

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

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

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄焯, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曾辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国峰, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α-FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Shevanelia oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收诺氟沙星的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾伟铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)
《环境科学》征订启事 (1965) 《环境科学》征稿简则 (2115) 信息 (1925, 2076, 2084, 2146)	

UV/H₂O₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素

冯欣欣¹, 杜尔登^{1*}, 郭迎庆¹, 李华杰¹, 刘翔², 周方²

(1. 常州大学环境与安全工程学院, 常州 213164; 2. 清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要: 有机防晒剂随着日常使用不断进入环境中, 成为一类新兴污染物. 考察了 UV/H₂O₂ 工艺对典型有机防晒剂羟苯甲酮 (BP-3) 的水相光化学降解特征, 并对 BP-3 降解反应的影响因素包括初始 BP-3 浓度、H₂O₂ 浓度、UV 光强、共存阳离子和阴离子、叔丁醇和腐殖酸投加量等进行了研究. 结果表明, BP-3 的降解速率常数随初始 BP-3 浓度升高而降低, 随着 H₂O₂ 浓度增大而增高, 随着 UV 光强增强而增大; 阴离子会在一定程度上降低反应速率, 阳离子中 Fe³⁺ 会产生类芬顿反应, 促进生成 ·OH, 对降解反应有显著的促进作用, 投加叔丁醇和腐殖酸皆会抑制降解反应进行. 采用每一对数减小级电能输入 (E_{Eo}) 指标对 UV/H₂O₂ 工艺的电利用效率进行了评价, Fe³⁺ 的加入显著减小了 E_{Eo} . 研究不同因素对 UV/H₂O₂ 工艺降解效果的影响, 可对实际工程中采用 UV/H₂O₂ 去除苯甲酮类有机防晒剂提供参考.

关键词: 羟苯甲酮; UV/H₂O₂; 有机防晒剂; 去除率; 降解速率常数

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2129-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.029

Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H₂O₂ Process: Kinetics and Factors

FENG Xin-xin¹, DU Er-deng^{1*}, GUO Ying-qing¹, LI Hua-jie¹, LIU Xiang², ZHOU Fang²

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Organic sunscreens continue to enter the environment through people's daily consumption, and become a kind of emerging contaminants. The photochemical degradation of benzophenone-3 (BP-3) in water by UV/H₂O₂ process was investigated. Several factors, including the initial BP-3 concentration, H₂O₂ concentration, UV light intensity, coexisting cations and anions, humic acid and tert-butyl alcohol, were also discussed. The results showed that BP-3 degradation rate constant decreased with increasing initial BP-3 concentration, while increased with increasing H₂O₂ dosage and UV intensity. Coexisting anions could reduce the degradation rate, while coexisting ferric ions could stimulate the production of ·OH through Fenton-like reaction, further significantly accelerated BP-3 degradation process. The BP-3 degradation would be inhibited by humic acid or tert-butyl alcohol. The electrical energy per order (E_{Eo}) values were also calculated to evaluate the cost of BP-3 degradation by UV/H₂O₂ process. The addition of ferric ions significantly reduced the value of E_{Eo} . The investigation of processing parameter could provide a reference for the practical engineering applications of benzophenone compounds removal by UV/H₂O₂ process.

Key words: BP-3; UV/H₂O₂ process; organic sunscreens; removal rate; degradation rate constant

有机防晒剂是指能够吸收长波紫外线 UVA (320 ~ 400 nm) 和中波紫外线 UVB (280 ~ 320 nm) 从而阻碍皮肤晒黑或晒斑的有机化合物^[1, 2]. 有机防晒剂已被用于个人护理用品中, 包括护肤霜、化妆品、发胶、身体乳液、染发剂和洗发液等^[3]. 许多有机防晒剂通过生活用水 (洗澡等) 直接进入水生环境, 或直接通过不完全去除的污水进入水环境中^[4]. 有机防晒剂对环境的影响备受关注, Zucchi 等^[5]研究表明, 有机防晒剂会对鱼类的荷尔蒙活动产生潜在影响. Blüthgen 等^[4]研究表明, 有机防晒剂奥克立林 (octocrylene, OC) 会影响鱼类大脑和肝脏发育过程中基因的转录和肝脏的代谢过程. 由于有机防晒剂的广泛使用对水生生态环境系统产生潜在的影响^[1], 因此有机防晒剂的有效去除成为污染

物研究的热点问题.

研究表明, 模拟日光可部分去除水中对氨基苯甲酸 (PABA)^[6, 7]、对二甲氨基苯甲酸异辛酯 (ODPABA)^[8]、丁基甲氧基二苯甲酰甲烷 (BMDM)^[7]、5-甲基-2-(1-甲基乙基) 环己醇-2-氨基苯甲酸酯 (MA)^[7]、奥克立林 (OC)^[7] 和 2-苯基苯并咪唑-5-磺酸 (PBSA)^[9, 10], 但去除效率不高. Gago-Ferrero 等^[11]研究发现, 采用 O₃ 工艺可有效降解 BP-3. Gackowska 等^[12]研究表明, 采用 H₂O₂/UV

收稿日期: 2014-10-24; 修订日期: 2015-02-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51308078); 江苏省自然科学基金项目 (BK20130252); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07301-001)

作者简介: 冯欣欣 (1989 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水水质安全保障技术, E-mail: fengxin0907@163.com

* 通讯联系人, E-mail: duerdeng@cczu.edu.cn

和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}/\text{UV}$ 等高级氧化技术可有效降解 4-甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯(2-Ethyl-hexyl-4-methoxycinnamate, EHMC). 高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)在高温高压、光辐照、催化剂等条件下,产生具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),将大分子难降解有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质^[13]. 在多种高级氧化技术中, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 因氧化能力强、洁净环保等优势获得广泛研究与应用. 一般认为, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的反应机制是:1 分子的 H_2O_2 在 UV 光照射下产生 2 分子的 $\cdot\text{OH}$,然后 $\cdot\text{OH}$ 与污染物发生氧化反应^[14]. 因为 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的无毒性、光化学稳定性和合理的成本, H_2O_2 为基础的光催化在水处理领域获得较为广泛的应用.

