于 GOCI 影像和水体光学分类的内陆湖泊叶绿素 a 浓度遥感估算	冯驰, 金琦, 王艳楠, 赵丽娜, 吕恒, 李云梅 (1557)
贵州清水江流域丰水期水化学特征及离子来源分析	吕婕梅, 安艳玲, 吴起鑫, 罗进, 蒋浩 (1565)
东莞石马河流域水化学特征时空差异及来源辨析	高磊, 陈建耀, 王江, 柯志庭, 朱爱萍, 许凯 (1573)
河南鸡冠洞洞穴水对极端气候的响应及其控制因素研究	刘肖, 杨琰, 彭涛, 赵景耀, 任小凤, 张银环, 聂旭东, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (1582)
石漠化治理对岩溶地下水水化学和溶解无机碳稳定同位素的影响	肖时珍, 熊康宁, 蓝家程, 张晖, 杨龙 (1590)
旱季不同土地利用类型下岩溶碳汇效应差异	赵瑞一, 梁作兵, 王尊波, 于正良, 江泽利 (1598)
有机氯农药在岩溶区上覆土壤中的垂直迁移特征及对地下水的影响	孙玉川, 王永启, 梁作兵, 袁道先 (1605)
山东南四湖沉积物中汞的污染现状及迁移研究	曹霏霏, 杨丽原, 庞绪贵, 王炳华, 王云倩 (1615)
摇蚊幼虫扰动下沉积物微环境和微界面对物理扰动强度的响应	史晓丹, 李勇, 李大鹏, 王忍, 邓猛, 黄勇 (1622)
南方红壤区氮湿沉降特征及其对流域氮输出的影响	郝卓, 高扬, 张进忠, 徐亚娟, 于贵瑞 (1630)
不同紫色母岩对景观水体氮磷及有机物去除的影响	黄雪娇, 刘晓晨, 李振轮, 石纹豪, 杨珊 (1639)
荔枝落叶对铜绿微囊藻生长和光合作用的影响	汪小雄, 姜成春, 李锦卫, 汪晓军 (1648)
黄连根茎浸提物对绿藻的毒理作用	陈亚楠, 袁玲 (1655)
饮用水中消毒副产物 1,1-二氯丙酮的形成机制	丁春生, 孟壮, 徐洋洋, 缪佳 (1662)
水中利谷隆氯化降解动力学和消毒副产物生成特性	凌晓, 胡晨燕, 程明, 谷建 (1668)
化学消毒的中和剂对水中内毒素活性检测的影响	张灿, 刘文君, 史云, 安代志, 白森, 徐稳 (1674)
牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性	马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 钟金魁, 李安邦 (1678)
丁二酸改性茶油树木屑吸附铅的研究	张晓峰, 陈迪云, 彭燕, 刘永胜, 熊雪莹 (1686)
SPG 膜表面润湿性对膜污染和化学耐受性的影响	张静, 肖太民, 张晶, 曹丽亚, 杜亚威, 刘春, 张磊 (1694)
TiO ₂ 诱导下左旋氧氟沙星的可见光降解及其机制	郭宏生, 刘亚楠, 乔琪, 魏红, 董呈幸, 薛洁, 李克斌 (1700)
新型高分子絮凝剂对废水中 Cr(VI) 的捕集性能	王刚, 杜凤龄, 常青, 徐敏 (1707)
基于 OUR-HPR 测量在线估计活性污泥合成 PHA 量	曾善文, 王泽宇, 高敬, 刘东, 张代钧, 卢培利 (1713)
分离高浓度污泥产酸发酵液的自生动态膜形成机制	黄帅, 刘宏波, 殷波, 马惠君, 符波, 刘和, 白洁 (1720)
通风强度对市政污泥生物干化中试效果的影响	张喻, 韩融, 陆文静, 王洪涛, 明中远, 王强, 夏伟 (1727)
生物可降解螯合剂谷氨酸 N,N-二乙酸四钠对污泥中重金属萃取效率的研究	吴青, 崔延瑞, 汤晓晓, 杨慧娟, 孙剑辉 (1733)
百乐克 (BIOLAK) 活性污泥宏基因组的生物多样性及功能分析	田美, 刘汉湖, 申欣, 赵方庆, 陈帅, 姚永佳 (1739)
异养硝化-好氧反硝化菌 YL 的脱氮特性	梁贤, 任勇翔, 杨垒, 赵思琪, 夏志红 (1749)
菌株 <i>Arthrobacter</i> sp. CN2 降解对硝基苯酚的特性与动力学	任磊, 史延华, 贾阳, 姚雪松, Ruth Nahurira, 弥春霞, 闫艳春 (1757)
短短芽孢杆菌及其芽孢对苣的降解	刘芷辰, 叶锦韶, 彭辉, 刘则华, 邓庭进, 尹华, 廖丽萍 (1763)
垃圾填埋场抗生素抗性基因初探	李蕾, 徐晶, 赵由才, 宋立岩 (1769)
不同构型人工湿地基质中土著菌的耐药性及整合子丰度调查	麦晓蓓, 陶然, 杨扬, 张敏, 林剑华, 满滢 (1776)
硝酸盐和甲烷对覆土中苯系物厌氧氧化的影响	柳蓉, 龙焰, 王立立, 何婷, 叶锦韶 (1785)
山西高原落叶松人工林土壤呼吸的空间异质性	严俊霞, 李洪建, 李君剑, 武江星 (1793)
施氮对黄土旱塬区春玉米土壤呼吸和温度敏感性的影响	姜继韶, 郭胜利, 王蕊, 刘庆芳, 王志齐, 张彦军, 李娜娜, 李如剑, 吴得峰, 孙棋棋 (1802)
宣威街道尘中重金属的分布特征及其健康风险评估	张文超, 吕森林, 刘丁戎, 刘品威, 米持真一, 王效举, 王青耀 (1810)
宝鸡市街道尘埃磁学特征空间分布及环境意义	张俊辉, 王瑾, 张健, 房妮, 夏敦胜 (1818)
长期施肥下浙江稻田不同颗粒组分有机碳的稳定特征	毛霞丽, 陆扣萍, 孙涛, 张小凯, 何丽芝, 王海龙 (1827)
矿区植被恢复方式对土壤微生物和酶活性的影响	李君剑, 刘峰, 周小梅 (1836)
三江平原典型湿地类型土壤微生物特征与土壤养分的研究	肖烨, 黄志刚, 武海涛, 吕宪国 (1842)
钠盐类型对表面活性剂清洗煤油污染土壤的强化效应	黄昭露, 陈泉源, 周娟, 谢墨函 (1849)
石油污染土壤的生物修复技术及微生物生态效应	杨茜, 吴蔓莉, 聂麦茜, 王婷婷, 张明辉 (1856)
可生物降解螯合剂 GLDA 诱导东南景天修复重金属污染土壤的研究	卫泽斌, 陈晓红, 吴启堂, 谭蒙 (1864)
绿洲土 Pb-Zn 复合胁迫下重金属形态特征和生物有效性	金诚, 赵转军, 南忠仁, 王胜利, 武文飞, 王厚成 (1870)
硫素对水稻根系铁锰胶膜形成及吸收的影响	王丹, 李鑫, 王代长, 饶伟, 杜光辉, 杨军, 化党领 (1877)
臭氧对几种楠木气体交换参数的影响	李苗苗 (1888)
某货车侧翻水污染事件的环境损害评估方法探索	蔡锋, 赵士波, 陈刚才, 鲜思淑, 杨清玲, 周贤杰, 余海 (1902)
《环境科学》征订启事 (1543) 《环境科学》征稿简则 (1756) 信息 (1667, 1726, 1809, 1848)	

