

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第4期

Vol.33 No.4

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目 次

碳同位素比技术定量估算城市大气 CO₂ 的来源 刘卫, 位楠楠, 王广华, 姚剑, 曾友石, 范雪波, 耿彦红, 李燕 (1041)

广州大气降水中稳定同位素对 2008 年初华南地区冰雪灾害期间水汽来源的反映 廖聪云, 钟巍, 马巧红, 薛积彬, 尹焕玲, 龙昆 (1050)

北京雾霾天气期间气溶胶光学特性 于兴娜, 李新妹, 登增然登, 德庆央宗, 袁帅 (1057)

白马泉风景区夏季大气 PM_{2.5} 中二次有机物的初步研究 代东决, 李黎, 刘子芳, 赵敏, 冯加良, 赖玮, 曾燕梅, 周宇, 刘露云, 邓仕槐 (1063)

机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性 乔月珍, 王红丽, 黄成, 陈长虹, 苏雷燕, 周敏, 徐骅, 张钢锋, 陈宜然, 李莉, 陈明华, 黄海英 (1071)

法国梧桐叶片氮含量及氮同位素对城市大气湿沉降氮的响应研究 王燕丽, 肖化云, 肖红伟 (1080)

胶州湾及邻近海域表层海水中一氧化氮浓度分布及其影响因素探讨 薛超, 刘春颖, 杨桂朋, 祝陈坚, 张洪海 (1086)

基于不确定性分析的太湖水体多环芳烃的生态风险评价 郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 冯承莲, 张瑞卿, 李会仙 (1091)

流域水质时空分布特征及其影响因素初析 黄金良, 黄亚玲, 李青生, 周增荣, 冯媛, 张祯宇 (1098)

潮白河周丛生物群落元素组成与水质变化的生态计量学关系研究 崔经国, 单保庆, 王帅 (1108)

春季盘溪河水质日变化规律及水质评价 张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强 (1114)

西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究 肖琼, 沈立成, 杨雷, 伍坤宇, 陈展图 (1122)

三峡水库开县消落区水域冬季蓄水期间藻类群落结构与水质评价 郭劲松, 谢丹, 李哲, 陈园, 孙志禹, 陈永柏, 龙曼 (1129)

淀山湖水华高发期浮游植物群落变化特征研究 徐春燕, 杨洁, 马明睿, 胡雪芹, 由文辉 (1136)

三峡库区典型消落带草本植物氮磷养分浸泡释放实验 王建超, 朱波, 汪涛, 易礼军 (1144)

沂蒙山区典型小流域特殊降雨的磷素输出特征 李振炜, 于兴修, 刘前进, 井光花 (1152)

合肥城区地表灰尘氮磷形态分布及生物有效性 李如忠, 周爱佳, 童芳, 李峰, 钱家忠 (1159)

鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析 张华俊, 陈修康, 韩博平, 罗勇, 杨浩文, 曾艳, 陈敬安 (1167)

三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价 敖亮, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (1176)

黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价 刘志杰, 李培英, 张晓龙, 李萍, 朱龙海 (1182)

竺山湾重金属污染底泥环保疏浚深度的推算 姜霞, 王雯雯, 王书航, 金相灿 (1189)

雷州近海、流沙湾和深圳湾沉积物 PAHs 污染特征分析 赵利容, 孙省利, 柯盛 (1198)

中国与印度典型城市道路街尘中多环芳烃与黑碳的对比研究 潘苏红, 张千, 孙亚莉, 解启来 (1204)

三江平原典型灌区井灌地下水中铁的随水迁移特征 邹元春, 于晓菲, 霍莉莉, 吕宪国, 姜明 (1209)

海水淡化水在既有管网输配的铁释放控制研究 田一梅, 刘扬, 赵鹏, 单金林, 杨所印, 刘伟 (1216)

新生态铁的混凝作用探索 杨雪, 张景成, 关小红 (1221)

饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究 岳婵媛, 缪恒锋, 任洪艳, 阮文权 (1227)