羟苯甲酮(2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone, BP-3)是一种广谱紫外线吸收剂,广泛用于防晒膏、乳液、油等防晒化妆品中,具有内分泌干扰效应、遗传毒性等多种负面生物效应^[15]. 由于 BP-3 的广泛使用,已经从包括瑞士湖^[16, 17]($125\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、西班牙河^[18]($52\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、中国河流沉积物^[19]($13\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,以 dw 计)等环境水体中检测出 BP-3 的存在,对 BP-3 的监测与控制已经成为一个亟待解决的问题. 研究表明,污水厂进水 COD 为 $297\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[20],出水 COD 为 $35.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[20],COD 去除率为 87.9%,而污水中 BP-3 浓度 $7.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[18],出水 BP-3 浓度为 $6.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[18],去除率仅为 17%,现有污水生化处理工艺无法有效去除水中的痕量 BP-3.

本研究使用 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺降解水中有机防晒剂 BP-3,考察了初始 BP-3 浓度、 H_2O_2 浓度、UV 光强、共存阳离子和阴离子、叔丁醇和腐殖酸投加量等对 BP-3 降解速率常数的影响,并且采用每一对数减小级电能输入(E_{Eo})指标对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺的电能利用效率进行评价,以期为实际工程中采用 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺去除苯甲酮类有机防晒剂提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验材料

BP-3(Aladdin,纯度 99%)储备液浓度为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,用超纯水配备,使用时稀释到所需浓度. H_2O_2 (分析纯,质量分数为 30%)购自国药集团化学试剂有限公司. 溶液 pH 值用 pH 计(PHB-4,上海仪电)进行测定,并用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和 0.1

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调整 pH 值. 流动相甲醇为 HPLC 级,实验所用其他药剂为分析纯.

1.2 实验装置

本实验的 UV 光反应器系统见图 1. 采用功率为 30 W、发光波长为 254 nm 的低压汞灯照射 BP-3 溶液,并采用磁力搅拌确保溶液均匀. 采用调整紫外灯和溶液表面的距离来改变辐射强度,使用紫外线仪(UV-B,北京师范大学光电仪器厂)进行紫外线强度监测.

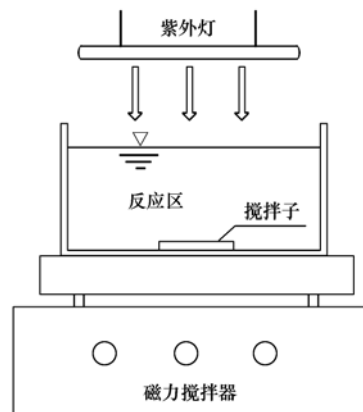


图 1 UV 光反应器系统

Fig. 1 UV photoreactor experiment system

1.3 实验方法和过程

UV 光反应器中加入一定浓度 BP-3 溶液和 H_2O_2 . 反应开始后每隔 5 min 取样,采用 LC 检测剩余 BP-3 浓度. 本实验分别进行不同 H_2O_2 投加量、不同 BP-3 初始浓度、不同 UV 光强、不同阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-})、不同阳离子(Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+})以及投加叔丁醇、腐殖酸的对照实验,考察对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺去除水中 BP-3 降解效果的影响.

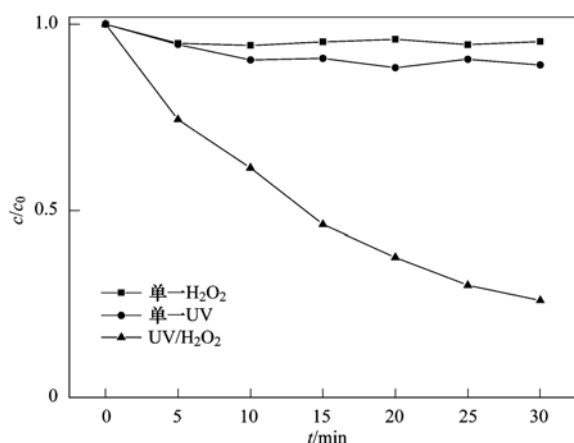
1.4 BP-3 浓度检测

BP-3 浓度采用液相色谱仪(LC100,上海伍丰)测定,色谱柱为 LK-C18 色谱柱($150\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$),流动相为甲醇和超纯水,两者的体积比为 100:20,泵流量 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温 40°C ,分析时间 3.9 min,紫外检测波长 230 nm.

2 结果与分析

2.1 单一 UV、 H_2O_2 和 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺降解 BP-3

实验比较了采用单一 UV 光解,单一 H_2O_2 氧化和 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺分别去除 BP-3 的效果. 实验条件为: H_2O_2 浓度 $0.05\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,UV 光强 $264\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,见图 2.