水中利谷隆氯化降解动力学和消毒副产物生成特性

凌晓, 胡晨燕*, 程明, 谷建

(上海电力学院环境与化学工程学院, 上海 200090)

摘要: 采用常用消毒剂次氯酸钠对含氮除草剂利谷隆开展了氯化降解实验研究, 系统考察了加氯量、pH 值、加 Br⁻ 量以及温度对降解效果的影响, 分析了氯化反应过程中消毒副产物生成特性。结果表明, 次氯酸钠对利谷隆的氧化降解过程符合二级反应动力学; pH 值对该降解反应影响较大, 当 pH 值为 7 时反应速率最快, 其中 HOCl、OCl⁻ 与利谷隆的基元反应速率常数分别为 $4.84 \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $3.80 \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ 。在添加溴离子时, 反应速率随着溴离子的加入逐渐减小。改变温度时, 反应速率随着温度的增加而逐渐增大。利谷隆在氯化降解过程中可产生三氯甲烷、二氯乙腈、三氯硝基甲烷、卤代丙酮等多类型消毒副产物。在不同 pH 值和添加溴离子条件下, 消毒副产物种类与浓度会出现显著差异。

关键词: 利谷隆; 氯化; 动力学模型; pH 值; 溴离子; 温度; 消毒副产物

中图分类号: X131.2; X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)05-1668-06 DOI: 10.13227/j.hjkk.2015.05.021

Degradation Kinetics and Formation of Disinfection By-products During Linuron Chlorination in Drinking Water

LING Xiao, HU Chen-yan*, CHENG Ming, GU Jian

(College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: Chlorination degradation of linuron was studied using the common disinfectant sodium hypochlorite, the effects of chlorine dosage, pH value, bromine ion concentration and temperature were systematically investigated, and the formation characteristics of disinfection by-products (DBPs) during the chlorination reaction was analyzed. The results showed that the chlorination degradation kinetics of linuron by sodium hypochlorite could be well described by the second-order kinetic model. Moreover, pH values had a great impact on the degradation reaction, and the rate constant reached the maximum level at pH 7, and the base elementary reaction rate constants of HOCl and OCl⁻ with linuron were $4.84 \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ and $3.80 \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$, respectively. The reaction rate decreased with the addition of bromide ion and increased with increasing temperature. Furthermore, many kinds of disinfection by-products were produced during the chlorination degradation of linuron, including CF, DCAN, TCNM and halogen acetone. Under conditions of different solution pH and different bromide ion concentrations, there would be significant difference in the types and concentrations of disinfection by-products.

Key words: linuron; chlorination; kinetic model; pH value; bromine ion; temperature; disinfection by-products

取代脲类除草剂具有毒性低、稳定性强、广谱性等特点, 常应用于一年生和多年生禾本科杂草及阔叶杂草的防治, 是目前世界上应用最为广泛的除草剂类型之一。然而, 由于该类型除草剂及其代谢产物存在一定的毒性和致癌性^[1~3], 故其残留会对生态环境构成潜在威胁。欧盟、美国等国家和地区将部分取代脲除草剂列为优先控制污染物类型之一。利谷隆[1-甲氧基-1-甲基-3-(3,4-二氯苯基)脲]是最为常见的取代脲类含氮除草剂之一。利谷隆分子结构稳定、沸点高(180~190℃)、不挥发、在水中溶解度为 $75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。利谷隆主要被用于芹菜、胡萝卜、马铃薯、葱等菜田一年生禾本科杂草防治, 由于其难于在自然条件下通过生物和光进行降解, 因此在地表水和水源水中均广泛被检出。例如, 在加拿大安大略省地表水中曾监测到利谷隆的浓度为 $12 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[4]; 美国密苏里州水源中利谷隆检出浓度达

到 $1.9 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5]。鉴于这些取代脲除草剂对饮用水水质安全构成潜在的威胁, 因此迫切需要探索研究其在净水工艺中的转变规律和高效的去除方法。

由于氯气或次氯酸钠等溶解于水中可产生强氧化性的次氯酸(HOCl), 有效杀灭致病微生物、除藻、氧化铁锰等, 因此氯化过程被广泛应用于水厂的预处理和滤后水的消毒。同时次氯酸具有较高的氧化电位, 也常用作控制有毒有害有机污染物的重要手段之一^[6,7]。然而, 氯化过程中也可产生各类三致性消毒副产物, 例如: 三卤甲烷(THMs), 卤乙酸(HAAs), 以及毒性更大的含氮消毒副产物等^[8~10], 因此其安全性一直得到了较多的关注。目前已有研

收稿日期: 2014-10-31; 修订日期: 2014-12-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(41301536)

作者简介: 凌晓(1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为含氮除草剂氯化, E-mail: lingxiaosir@163.com