核壳式磁性碳纳米吸附剂的制备及其对水环境中金霉素的吸附研究 王懿萱, 张娣, 牛红云, 孟昭福, 蔡亚岐 (1234)

络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究 秦妹, 邵嘉慧, 何义亮, 李雯奎 (1241)

赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物 张钰, 顾彦, 杨慧, 何燕, 李瑞萍, 黄应平, 张爱清 (1247)

掺氮 Ta₂O₅ 诱发可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津研究 赵璐, 邓一荣, 杜瑛珣, 傅翔 (1252)

O₃/H₂O₂ 降解水中扑灭通效能研究 李绍峰, 孙楚 (1260)

Pr-N 共掺杂 TiO₂ 光电催化降解孔雀石绿动力学 沙爽, 周少奇, 张小娜, 周晓 (1267)

铜陵相思谷尾矿用于处理酸性矿山排水的实验研究 张楠, 陈天虎, 周跃飞, 黎少杰, 金杰, 王延明 (1272)

聚合铝铁对 A²/O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响 温沁雪, 刘爱翠, 陈志强, 施汉昌, 吕炳南 (1278)

温度对污水脱氮系统污染物去除效果及氧化亚氮释放的影响 张婷婷, 张建, 杨芳, 谢慧君, 胡振, 李一冉 (1283)

温度对厌氧氨氧化反应器脱氮效能稳定性的影响 李祥, 黄勇, 郑宇慧, 袁怡, 李大鹏, 潘杨, 张春蕾 (1288)

好氧颗粒污泥处理制糖工业废水厌氧出水的除磷特性研究 王硕, 于水利, 时文歆, 暴瑞玲, 衣雪松, 李建政 (1293)

除磷颗粒污泥系统中不同粒径颗粒的理化特性分析 李志华, 张玉蓉, 杨帆, 李胜, 姬晓琴 (1299)

利用氧化亚氮还原酶基因 (*nosZ*) 评价人工湿地系统中的反硝化菌 王晓君, 陈少华, 张兆基, 肖俊超 (1306)

紫外诱变法提高好氧反硝化菌降解性能的研究 于佳佳, 陈浚, 杨宣, 陈建孟 (1313)

1 株异养硝化菌胞外聚合物的研究 陈哲, 张斌, 湛志强, 邱志刚, 郭迎庆, 李君文, 王景峰 (1318)

氨氮对稀有鮎鲫胚胎及卵黄囊期仔鱼的毒性效应研究 王志坚, 鲁增辉, 石萍 (1323)

多年蔬菜连作对土壤氨氧化微生物群落组成的影响 孟德龙, 杨扬, 伍延正, 吴敏娜, 秦红灵, 朱亦君, 魏文学 (1331)

生物质炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响 王廷廷, 余向阳, 沈燕, 张超兰, 刘贤进 (1339)

水稻光合同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究:¹⁴C连续标记法 聂三安, 周萍, 葛体达, 童成立, 肖和艾, 吴金水, 张杨珠 (1346)

油田污染土壤残留油组成与特征参数分析 王坚, 张旭, 李广贺 (1352)

挥发性氯代烃在湿润土壤中的平衡吸附研究 孟凡勇, 刘锐, 小林刚, 万梅, 余素林, 陈吕军 (1361)

田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究 黄锦孙, 韦东普, 郭雪雁, 马义兵 (1369)

中国磷消费结构的变化特征及其对环境磷负荷的影响 马敦超, 胡山鹰, 陈定江, 李有润 (1376)

基于 3MRA 模型的填埋场安全填埋废物污染物阈值评估方法与应用研究 袁英, 席北斗, 何小松, 魏自民, 李鸣晓, 姜永海, 苏婧, 安达 (1383)

填埋垃圾初始含水率对渗滤液产量的影响及修正渗滤液产量计算公式 兰吉武, 詹良通, 李育超, 陈云敏 (1389)

生物反应器填埋场中邻苯二甲酸二丁酯的迁移转化 方程冉, 龙於洋, 沈东升 (1397)