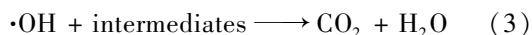
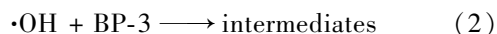
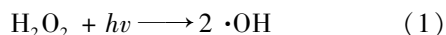


[H₂O₂]₀ 0.05 mmol·L⁻¹, UV 光强 264 μW·cm⁻²

图2 UV、H₂O₂和UV/H₂O₂对降解BP-3的影响

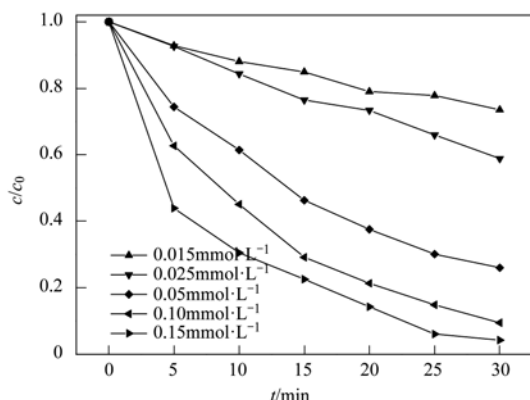
Fig. 2 Effects of UV, H₂O₂ and UV/H₂O₂ on the BP-3 removal

从图2可以看出单一H₂O₂氧化BP-3时,浓度基本保持不变.这表明H₂O₂不能打破BP-3分子结构中的化学键.单一UV降解30 min后,BP-3去除率仅为10.0%.这说明紫外线直接光解不能有效降解BP-3.但是,UV/H₂O₂工艺降解30 min后,BP-3去除率达到74.0%,去除效果良好. UV/H₂O₂工艺主要由紫外光和H₂O₂激发的·OH攻击来降解BP-3,反应过程^[13]见式(1)、(2)、(3).



使用一级反应动力学公式来拟合实验数据, R^2 为0.9904,因此BP-3的降解符合拟一级反应动力学,见式(4).

$$\ln\left(\frac{c_{[\text{BP-3}]_t}}{c_{[\text{BP-3}]_0}}\right) = -K_{\text{app}}t \quad (4)$$



光强 264 μW·cm⁻², [BP-3]₀ 10 mg·L⁻¹

图3 在UV/H₂O₂条件下H₂O₂浓度对降解BP-3的影响

Fig. 3 Effects of H₂O₂ addition dosage on the BP-3 degradation

式中, $c_{[\text{BP-3}]_0}$ 为BP-3初始质量浓度, $c_{[\text{BP-3}]_t}$ 为 t 时刻BP-3浓度, K_{app} 为一级反应动力学常数, t 为反应时间.在H₂O₂浓度0.05 mmol·L⁻¹,UV光强264 μW·cm⁻²条件下,BP-3的降解速率常数 K_{app} 为0.0453 min⁻¹.

2.2 H₂O₂投加量对BP-3光降解的影响

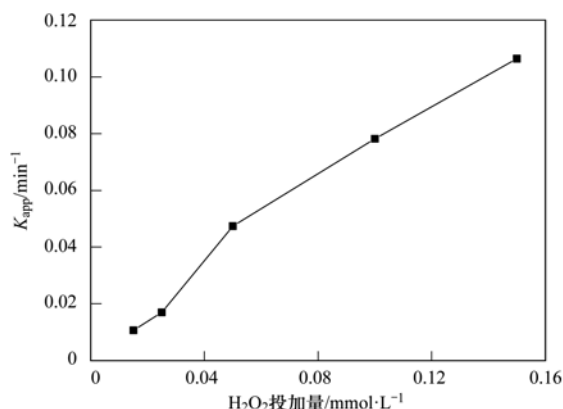
考察在BP-3初始质量浓度10 mg·L⁻¹,光强264 μW·cm⁻²的情况下,不同H₂O₂投加量(0.15、0.1、0.05、0.025和0.015 mmol·L⁻¹)对降解效率的影响,结果见图3.

从图3可以看出当H₂O₂浓度从0.015 mmol·L⁻¹增加至0.15 mmol·L⁻¹时,降解30 min后BP-3去除率从26.5%增加至95.7%,而BP-3降解速率常数从0.0107 min⁻¹增加至0.1064 min⁻¹.这说明BP-3的去除率和降解速率常数皆会随着H₂O₂浓度增加而增加,H₂O₂的添加对BP-3降解反应有明显的促进作用.这是由于在UV辐射下H₂O₂会产生具有强氧化能力的·OH^[21].投加的H₂O₂越多,产生的·OH越多,从而反应速率就越高.但是,有研究认为过量的H₂O₂对·OH有捕获作用,生成的HO₂·的氧化性比·OH弱^[21],这会导致BP-3降解速率常数降低,见式(5).在本实验中未出现随着H₂O₂浓度的增加,BP-3的降解速率常数下降的现象,这可能是由于H₂O₂的投加量未过量,在实际工艺中,H₂O₂的最佳投加量应根据实际工艺条件进行实验并确定.



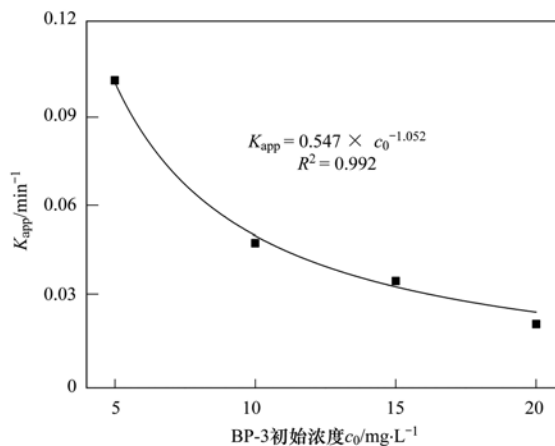
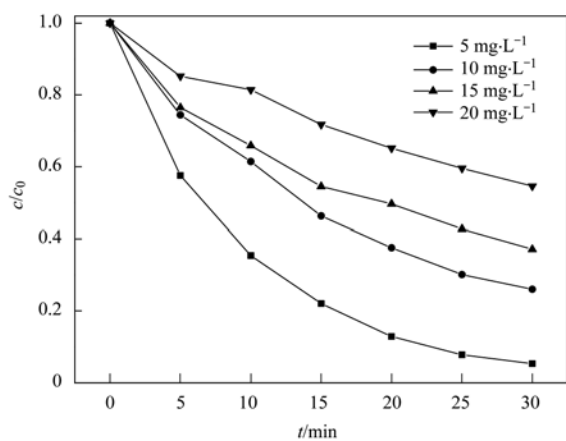
2.3 BP-3初始质量浓度对BP-3光降解的影响

研究在UV光强264 μW·cm⁻²,H₂O₂浓度0.05 mmol·L⁻¹,反应时间30 min的条件,不同BP-3初始



质量浓度(5、10、15 和 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降

解 BP-3 的影响,结果见图 4.