* 通讯联系人, E-mail: huchenyan@126.com

研究表明,含氮有机物经过氯化反应后会产生三氯甲烷、三氯丙酮、三氯硝基甲烷等具有潜在致癌风险的消毒副产物,对饮用水水质构成潜在威胁^[11,12]。为此,应用氯化过程去除有机物的可行性需进行综合评估。本实验开展了利谷隆的氯化实验研究,考察不同因素对降解效果的影响,建立氯化反应动力学模型,并探究了消毒副产物生成特性,以期为净水工艺中氯化降解去除利谷隆的应用提供一定的数据支持。

1 材料与方法

1.1 试剂

实验所用利谷隆为色谱纯(购自 Sigma-Aldrich, 纯度 99%),其储备溶液浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 消毒副产物标准样品为 EPA551A/551B 卤代挥发性有机物混标(购自 Sigma-Aldrich), NaOCl 溶液购自国药集团化学试剂有限公司,有效氯浓度由 DPD 法测定^[13],为 $0.26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 其它分析纯试剂(NaOH、 H_2SO_4 、NaBr、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 NH_4Cl 、磷酸盐等)购自国药集团化学试剂有限公司。实验所用溶液均采用超纯水配置。

1.2 实验方法

利谷隆氯化实验在室温条件下(25 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 进行(反应容器为 200 mL 棕色磨口瓶)。配置 100 mL 利谷隆溶液($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),应用磷酸盐缓冲体系($10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),并采用 NaOH 或 H_2SO_4 控制反应液 pH 值为中性。在反应开始前,在反应器中加入计算好体积的 NaClO 溶液,立刻混合并计时。在不同时刻,使用移液枪进行取样(1 mL),并迅速用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 淬灭余氯后保存于 4°C 恒温箱中,待批次实验结束后尽快采用 HPLC 测定利谷隆浓度。

利谷隆氯化降解产物实验同样在室温条件下(25 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 进行(反应容器为 45 mL 棕色玻璃旋盖瓶)。配置利谷隆初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($80.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),磷酸盐缓冲溶液浓度同样为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,加氯量按 $m(\text{Cl}_2)/C = 10$ 进行投加。在设定时刻取样时,淬灭剂采用 NH_4Cl 代替 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,以避免 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与生成的含氮消毒副产物反应,紧接着采用液液萃取法对消毒副产物进行萃取,最后用 GC 对挥发性消毒副产物进行分离与检测。

1.3 分析方法

利谷隆浓度采用高效液相色谱仪[美国安捷伦 1200 系列 HPLC; 配备自动进样器, X Terra 型 C18 色谱柱($250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$, USA)]检测,其中

色谱条件为:流量 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 流动相体积配比为 甲醇/水 = 70/30; 检测波长 250 nm ; 分析时间 10 min。

利谷隆降解的挥发性产物采用气相色谱仪[日本岛津 GC-2010 Plus; 配有 ECD 检测器, RTX-5 型熔融石英毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, $0.25 \mu\text{m}$)]进行分离与检测,测定方法采用修改后的 EPA551.1^[14]方法:进样口温度 200°C ,分流进样,分流比 30,总流量 $32.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱流量 $0.94 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 升温程序为 37°C 保持 10 min,然后以 $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 50°C ,保持 5 min,再以 $30^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 260°C ,保持 10 min; 检测器温度 290°C ,尾吹气流量 $5.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 利谷隆降解动力学及氯化降解影响因素

2.1.1 反应级数的确定

实验采用超纯水配制的 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($4.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的利谷隆溶液,在 $\text{pH} = 7$, 温度 (25 ± 1) $^{\circ}\text{C}$, 投加不同浓度 HOCl ($[\text{HOCl}]_t$ 为有效氯浓度)的情况下,研究了利谷隆的去除率随不同加氯量 ($40.0 \sim 200.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的变化^[15],在各加氯量实验下 $\ln([\text{Linuron}]_0/[\text{Linuron}]_t)$ 对反应时间 t 作图,结果如图 1 所示。

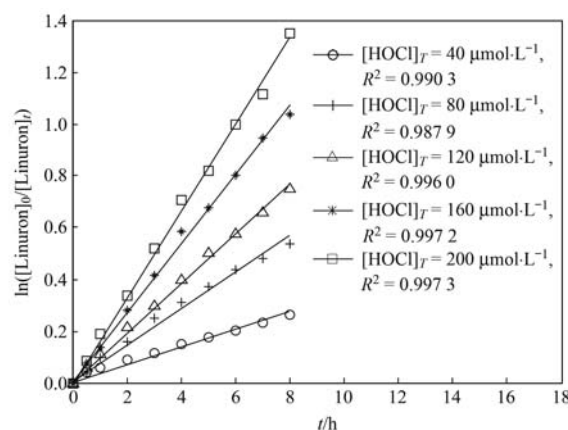


图 1 不同加氯量条件下的利谷隆拟一级动力学模型

Fig. 1 Pseudo-first-order kinetic model for Linuron chlorination with different chlorine doses

从图 1 可以看出,不同加氯量条件下数据的线性相关系数均在 0.98 以上,因此可以认为 $\ln([\text{Linuron}]_0/[\text{Linuron}]_t)$ 与时间成良好的线性关系,这同时说明利谷隆氯化降解属于拟一级反应,为此利谷隆氯化降解速率变化可以用式(1)进行表达,其中图 1 中各条直线斜率即为对应加氯量条件

下拟一级反应速率常数 (k_{obs}).

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{Linuron}]_T}{dt} &= k_{\text{obs}}[\text{Linuron}]_T \\ &= k_{\text{app}}[\text{HOCl}]_T[\text{Linuron}]_T \end{aligned} \quad (1)$$

将不同加氯条件下求算获得的 k_{obs} 与加氯量进行线性拟合,其结果如图 2 所示.