岩溶区峰丛洼地植被指数的克里格分析 杨奇勇, 蒋忠诚, 马祖陆, 曹建华, 罗为群, 李文军, 段晓芳 (1404)

《环境科学》征订启事(1062) 《环境科学》征稿简则(1107) 信息(1135, 1215, 1396)

饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究

岳婵媛, 缪恒锋, 任洪艳, 阮文权*

(江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122)

摘要: 以饮用水中内分泌干扰物孕激素类甲羟孕酮(MPA)为目标物, 采用臭氧氧化工艺对其进行降解, 对臭氧降解过程动力学进行了研究, 并考察液相臭氧浓度、pH、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)清除剂(HCO_3^-)对降解过程的影响。结果表明, 臭氧在合适条件下能够有效降解水溶液中的MPA, MPA初始浓度为3、5、10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 采用连续臭氧曝气方式降解时, 降解过程遵守一级反应动力学模型; 采用序批式臭氧投加方式进行降解时, 降解过程符合二级反应动力学模型。pH的升高和 HCO_3^- 的添加都会对降解效果产生负面影响。在反应温度为20℃, 采用序批式臭氧投加方式, MPA的去除率从pH=3.10时的89.8%下降到pH=9.02时的74.6%。相同反应条件下, 添加羟基自由基清除剂 HCO_3^- 后, 降解反应速率常数由0.1463 $\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ 下降到0.0495 $\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$, 去除率下降了22.2个百分点。

关键词: 甲羟孕酮; 臭氧氧化; 动力学; 降解速率; 去除率

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)04-1227-07

Degradation of Medroxyprogesterone in Drinking Water by Ozone Oxidation

YUE Chan-yuan, MIAO Heng-feng, REN Hong-yan, RUAN Wen-quan

(School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Kinetics on degradation efficiency of medroxyprogesterone (MPA) by ozonation was investigated in this paper. And the operating parameters such as MPA initial concentration, ozone dosage, pH and radicals scavenger (HCO_3^-) were further discussed. Results showed that MPA could be degraded effectively by ozonation, with a first-order kinetics in continuous ozone aeration system and a second-order kinetics in semibatch ozone aeration system, when the initial concentrations of MPA were 3, 5, 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The increases of pH and the addition of HCO_3^- would bring negative effects to the degradation of MPA. The degradation efficiency of MPA decreased from 89.8% to 54.8% with pH increase from 3.10 to 9.02, and the rate constant k decreased from 0.1463 $\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ to 0.0495 $\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ and the degradation efficiency decreased 22.2 percentage points with the addition of HCO_3^- , in semibatch aeration system.

Key words: medroxyprogesterone; ozone oxidation; kinetics; degradation rate; degradation efficiency

甲羟孕酮(medroxyprogesterone acetate, MPA)是类固醇激素中的一种孕激素药物, 对人体以及动物的内分泌系统、生殖系统、成长发育和免疫系统等方面均有干扰作用, 可能致畸、致突变。有报道显示在雌性2D2F1种小鼠背部皮下注入20 mg MPA, 可促进化学致癌剂二甲苯基萘诱发乳腺肿瘤的癌变作用。同时, 在人群流行病学调查中MPA的致乳腺癌作用也得到证明。3350名妇女服用MPA避孕1~7 a, 检查结果显示有10例患乳腺结节, 其中有两例被确诊为乳腺癌。国际癌症研究中心(IARC)将MPA定义为“人类可能致癌物”, 致癌性归属于2B组^[1]。自20世纪50年代以来, 养殖业通过类固醇激素的广泛应用来提高经济效益, 为这些激素进入食物链, 进入水体环境提供了可乘之机。2002年7月欧盟发生的MPA污染事件在欧洲触发了一轮食品危机, 引起各国食品安全部门对激素的高度重视^[2]。2010年中国的奶粉事件也引起了国家食品安全部门对激素检测的密切关注。有关部门对水质的监测显示, 在地表