$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 0.05 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, UV 光强 264 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$

图 4 BP-3 初始质量浓度对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 BP-3 的影响

Fig. 4 Effects of initial BP-3 concentration on the BP-3 degradation

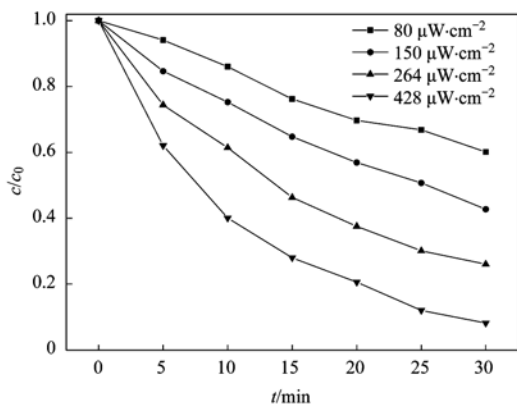
从图 4 可以看出 BP-3 初始质量浓度为 5、10、15、20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 30 min 后 BP-3 去除率分别为 94.7%、74.0%、62.9%、45.4%。随着初始质量浓度增加, BP-3 去除率逐渐减小, 降解速率常数逐渐减小。当初始质量浓度从 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, BP-3 降解速率常数从 0.1006 min^{-1} 减小至 0.0209 min^{-1} 。并且反应速率常数 K_{app} 与 BP-3 初始质量浓度 c_0 存在一定的指数关系, 见式(6)。

$$K_{\text{app}} = 0.547 \times c_0^{-1.0520} \quad (R^2 = 0.992) \quad (6)$$

2.4 光强对 BP-3 光降解的影响

实验考察了在 BP-3 初始质量浓度 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度 0.05 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 30 min 的条件下, 不同光强(80、150、264、428 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺降解 BP-3 的影响, 结果见图 5。

从图 5 可以看出不同光强条件下, 30 min 后



$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 0.05 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{BP-3}]_0$ 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图 5 光强对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 BP-3 的影响

Fig. 5 Effects of UV light intensity on the BP-3 degradation

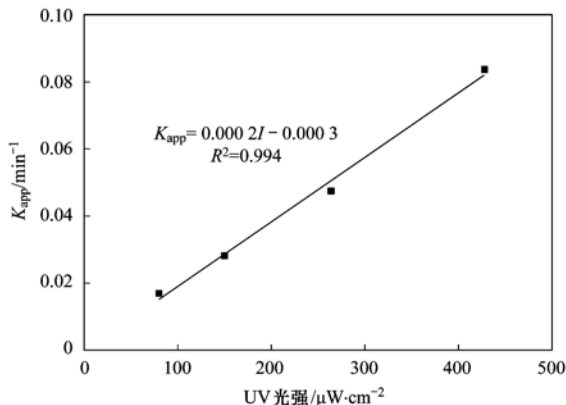
BP-3 的降解率分别为 39.9%、57.3%、74.0%、91.8%。随着光强增加, BP-3 去除率逐渐增加, 降解速率常数逐渐增加。当光照强度从 80 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加至 428 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, BP-3 降解速率常数从 0.0169 min^{-1} 提高至 0.0837 min^{-1} , 这说明 UV 光照对降解反应有明显的促进作用, 并且反应速率常数 K_{app} 与光强 I 存在良好的线性关系, 见式(7)。

$$K_{\text{app}} = 0.0002 \times I - 0.0003 \quad (R^2 = 0.994) \quad (7)$$

在 UV 降解体系中, UV 光强是改变光激发活性的重要因子, 光强增加会使降解反应体系的光量子数增多^[22], 进而增加产生 $\cdot\text{OH}$, 提高反应速率。

2.5 共存阴离子对 BP-3 光降解的影响

实验研究了在 BP-3 初始质量浓度 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,



H₂O₂浓度 0.05 mmol·L⁻¹,UV 光强 264 μW·cm⁻²条件下,溶液中共存的阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻)对 UV/H₂O₂降解 BP-3 的影响,结果见图 6 和表 1.

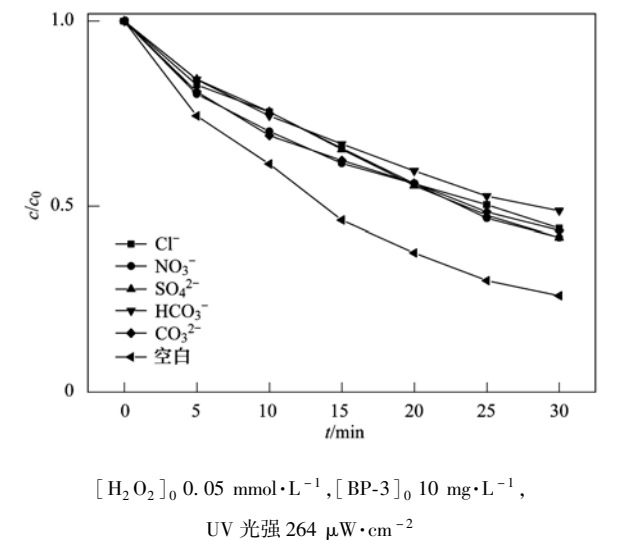


图 6 水中阴离子对 UV/H₂O₂降解 BP-3 的影响

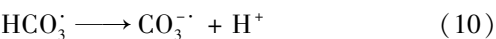
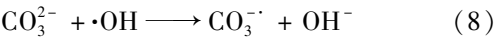
Fig. 6 Effects of coexisting anions on the BP-3 degradation