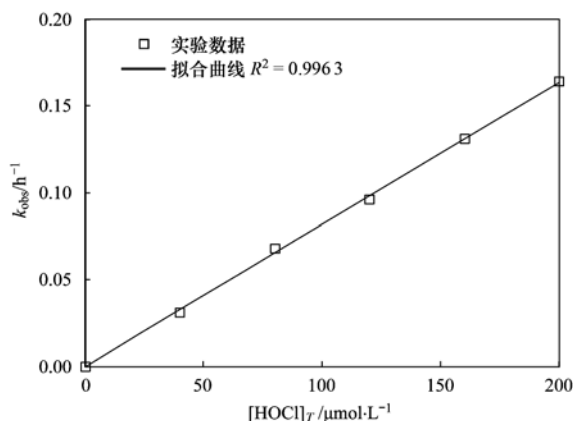


图 2 反应速率随加氯量变化关系

Fig. 2 Relationship between k_{obs} and $[\text{HOCl}]_T$

从图 2 可以清楚地看出, k_{obs} 与加氯量线性相关系数 (R^2) 达到 0.9963, 因此 k_{obs} 与加氯量也成正的线性相关. 为此, 利谷隆氯化降解过程符合二级反应模型, 可以将利谷隆氯化降解速率方程进一步进行转变如式(1)所示, 其中 k_{app} 为表观二级反应速率常数.

2.1.2 不同 pH 值对反应的影响

在 $[\text{Linuron}]_0 = 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($4.0 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), $[\text{HOCl}]_T = 120.0 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度 (25 ± 1) °C 的条件下, 实验研究了 pH 值为 4.5 ~ 9 的范围内利谷隆的氯化反应, $\lg(k_{\text{app}})$ 随着 pH 值的变化见图 3.

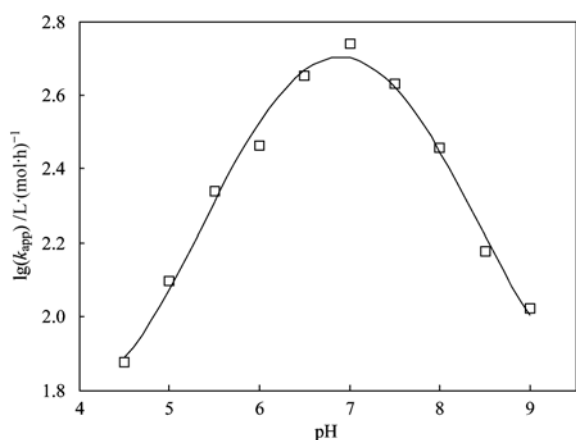
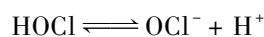


图 3 不同 pH 值下利谷隆氯化反应的 $\lg(k_{\text{app}})$ 与 pH 值的关系

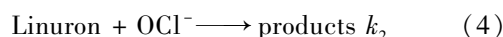
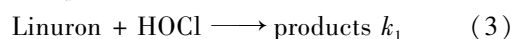
Fig. 3 Relationship between $\lg(k_{\text{app}})$ and pH value for Linuron chlorination

由图 3 可以看出, 反应速率随着 pH 值的增加呈先增加后减小趋势. 当溶液的 pH 值处于中性范围时, 溶液反应速率最快, pH = 7 时, $\lg(k_{\text{app}})$ 达到最大值; 而溶液由中性趋向酸性或碱性时, 反应速率则逐渐减小. 这与 Acero 等^[16] 对敌草隆和异丙隆的研究结果趋势相同, 并也适用其关于 pH 值对敌草隆和异丙隆的氯化反应影响的研究结论: 在不同 pH 值时, 溶液中的氯有可能“攻击”除草剂分子的不同部位, 产生氧化或取代消毒副产物, 由于这种“攻击”有难有易, 而恰恰在中性环境中, 攻击后产生取代消毒副产物的这一反应特别容易发生, 从而导致其在中性环境中降解速率最快.

图 3 中 HOCl 并未比 OCl^- 表现出较强的氧化性, 又由于利谷隆属于非电离性物质, 所以溶液中主要有以下反应:



$$K_a = 2.88 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2)$$



因此利谷隆氯化速率表达式为:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{Linuron}]_T}{dt} &= k_1[\text{Linuron}][\text{HOCl}] + \\ & k_2[\text{Linuron}][\text{OCl}^-] \end{aligned} \quad (5)$$

通过用 $[\text{HOCl}]_T$ 替代 $[\text{HOCl}]$ 和 $[\text{OCl}^-]$, 以及 $[\text{Linuron}] = [\text{Linuron}]_T$, 表达式变为:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{Linuron}]_T}{dt} &= \frac{k_1[\text{H}]^+ + k_2K_a}{K_a + [\text{H}]^+} \cdot \\ & [\text{Linuron}]_T[\text{HOCl}]_T \end{aligned} \quad (6)$$

所以, 表观二级反应速率常数:

$$k_{\text{app}} = \frac{k_1[\text{H}]^+ + k_2K_a}{K_a + [\text{H}]^+} \quad (7)$$

通过方程式(7), 由实验数据所得的 k_{app} 做非线性最小二乘回归分析, 得到 k_1 和 k_2 的值分别为 $4.84 \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $3.80 \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$.

2.1.3 溴离子对反应的影响

在 $[\text{Linuron}]_0 = 4.0 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $[\text{HOCl}]_T = 120.0 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 7, 温度 (25 ± 1) °C 的条件下, 实验研究了控制 $[\text{Br}_2]/[\text{Cl}_2]$ 值分别为 0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 时, 利谷隆的氯化降解情况, $\ln[\text{Linuron}]_0/[\text{Linuron}]_t$ 随着时间的变化见图 4.

从图 4 中可以看出, 氯化过程中加入溴离子后, 利谷隆降解实验数据与拟一级动力学模型拟合结果较好, $\ln[\text{Linuron}]_0/[\text{Linuron}]_t$ 对反应时间具有较

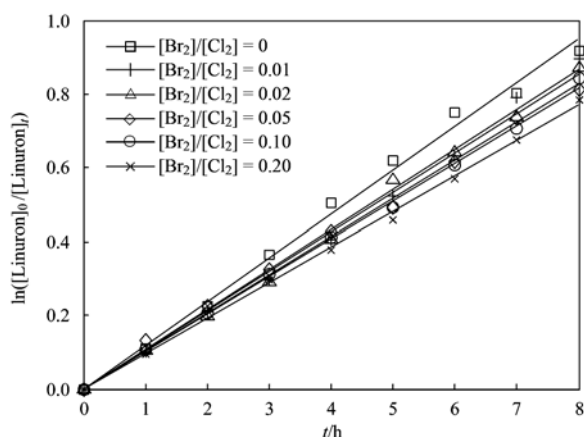
图4 不同 $[\text{Br}_2]/[\text{Cl}_2]$ 值下利谷隆降解拟一级模型曲线

Fig. 4 Pseudo-first-order kinetic plot of Linuron chlorination with different $[\text{Br}_2]/[\text{Cl}_2]$ ratios

好的线性 ($R^2 > 0.93$). 该结果表明有溴离子存在时, 利谷隆的氯化反应速率仍然是符合拟一级反应规律的.