表 1 不同阴离子条件下 UV/H₂O₂降解 BP-3 的
拟一级动力学模型拟合参数

Table 1 Degradation parameters of the pseudo first order kinetics in presence of different anions			
阴离子	阴离子浓度/mmole·L ⁻¹	K/min ⁻¹	R ²
空白	0	0.047 4	0.990 4
Cl ⁻	1	0.027 8	0.993 3
NO ₃ ⁻	1	0.030 2	0.982
SO ₄ ²⁻	1	0.029 3	0.998 2
HCO ₃ ⁻	1	0.025 4	0.983 9
CO ₃ ²⁻	1	0.029 2	0.972 9

从图 6 可以看出 BP-3 溶液中加入不同阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻)30 min 内 BP-3 的去除率分别为 55.9%、58.3%、58.3%、51.2% 和 56.4%,而未加阴离子时,BP-3 去除率为 74.0%。使用一级反应动力学公式来拟合 BP-3 溶液投加不同阴离子的降解过程,见表 1。从中可以看出溶液中加入不同阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻)时的 BP-3 降解速率常数皆小于未加阴离子时的降解速率常数。这说明 5 种阴离子对降解反应皆有一定的抑制作用。HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 皆为·OH清除剂,HCO₃⁻ 与·OH会反应生成 CO₃²⁻,CO₃²⁻ 也会消耗 H₂O₂,反应过程^[21] 见式(8)、(9)、(10)、(11),因而使得 UV/H₂O₂工艺的降解速率常数降低。NO₃⁻ 在紫外光照射下,可产生·OH,但它在紫外光区

会有较强的吸收作用,阻碍紫外光有效通过溶液,从而使得 UV/H₂O₂产生·OH的效率降低,通常 NO₃⁻ 产生·OH的作用没有它的吸收作用强,因此 NO₃⁻ 会抑制降解反应进行^[23]。水中 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 对降解反应的影响较为复杂。在 UV 辐照下,SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 在一定浓度范围内可提高反应速率,超过特定范围,会抑制反应速率^[21]。本实验中,0.1 mmol·L⁻¹ 的 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 对降解反应有一定的抑制作用。



2.6 共存阳离子对 BP-3 光降解的影响

实验研究了在 BP-3 初始质量浓度 10 mg·L⁻¹,H₂O₂浓度 0.05 mmol·L⁻¹,UV 光强 264 μW·cm⁻²条件下,溶液中共存阳离子(Mn²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺)对 UV/H₂O₂降解 BP-3 的影响,结果见图 7 和表 2.

表 2 不同阳离子条件下 UV/H₂O₂降解 BP-3 的
拟一级动力学模型拟合参数

Table 2 Degradation parameters of the pseudo first order kinetics in presence of different cations			
阳离子	阳离子浓度/mmole·L ⁻¹	K/min ⁻¹	R ²
空白	1	0.047 4	0.990 4
Mn ²⁺	1	0.037 2	0.998 5
Ca ²⁺	1	0.040 6	0.996 1
Mg ²⁺	1	0.042 2	0.990 1
Fe ³⁺	1	0.543 5	0.981 6

从图 7 可以看出 BP-3 溶液中加入不同阳离子(Mn²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺),30 min 内 BP-3 的去除

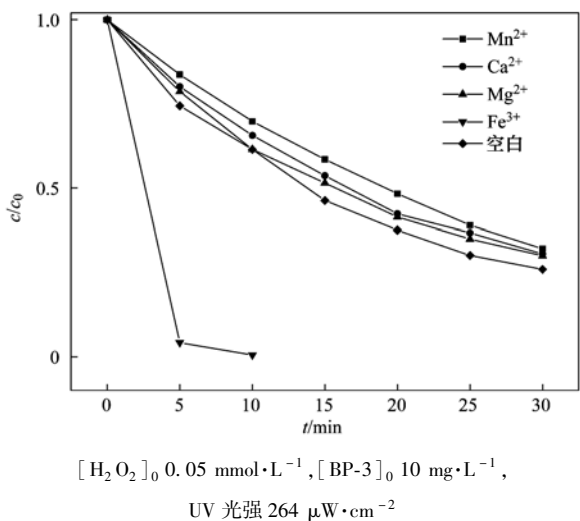
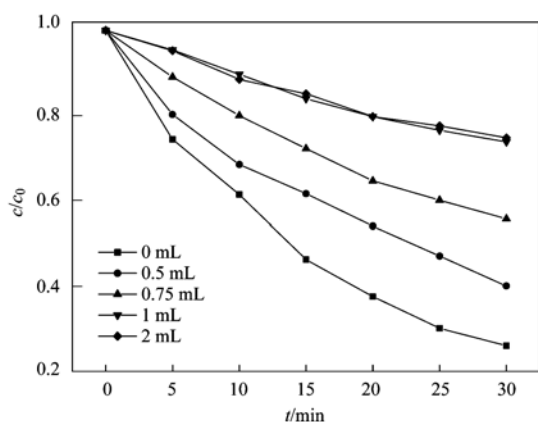


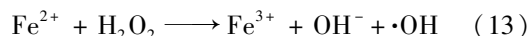
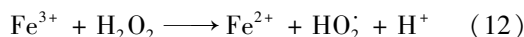
图 7 不同阳离子对 UV/H₂O₂降解 BP-3 的影响

Fig. 7 Effects of coexisting cations on the BP-3 degradation

率分别为 67.9%、69.4%、70.0%、99.5%，而未加阳离子时，BP-3 的去除率为 74.0%。使用一级反应动力学公式来拟合 BP-3 溶液投加不同阳离子的降解过程，见表 2。从中可以看出溶液中加入 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时，BP-3 降解速率常数略小于未加阴离子时的降解速率常数，而加入 Fe^{3+} 后，BP-3 降解速率常数远大于未加阴离子时的降解速率常数。这说明投加 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 BP-3 有微弱抑制作用，而 Fe^{3+} 则能大大促进 BP-3 的降解速率常数。这可能是因为，在 H_2O_2 体系中， Fe^{3+} 会产生类芬顿反应，与此同时，在 UV 辐照下，类芬顿反应的氧化能力会提高，促进生成 $\cdot\text{OH}$ [21]，

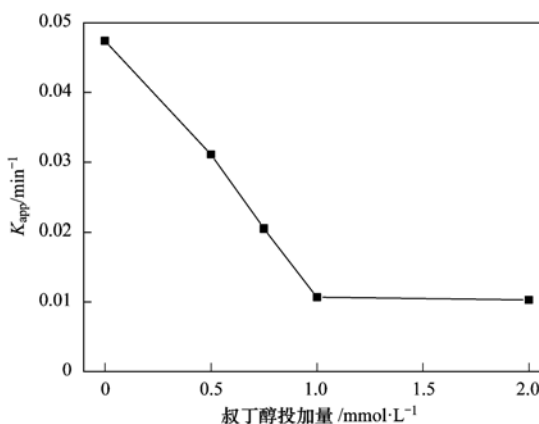


反应过程 [24] 见式 (12) 和式 (13)，从而 BP-3 的去除率和降解速率常数都得到提高。



2.7 叔丁醇对 BP-3 光降解的影响

叔丁醇是典型羟基自由基抑制剂 [25]，通过投加叔丁醇可从反面考察 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 BP-3 反应的主要机制是否为自由基反应。实验研究了在 BP-3 初始质量浓度 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， H_2O_2 浓度 $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，UV 光强 $264 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下，不同叔丁醇投加量 (0、0.5、0.75、1.0、2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 BP-3 的影响，结果见图 8。



$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $[\text{BP-3}]_0 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，UV 光强 $264 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$

图 8 投加叔丁醇对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 BP-3 的影响

Fig. 8 Effects of tert-butyl alcohol addition dosage on the BP-3 degradation

从图 8 可以看出当叔丁醇投加量为 0.5、0.75、1.0、2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，BP-3 的去除率分别为 59.9%、44.3%、26.2%、25.2%。而未加叔丁醇时，BP-3 的去除率为 74.0%。这说明随着叔丁醇投加量增加，BP-3 的去除率逐渐减小，降解速率常数逐渐减小。当叔丁醇投加量从 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 减少至 2.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，BP-3 的降解速率常数从 0.0474 min^{-1} 减小至 0.0103 min^{-1} 。这说明叔丁醇的投加对 BP-3 降解反应有明显的抑制作用。这可能是因为叔丁醇是一种 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂，对 $\cdot\text{OH}$ 有很强的捕捉和抑制作用 [26]，在高级氧化过程中，叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成具有惰性和高度选择性的中间物质，阻碍 $\cdot\text{OH}$ 与 BP-3 进行反应，导致 BP-3 的降解反应速率大幅下降 [27]。

2.8 腐殖酸对 BP-3 光降解的影响

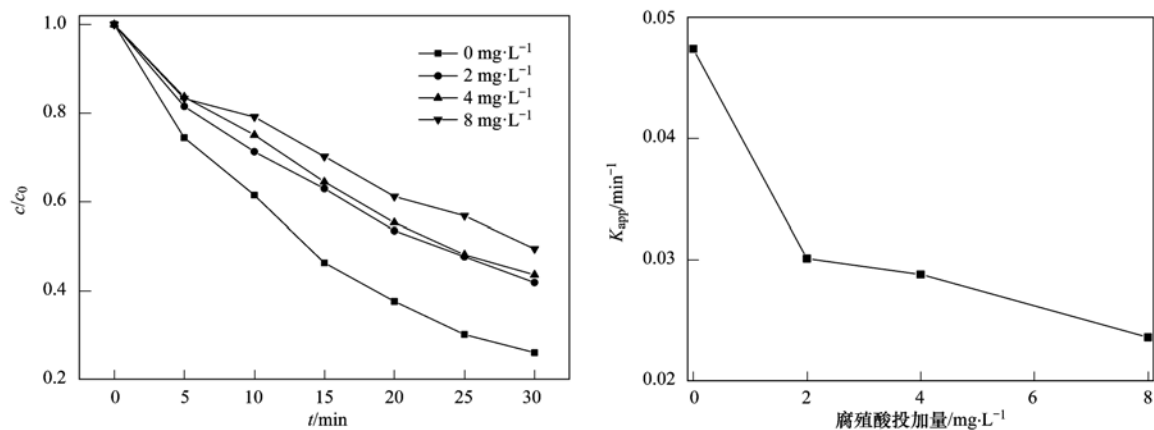
实验考察了在 BP-3 初始质量浓度 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，UV 光强 $264 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， H_2O_2 浓度 $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下，不同腐殖酸投加量 (0、2、4、8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 对

$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 BP-3 的影响，结果见图 9。

从图 9 可以看出当腐殖酸投加量为 0、2、4、8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，BP-3 的去除率分别为 74.0%、58.1%、56.4%、50.6%。随着腐殖酸投加量的增加，BP-3 的去除率逐渐减小，降解速率常数逐渐减小。当腐殖酸投加量从 0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，BP-3 的降解速率常数从 0.0474 min^{-1} 减少至 0.0236 min^{-1} 。这说明腐殖酸的添加对 BP-3 降解反应有显著的抑制作用。这可能是因为投加腐殖酸使得反应体系色度增加，其捕获 $\cdot\text{OH}$ 的能力比 BP-3 强，进而降低光降解速率常数 [28, 29]。

3 电能效率

$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解 BP-3 过程中会消耗大量电能，影响处理成本。针对消耗电能的高级氧化技术 (AOPs)，国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 提出了电能效率评价指标来评价水处理过程中低浓度有机污染物的电能效率，即每一对数减小级电能输入