但和其它大多数除草剂不同, 随着溴离子浓度的增加, 利谷隆降解的速率反而逐渐减慢, $[\text{Br}_2]/[\text{Cl}_2]$ 比值分别为 0、0.01、0.02、0.05、0.1 和 0.2 时, 其拟一级反应速率常数分别为: 0.111、0.109、0.107、0.103、0.102 和 0.096 h^{-1} . 原因在于苯环上存在着不同的官能团, 利谷隆苯环上的两个氯原子对芳香族亲电取代反应有微弱的失活效果, 从而阻碍了利谷隆的氧化, 而且随着溴离子浓度的增加, 这种阻碍效果越明显^[16].

2.1.4 温度对反应的影响

在 $[\text{Linuron}]_0 = 4.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $[\text{HOCl}]_T = 120.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$ 的条件下, 实验研究了反应温度分别为 20、25、30、35、40 $^{\circ}\text{C}$ 时, 利谷隆的氯化降解情况, $\ln(k_{\text{app}})$ 随着温度的倒数 ($1/T$) 的变化见图 5.

加氯消毒时, 温度对典型 DBPs (三氯甲烷、二氯乙酸和三氯乙酸) 的生成浓度具有显著影响^[17], 说明温度对氯化反应存在影响, 从而影响消毒副产物的生成.

图 5 显示随着温度的升高, 利谷隆氯化降解反应速率逐渐加快. 利谷隆降解实验数据与阿伦纽斯方程拟合结果较好, $\ln(k_{\text{app}})$ 与反应温度的倒数有较好的线性关系 ($R^2 = 0.9937$). 通过阿伦纽斯方程, 计算得出反应的活化能在 37.83 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右, 是另一种除草剂——莠灭净的氯化反应活化能 (14.42 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的两倍多^[7], 说明温度对利谷隆

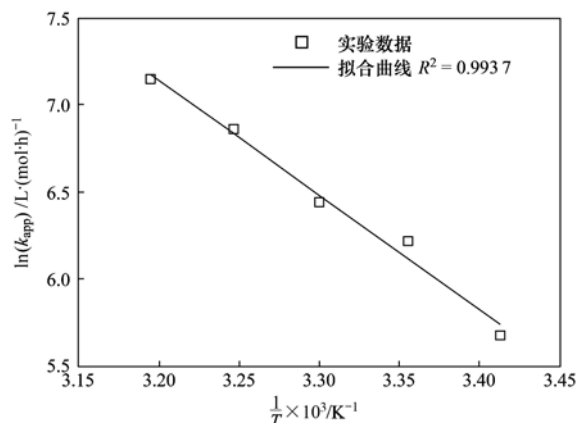


图5 不同温度下利谷隆降解阿伦纽斯方程模型曲线

Fig. 5 Arrhenius line of Linuron chlorination at different temperature

氯化降解速率有较大影响.

2.2 消毒副产物的生成

2.2.1 pH 值对消毒副产物生成的影响

在 $[\text{Linuron}]_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($80.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 加氯量为 $m(\text{Cl}_2/\text{C}) = 10$, 温度 (25 ± 1) $^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 实验研究了 pH 值为 5~9 的范围内利谷隆氯化生成消毒副产物的异同, 不同 pH 值下消毒副产物的生成量见图 6.

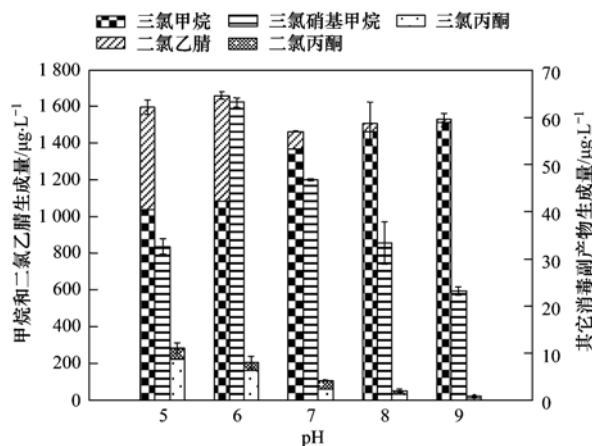


图6 不同 pH 值条件下消毒副产物的生成量

Fig. 6 Amount of disinfection byproducts at different pH

溶液的 pH 值对 HOCl 的电离, 卤化和水解反应程度有显著影响, 从而影响氯与有机物的反应过程, 最终影响产物的生成. 溶液 pH 值也影响非稳定消毒副产物如: 二氯乙腈 (DCAN)、二氯丙酮 (DCP) 和三氯丙酮 (TCP) 的稳定性^[18].

图 6 显示不同 pH 值条件下消毒副产物主要有三氯甲烷 (CF)、三氯硝基甲烷 (TCNM)、DCAN、DCP 和 TCP. CF 是反应的主要产物, 其生成量在 1000 ~ 1500 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 同时 pH 值对 CF 和

DCAN 生成量的影响要超过 TCP 和 TCNM. DCAN 在酸性条件下的产量远远大于碱性环境. 而 CF 在碱性条件下的产量要大于酸性环境, 这是由于碱性环境有利于氯仿反应的发生^[19,20], 并且 CF 是利谷隆氯化形成的卤代乙腈, 卤代酮和卤乙酸等在碱性条件下的水解产物^[21~23]. TCNM 在偏中性的条件下产量最大, 这与丁春生等^[24]的关于氯化消毒过程中 TCNM 生成量受 pH 值影响的研究有不同的结论, 这可能与之前实验研究的不同 pH 值对氯化降解反应规律有相同的原因, 中性条件下更容易发生氯取代反应, TCNM 的生成量则相应最大. DCP 和 TCP 则在碱性条件下易分解, 所以生成量随着 pH 值的增高而降低, 在 pH = 9 时, 两者的产量分别只有 $0.44 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.39 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2.2 溴离子对消毒副产物生成的影响

在 $[\text{Linuron}]_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($80.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 加氯量为 $m(\text{Cl}_2/\text{C}) = 10$, 温度 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下, 实验研究了控制 $[\text{Br}_2]/[\text{Cl}_2]$ 值分别为 0.01、0.02、0.05、0.1 时, 利谷隆的氯化降解情况, 不同 $[\text{Br}_2]/[\text{Cl}_2]$ 条件下, 消毒副产物的生成量见图 7.