[H₂O₂]₀ 0.05 mmol·L⁻¹, [BP-3]₀ 10 mg·L⁻¹, UV 光强 264 μW·cm⁻²

图9 投加腐殖酸对 UV/H₂O₂降解 BP-3 的影响

Fig. 9 Effects of humic acid addition dosage on the BP-3 degradation

E_{Eo} (kW·h·m⁻³), 也就是, 在 1 m³ 被污染的水中, 有
有机物浓度减少一个对数级浓度时所消耗的电能^[30],
计算过程^[30] 见式 (14) ~ (16), UV/H₂O₂降解 BP-3
过程的 E_{Eo} 值见表 3.

$$E_{\text{Eo}} = \frac{1\,000\,P\,t}{60\,V\lg(c_0/c_t)} \tag{14}$$

$$\ln(c_0/c_t) = Kt \tag{15}$$

$$E_{\text{Eo}} = \frac{38.4P}{VK} \tag{16}$$

式中, P 为紫外灯输出功率, kW; t 为反应时间, min; V
为反应溶液体积, L; K 为反应速率常数; c_0 为初始浓
度, mg·L⁻¹; c_t 为反应 t 时刻的浓度, mg·L⁻¹.

表 3 各条件下 UV/H₂O₂降解水中 BP-3 的值

Table 3 Electrical energy per order for the degradation of BP-3 by UV/H₂O₂ under different factors

BP-3 /mg·L ⁻¹	$\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ /mmol·L ⁻¹	光强 /μW·cm ⁻²	阴离子	阳离子	叔丁醇 /mmol·L ⁻¹	腐殖酸 /mmol·L ⁻¹	K/min^{-1}	E_{Eo} /kW·h·m ⁻³
10	0.05	264	0	0	0	0	0.047 4	3 165
5	0.05	264	0	0	0	0	0.100 6	1 491
10	0.05	264	0	0	0	0	0.047 4	3 165
15	0.05	264	0	0	0	0	0.035 0	4 286
20	0.05	264	0	0	0	0	0.020 9	7 177
10	0.015	264	0	0	0	0	0.010 7	14 019
10	0.025	264	0	0	0	0	0.017 0	8 824
10	0.05	264	0	0	0	0	0.047 4	3 165
10	0.1	264	0	0	0	0	0.078 2	1 918
10	0.15	264	0	0	0	0	0.106 4	1 410
10	0.05	80	0	0	0	0	0.016 9	8 876
10	0.05	150	0	0	0	0	0.028 1	5 338
10	0.05	264	0	0	0	0	0.047 4	3 165
10	0.05	428	0	0	0	0	0.083 7	1 792
10	0.05	264	Cl ⁻	0	0	0	0.027 8	5 396
10	0.05	264	NO ₃ ⁻	0	0	0	0.030 2	4 967
10	0.05	264	SO ₄ ²⁻	0	0	0	0.029 3	5 119
10	0.05	264	HCO ₃ ⁻	0	0	0	0.025 4	5 906
10	0.05	264	CO ₃ ²⁻	0	0	0	0.029 2	5 137
10	0.05	264	0	Mn ²⁺	0	0	0.037 2	4 032
10	0.05	264	0	Ca ²⁺	0	0	0.040 6	3 695
10	0.05	264	0	Mg ²⁺	0	0	0.042 2	3 555
10	0.05	264	0	Fe ³⁺	0	0	0.543 5	92
10	0.05	264	0	0	0.5	0	0.031 1	4 823
10	0.05	264	0	0	0.75	0	0.020 5	7 317
10	0.05	264	0	0	1	0	0.010 7	14 019
10	0.05	264	0	0	2	0	0.010 3	14 563
10	0.05	264	0	0	0	2	0.030 1	4 983
10	0.05	264	0	0	0	4	0.028 8	5 208
10	0.05	264	0	0	0	8	0.023 6	6 356

由表 3 可以看出,在纯反应体系条件(BP-3 初始浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度 $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 光强 $264 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$)下, E_{Eo} 为 $3165 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$. 当 BP-3 初始质量浓度从 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, E_{Eo} 从 $1491 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 提高至 $7177 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$; 当 H_2O_2 投加量从 $0.015 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $0.15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, E_{Eo} 从 $14019 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 减少至 $1410 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$; 当光强强度从 $80 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增加至 $428 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, E_{Eo} 从 $8876 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$ 减少至 $1792 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$; 阴离子皆会稍微增大 E_{Eo} 值; 阳离子中, Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会使得 E_{Eo} 值有轻微增大, 而 Fe^{3+} 对 E_{Eo} 有显著减小作用, 可达到 $92 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$. 腐殖酸和叔丁醇的投加明显增加了降解反应的能耗.

4 结论

(1) BP-3 的 UV/ H_2O_2 降解反应符合拟一级反应动力学模型. 在纯反应体系条件下, BP-3 去除率达到 74.0%, 降解速率常数达到 0.0453 min^{-1} , E_{Eo} 达到 $3165 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$.

(2) 通过增大 H_2O_2 浓度和 UV 光强, 可以提高 BP-3 去除率和降解速率常数, 减小 E_{Eo} 值. 增大初始浓度, 会降低 BP-3 去除率和降解速率常数, 增大 E_{Eo} 值.

(3) 阴离子抑制反应进行, 但会增大 E_{Eo} 值; 阳离子中, Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 会抑制降解反应, 增大 E_{Eo} 值, 而加入 Fe^{3+} , 去除率可达到 99.0%, E_{Eo} 值减小至 $92 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$. 投加叔丁醇或腐殖酸都会抑制降解反应, 增大 E_{Eo} 值.