图 7 显示, 在加入溴离子后, 由于 HOBr 氧化性更强, 所以反应生成了许多含溴消毒副产物^[25], 例如: 三溴甲烷 (BF)、一溴一氯乙腈 (BCAN)、二溴乙腈 (DBAN)、二溴一氯甲烷 (DBCM) 和一溴二氯甲烷 (BDCM) 等, 它们的生成量相对也非常大, 而且溴代 DBPs 的毒性据报道要远远强于氯代 DBPs^[26]. 随着溴离子浓度的增加, 溴代消毒副产物的产量显著提高, 而非溴代消毒副产物的产量则迅速减少. 在图 7 中, 当 $n([\text{Br}_2]/[\text{Cl}_2])$ 为 0.01 时, BCAN 和 DBAN 的生成量还相对比较小, 分别为 $21.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 当 $n([\text{Br}_2]/[\text{Cl}_2])$ 达到 0.10 时,

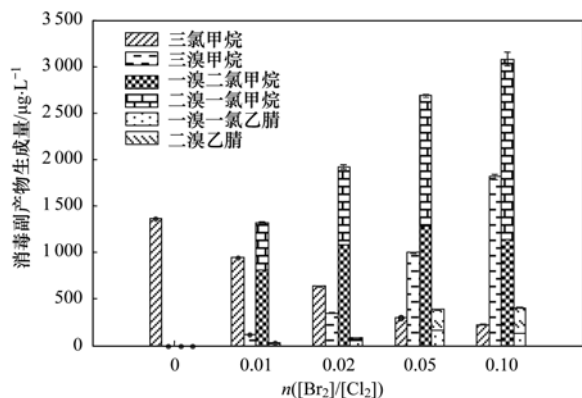


图 7 不同 $[\text{Br}_2]/[\text{Cl}_2]$ 条件下消毒副产物的生成量

Fig. 7 Amount of disinfection byproducts under different $[\text{Br}_2]/[\text{Cl}_2]$ conditions

BF、BCAN、DBAN、DBCM 和 BDCM 的生成量则分别为 1795.4、122.8、277.9、1899.7 和 $1124.7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 结论

(1) 利谷隆氯化降解过程属于二级反应. 不同 pH 值条件下, 利谷隆氯化降解的表观速率常数随着 pH 值的增加呈先增加后减小趋势, 且在中性范围内数值达到最大, 其中 HOCl 、 OCl^- 与利谷隆的基元反应速率常数分别为 $4.84 \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $3.80 \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$. 在添加溴离子时, 反应速率随着溴离子浓度的增大而逐渐减小. 改变温度时, 反应速率随着温度的增加而逐渐增大.

(2) 在不同 pH 值条件下, 利谷隆在氯化降解过程中可产生三氯甲烷、二氯乙腈、三氯硝基甲烷、卤代丙酮等多类消毒副产物, 且消毒副产物生成量在不同 pH 值条件下有显著差异. 在添加溴离子条件下, 溴代消毒副产物的种类与生成量会显著增加.

参考文献:

- [1] Roloff B D, Belluck D A, Meisner L F. Cytogenetic studies of herbicide interactions in vitro and in vivo using atrazine and linuron [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1992, 22(3): 267-271.
- [2] Page N P. Report on carcinogenesis bioassay of chloroform [R]. Bethesda: Division of cancer cause and prevention national cancer institute, 1976.
- [3] Rodriguez M J, Serodes J, Danielle R. Formation and fate of haloacetic acids (HAAs) within the water treatment plant [J]. Water Research, 2007, 41(18): 4222-4232.
- [4] Frank R, Braun H E, Clegg B S, et al. Survey of farm wells for pesticides, Ontario, Canada, 1986 and 1987 [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1990, 44(3): 410-419.
- [5] Sievers D M, Fulhage C D. Survey of rural wells in Missouri for pesticides and nitrate [J]. Ground Water Monitoring and Remediation, 1992, 12(4): 142-150.
- [6] 李晓玲, 刘锐, 兰亚琼, 等. J 市饮用水氯消毒副产物分析及其健康风险评价 [J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3474-3479.
- [7] Xu B, Gao N Y, Cheng H, et al. Ametryn degradation by aqueous chlorine: kinetics and reaction influences [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1-3): 586-592.
- [8] Wang P, He Y L, Huang C H. Reactions of tetracycline antibiotics with chlorine dioxide and free chlorine [J]. Water Research, 2011, 45(4): 1838-1846.
- [9] Deborde M, von Gunten U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-kinetics and mechanisms: a critical review [J]. Water Research, 2008, 42(1-2): 13-51.
- [10] Acero J L, Benítez F J, Real F J, et al. Chlorination of

- organophosphorus pesticides in natural waters [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **153**(1-2): 320-328.
- [11] 刘冰, 于鑫, 余国忠, 等. 污水中溶解性有机氮类化合物的氯化反应特性及其消毒副产物生成潜能[J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 3156-3163.
- [12] 徐倩, 徐斌, 覃操, 等. 水中典型含氮有机物氯化生成消毒副产物的潜能研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(7): 1967-1973.
- [13] Clesceri L S, Greenberg A E, Eaton A D. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. (20th ed.). Washington, DC: American Public Health Association, 1999.
- [14] Munch D J, Hautman D P. Determination of chlorination disinfection by-products, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection (revision1.0) [M]. Ohio: Office of Research and Development, National Exposure Research Laboratory, U. S. Environmental Protection Agency, 1995.
- [15] Zhang T Y, Xu B, Hu C Y, *et al.* Degradation kinetics and chloropicrin formation during aqueous chlorination of dinoseb [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(11): 2662-2668.
- [16] Acero J L, Real F J, Benitez F J, *et al.* Kinetics of reactions between chlorine or bromine and the herbicides diuron and isoproturon [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007, **82**(2): 214-222.
- [17] 张小璐, 杨宏伟, 王小毛, 等. 消毒副产物生成的温度影响和动力学模型[J]. *环境科学*, 2012, **33**(11): 4046-4051.
- [18] Yang X, Shang C, Westerhoff P. Factors affecting formation of haloacetonitriles, halo ketones, chloropicrin and cyanogen halides during chloramination [J]. *Water Research*, 2007, **41**(6): 1193-1200.
- [19] Xu B, Tian F X, Hu C Y, *et al.* Chlorination of chlortoluron: Kinetics, pathways and chloroform formation [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(7): 909-916.
- [20] Dore M, Merlet N, de Laat J, *et al.* Reactivity of halogens with aqueous micropollutants: a mechanism for the formation of trihalomethanes [J]. *American Water Works Association*, 1982, **74**(2): 103-107.
- [21] Zhang X R, Minear R A. Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water [J]. *Water Research*, 2002, **36**(14): 3665-3673.
- [22] Chang E E, Chiang P C, Chao S H, *et al.* Relationship between chlorine consumption and chlorination by-products formation for model compounds [J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(7): 1196-1203.
- [23] Fang J Y, Ma J, Yang X, *et al.* Formation of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-products from the chlorination of *Microcystis aeruginosa* [J]. *Water Research*, 2010, **44**(6): 1934-1940.
- [24] 丁春生, 邹邦文, 缪佳, 等. 饮用水中含氮消毒副产物三氯硝基甲烷的形成过程和影响因素[J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 3113-3118.
- [25] 田川, 郭婷婷, 刘锐平, 等. 铜绿微囊藻胞内物消毒副产物生成: 氯化 and 溴化比较[J]. *环境科学*, 2013, **34**(11): 4281-4289.
- [26] Harvey R G. Historical overview of chemical carcinogenesis [A]. In: Penning T M. *Chemical Carcinogenesis* [C]. Chicago: Humana Press, 2011. 1-26.