参考文献:

- [1] Manová E, Goetz N V, Hauri U, *et al.* Organic UV filters in personal care products in Switzerland: A survey of occurrence and concentrations [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2013, **216**(4): 508-514.
- [2] Bachelot M, Li Z, Munaron D, *et al.* Organic UV filter concentrations in marine mussels from French coastal regions[J]. Science of the Total Environment, 2012, **420**: 273-279.
- [3] Liu Y S, Ying G G, Shareef A, *et al.* Biodegradation of the ultraviolet filter benzophenone-3 under different redox conditions [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2012, **31**(2): 289-295.
- [4] Blüthgen N, Meili N, Chew G, *et al.* Accumulation and effects of the UV-filter octocrylene in adult and embryonic zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Science of the Total Environment, 2014, **476-477**: 207-217.
- [5] Zucchi S, Oggier D M, Fent K. Global gene expression profile induced by the UV-filter 2-ethyl-hexyl- 4-trimethoxycinnamate (EHMC) in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Environmental Pollution, 2011, **159**(10): 3086-3096.
- [6] Mao L, Meng C, Zeng C, *et al.* The effect of nitrate, bicarbonate and natural organic matter on the degradation of sunscreen agent *p*-aminobenzoic acid by simulated solar irradiation[J]. Science of the Total Environment, 2011, **409**(24): 5376-5381.
- [7] Allen J M, Allen S K, Lingg B. Photostabilities of several chemical compounds used as active ingredients in sunscreens [J]. Special Publications of the Royal Society of Chemistry, 1998, **225**: 171-181.
- [8] Sakkas V A, Giokas D L, Lambropoulou D A, *et al.* Aqueous photolysis of the sunscreen agent octyl-dimethyl-*p*-aminobenzoic acid: Formation of disinfection byproducts in chlorinated swimming pool water[J]. Journal of Chromatography A, 2003, **1016**(2): 211-222.
- [9] Zhang S Y, Chen J W, Wang Y, *et al.* Humic acids decrease the photodegradation of the sunscreen UV filter 2-phenylbenzimidazole- 5-sulfonic acid in natural waters [J]. Environmental Chemistry Letters, 2012, **10**(4): 389-394.
- [10] Zhang S, Chen J, Qiao X, *et al.* Quantum chemical investigation and experimental verification on the aquatic photochemistry of the sunscreen 2-phenylbenzimidazole- 5-sulfonic acid [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(19): 7484-7490.
- [11] Gago-Ferrero P, Demeestere K, Díaz-Cruz M S, *et al.* Ozonation and peroxone oxidation of benzophenone-3 in water: Effect of operational parameters and identification of intermediate products [J]. Science of the Total Environment, 2013, **443**: 209-217.
- [12] Gackowska A, Przybyłek M, Studziński W, *et al.* Experimental and theoretical studies on the photodegradation of 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate in the presence of reactive oxygen and chlorine species[J]. Central European Journal of Chemistry, 2014, **12**(5): 612-623.
- [13] Jerič T, Bisselink R J, van Tongeren W, *et al.* Decolorization and mineralization of reactive dyes, by the H_2O_2 /UV process with electrochemically produced H_2O_2 [J]. Acta Chimica Slovenica, 2013, **60**(3): 666-672.
- [14] 李新, 刘勇弟, 孙贤波, 等. UV/ H_2O_2 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果[J]. 环境科学, 2012, **33**(8): 2728-2734.
- [15] 丁怡然, 黄云, 赵婷婷, 等. 气相色谱-质谱法测定水体中 5 种典型有机紫外防晒剂[J]. 色谱, 2014, **32**(6): 629-634.
- [16] Blüthgen N, Zucchi S, Fent K. Effects of the UV filter benzophenone-3 (oxybenzone) at low concentrations in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2012, **263**(2): 184-194.
- [17] Fent K, Zenker A, Rapp M. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland[J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(5): 1817-1824.

- [18] Negreira N, Rodríguez I, Ramil M, *et al.* Sensitive determination of salicylate and benzophenone type UV filters in water samples using solid-phase microextraction, derivatization and gas chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, **638**(1): 36-44.
- [19] Zhang Z F, Ren N Q, Li Y F, *et al.* Determination of benzotriazole and benzophenone UV filters in sediment and sewage sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(9): 3909-3916.
- [20] 顾晓丹. 采用数学模型进行污水处理厂运行模拟的研究[D]. 苏州: 苏州科技学院, 2012. 28.
- [21] 高乃云, 祝淑敏, 马艳, 等. 2, 4, 6-三氯酚的UV/H₂O₂光化学降解[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, **44**(3): 1262-1268.
- [22] 汪力, 高乃云, 魏宏斌, 等. 饮用水中内分泌干扰物阿特拉津UV光氧化研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(6): 1144-1149.
- [23] Du Y, Zhou M, Lei L. The role of oxygen in the degradation of *p*-chlorophenol by Fenton system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **139**(1): 108-115.
- [24] 陈丽玮, 马军, 李旭春, 等. 一种新型的类芬顿体系对苯甲酸的降解效果研究[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2012, **29**(1): 110-116.
- [25] Guo H G, Gao N Y, Li L, *et al.* Degradation of chlorothalonil by ultrasonic irradiation: Kinetics and impact factors[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2011, **18**(4): 1068-1073.
- [26] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation influence of radical scavengers [J]. *Water Research*, 2000, **34**(15): 3822-3828.
- [27] 杨德敏, 袁建梅, 夏宏. 羟基自由基抑制剂对臭氧氧化降解苯酚的影响[J]. *化工环保*, 2014, **34**(1): 24-27.
- [28] 潘晶, 郝林, 张阳, 等. 溶液中阴离子和腐殖酸对UV/H₂O₂降解2, 4-二氯酚的影响[J]. *环境污染与防治*, 2007, **29**(7): 487-489, 494.
- [29] 李青松. 水中甾体类雌激素内分泌干扰物去除性能及降解机理研究[D]. 上海: 同济大学, 2007. 60-62.
- [30] 高乃云, 张晏晏, 马艳. UV/TiO₂去除水中磺胺甲噁唑的动力学及影响因素分析[J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(11): 1958-1964.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《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6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 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