CONTENTS

Pollution of Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matters of Shenzhen	SUN Jian-lin, CHANG Wen-jing, CHEN Zheng-xia, <i>et al.</i> (1513)
Emission Characteristics of VOCs from Typical Restaurants in Beijing	CUI Tong, CHENG Jing-chen, HE Wan-qing, <i>et al.</i> (1523)
Characteristics Analysis of Sulfur Dioxide in Pearl River Delta from 2006 to 2010	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (1530)
Comparison Test Between PM _{2.5} Continuous Monitoring System and Manual Sampling Analysis for PM _{2.5} in Ambient Air	WANG Qiang, ZHONG Qi, CHI Ying, <i>et al.</i> (1538)
Determination and Emission of Condensable Particulate Matter from Coal-fired Power Plants	PEI Bing (1544)
Potential Carbon Fixation Capability of Non-photosynthetic Microbial Community at Different Depth of the South China Sea and Its Response to Different Electron Donors	FANG Feng, WANG Lei, XI Xue-fei, <i>et al.</i> (1550)
Remote Sensing Estimation of Chlorophyll-a Concentration in Inland Lakes Based on GOCI Image and Optical Classification of Water Body	FENG Chi, JIN Qi, WANG Yan-nan, <i>et al.</i> (1557)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Qingshuijiang River Basin at Wet Season in Guizhou Province	LÜ Jie-mei, AN Yan-ling, WU Qi-xin, <i>et al.</i> (1565)
Temporal-spatial Variation and Source Identification of Hydro-chemical Characteristics in Shima River Catchment, Dongguan City	GAO Lei, CHEN Jian-yao, WANG Jiang, <i>et al.</i> (1573)
Response and Control Factors of Groundwater to Extreme Weather, Jiguan Cave, Henan Province, China	LIU Xiao, YANG Yan, PENG Tao, <i>et al.</i> (1582)
Impact of Rocky Desertification Treatment on Underground Water Chemistry and Dissolved Inorganic Carbon Isotope in Karst Areas	XIAO Shi-zhen, XIONG Kang-ning, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (1590)
Difference of Karst Carbon Sink Under Different Land Use and Land Cover Areas in Dry Season	ZHAO Rui-yi, LIANG Zuo-bing, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (1598)
Vertical Migration Characteristics of Organochlorine Pesticides in Overlying Soil in Karst Terranes and Its Impact on Groundwater	SUN Yu-chuan, WANG Yong-qi, LIANG Zuo-bing, <i>et al.</i> (1605)
Pollution Status and Migration of Mercury in the Sediments of Nansi Lake in Shandong Province	CAO Fei-fei, YANG Li-yuan, PANG Xu-gui, <i>et al.</i> (1615)
Response of Sediment Micro Environment and Micro Interface to Physical Disturbance Intensity Under the Disturbance of <i>Chironomus plumosus</i>	SHI Xiao-dan, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1622)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition and Associated Impact on N Transport in the Watershed of Red Soil Area in Southern China	HAO Zhuo, GAO Yang, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1630)
Effect of Different Purple Parent Rock on Removal Rates of Nitrogen, Phosphorus and Organics in Landscape Water	HUANG Xue-jiao, LIU Xiao-chen, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1639)
Effects of <i>Litchi chinensis</i> Defoliation on Growth and Photosynthesis of <i>Microcystis aeruginosa</i>	WANG Xiao-xiong, JIANG Chen-chun, LI Jin-wei, <i>et al.</i> (1648)
Toxicity of <i>Coptis chinensis</i> Rhizome Extracts to Green Algae	CHEN Ya-nan, YUAN Ling (1655)
Formation Mechanism of the Disinfection By-product 1,1-Dichloroacetone in Drinking Water	DING Chun-sheng, MENG Zhuang, XU Yang-yang, <i>et al.</i> (1662)
Degradation Kinetics and Formation of Disinfection By-products During Linuron Chlorination in Drinking Water	LING Xiao, HU Chen-yan, CHENG Ming, <i>et al.</i> (1668)
Interference for Various Quench Agents of Chemical Disinfectants on Detection of Endotoxin Activities in Water	ZHANG Can, LIU Wen-jun, SHI Yun, <i>et al.</i> (1674)
Ammonium Adsorption Characteristics in Aqueous Solution by Dairy Manure Biochar	MA Feng-feng, ZHAO Bao-wei, DIAO Jing-ru, <i>et al.</i> (1678)
Absorption of Uranium with Tea Oil Tree Sawdust Modified by Succinic Acid	ZHANG Xiao-feng, CHEN Di-yun, PENG Yan, <i>et al.</i> (1686)
Effect of Membrane Wettability on Membrane Fouling and Chemical Durability of SPG Membranes	ZHANG Jing, XIAO Tai-min, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (1694)
TiO ₂ -Induced Photodegradation of Levofloxacin by Visible Light and Its Mechanism	GUO Hong-sheng, LIU Ya-nan, QIAO Qi, <i>et al.</i> (1700)
Performance of Novel Macromolecule Flocculant in the Treatment of Wastewater Containing Cr(VI) Ions	WANG Gang, DU Feng-ling, CHANG Qing, <i>et al.</i> (1707)
On-line Estimation for the Amount of Stored PHA in Activated Sludge Based on OUR-HPR Measurements	ZENG Shan-wen, WANG Ze-yu, GAO Jing, <i>et al.</i> (1713)
Formation Mechanism of Self-forming Dynamic Membrane During Separation of High-concentration Sewage Sludge Fermented for Acid Production	HUANG Shuai, LIU Hong-bo, YIN Bo, <i>et al.</i> (1720)
Influence of Air Flux on Municipal Sludge Biodrying in a Pilot Scale Test	ZHANG Yu, HAN Rong, LU Wen-jing, <i>et al.</i> (1727)
Extraction of Heavy Metals from Sludge Using Biodegradable Chelating Agent <i>N,N</i> -bis(carboxymethyl) Glutamic Acid Tetrasodium	WU Qing, CUI Yan-rui, TANG Xiao-xiao, <i>et al.</i> (1733)
Biodiversity and Function Analyses of BIOLAK Activated Sludge Metagenome	TIAN Mei, LIU Han-hu, SHEN Xin, <i>et al.</i> (1739)
Characteristics of Nitrogen Removal by a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterium YL	LIANG Xian, REN Yong-xiang, YANG Lei, <i>et al.</i> (1749)
Biodegradation Characteristics and Kinetics of <i>p</i> -nitrophenol by Strain <i>Arthrobacter</i> sp. CN2	REN Lei, SHI Yan-hua, JIA Yang, <i>et al.</i> (1757)
Biodegradation of Pyrene by Intact Cells and Spores of <i>Brevibacillus brevis</i>	LIU Zhi-chen, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i> (1763)
Investigation of Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in Landfill	LI Lei, XU Jing, ZHAO You-cai, <i>et al.</i> (1769)
Investigation of Antibiotic Resistance of Indigenous Bacteria and Abundance of Class I Integron in Matrix of Constructed Wetlands of Different Configurations	MAI Xiao-bei, TAO Ran, YANG Yang, <i>et al.</i> (1776)
Effects of Nitrate and CH ₄ on Anaerobic Oxidation of BETX in Landfill Cover Soils	LIU Rong, LONG Yan, WANG Li-li, <i>et al.</i> (1785)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Planted Larch Forest in Shanxi Plateau	YAN Jun-xia, LI Hong-jian, LI Jun-jian, <i>et al.</i> (1793)
Effects of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration and Temperature Sensitivity in Spring Maize Field in Semi-Arid Regions on Loess Plateau	JIANG Ji-shao, GUO Sheng-li, WANG Rui, <i>et al.</i> (1802)
Distribution Characteristics of Heavy Metals in the Street Dusts in Xuanwei and Their Health Risk Assessment	ZHANG Wen-chao, LÜ Sen-lin, LIU Ding-yu, <i>et al.</i> (1810)
Spatial Distribution of Magnetic Properties of Street Dust in Baoji City and Its Implications of Environment	ZHANG Jun-hui, WANG Jin, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (1818)
Effect of Long-term Fertilizer Application on the Stability of Organic Carbon in Particle Size Fractions of a Paddy Soil in Zhejiang Province, China	MAO Xia-li, LU Kou-ping, SUN Tao, <i>et al.</i> (1827)
Effects of Different Reclaimed Scenarios on Soil Microbe and Enzyme Activities in Mining Areas	LI Jun-jian, LIU Feng, ZHOU Xiao-mei (1836)
Soil Microorganism Characteristics and Soil Nutrients of Different Wetlands in Sanjinag Plain, Northeast China	XIAO Ye, HUANG Zhi-gang, WU Hai-tao, <i>et al.</i> (1842)
Strengthening Effects of Sodium Salts on Washing Kerosene Contaminated Soil with Surfactants	HUANG Zhao-lu, CHEN Quan-yuan, ZHOU Juan, <i>et al.</i> (1849)
Effects and Biological Response on Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil	YANG Qian, WU Man-li, NIE Mai-qian, <i>et al.</i> (1856)
Enhanced Phytoextraction of Heavy Metals from Contaminated Soils Using <i>Sedum alfredii</i> Hance with Biodegradable Chelate GLDA	WEI Ze-bin, CHEN Xiao-hong, WU Qi-tang, <i>et al.</i> (1864)
Speciation Characteristics and Bioavailability of Heavy Metals in Oasis Soil Under Pb, Zn Combined Stress	JIN Cheng, ZHAO Zhuan-jun, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (1870)
Influence of Sulfur on the Formation of Fe-Mn Plaque on Root and Uptake of Cd by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.)	WANG Dan, LI Xin, WANG Dai-chang, <i>et al.</i> (1877)
Effects of Ozone on Photosynthesis of Several Plants	LI Miao-miao (1888)
A Method Research on Environmental Damage Assessment of a Truck Rollover Pollution Incident	CAI Feng, ZHAO Shi-bo, CHEN Gang-cai, <i>et al.</i> (1902)

《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5月15日 第36卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 5 May 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. 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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行