水甚至是饮用水中也检测到一些药物及个人护理品(PPCPs)、MPA、雌二醇(E2)等和农药类的内分泌干扰物(EDCs)^[3]。EDCs对人体的发育、生长和繁殖等一系列的过程都会产生副作用, 在水环境中尤其是与人类身体健康直接相关的饮用水方面, 越来越受到人们的重视。因此, 为保证人民饮食安全和身体健康, 在饮用水处理过程中对包括MPA在内的各种EDCs的监测及去除是当务之急。目前国内外饮用水处理广泛采用的絮凝、过滤和氯化等传统工艺对PPCPs、MPA和E2等各种激素并不能完全去除^[3]。其中采用铁盐和铝盐的絮凝沉淀不仅对MPA等的内分泌干扰物的去除效果不明显, 而且工艺成本较高。通常采用的氯化处理工艺会产生氯化副产物, 其

收稿日期: 2011-06-09; 修订日期: 2011-08-22

基金项目: 教育部高等学校科技创新工程重大项目培育基金项目(708048)

作者简介: 岳婵媛(1988~), 女, 硕士, 主要研究方向为饮用水深度处理技术, E-mail: yuechy1@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wqruan@jiangnan.edu.cn

毒性并不逊于原污染物^[4]. 有些工艺采用了微滤、超滤和纳滤技术, 虽然能去除高浓度的 EDCs, 但是高昂的膜维护费是膜技术的瓶颈^[5]. 近几年诸多研究表明, 臭氧氧化技术对饮用水和市政污水中的大多数有机污染物都有很高的去除率^[6-9], 具有很好的应用前景. 比如 Huber 等^[10] 研究表明, 在臭氧投加量为 $2 \sim 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 市政污水中的 11 种激素药物去除率均可达 90% 以上. 然而对臭氧氧化有机污染物的研究调研显示, 在科学研究领域, 目前的臭氧氧化过程及影响因素研究大多是针对天然雌激素 (E1、E2、E3) 和最常见药物^[11,12], 而对孕酮和合成孕激素 (甲羟孕酮、炔诺酮、左炔诺孕酮) 等的研究很少^[13,14].

本研究主要分析了臭氧对 MPA 的氧化降解过程和影响因素. 首先, 从产生臭氧的经济成本以及臭氧与 MPA 按比例发生反应的特征出发^[15], 选择分析连续式和序批式 2 种氧化方式下的动力学反应模型. 其次, 从臭氧的 2 种主要氧化途径——臭氧分子的直接氧化和臭氧分解产生的羟基自由基的间接氧化出发, 研究在一定的反应条件下, 改变初始溶液的 pH 和添加羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 清除剂 (HCO_3^-) 对降解过程的影响, 并进行动力学模型拟合, 以期对臭氧降解 MPA 技术在饮用水处理工艺中的实际应用提供数据支持和理论指导.

1 材料与方法

1.1 实验主要试剂与仪器

甲羟孕酮 (MPA) 标准品 (99%) 购自 Sigma 公司 (美国), 甲醇、乙腈 (色谱纯) 购自 TEDIA 公司 (德国), 溶液均用电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水配制, 硫代硫酸钠、叔丁醇、碳酸氢钠、磷酸、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、碘化钾、碘酸钾、硼酸、硫酸、双氧水等药品与试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司.

纯氧购自无锡新南化学气体有限公司, COM-AD-01 臭氧发生器、GM-6000-OEM 臭氧在线检测仪购自鞍山安思罗斯环保有限公司. UV-6100 紫外可见分光光度计购自上海棱光技术有限公司.

1.2 实验流程

连续式氧化工艺: 实验采用连续曝气混合式反应器, 配制实验所需浓度的 MPA 溶液装入反应瓶中, 由超纯氧经过臭氧发生器制得 O_3/O_2 混合气体, 经砂芯曝气头连续通入反应瓶使得臭氧与 MPA 充分接触, 碘化钾溶液吸收尾气. 流程如图 1 所示.

实验温度控制在 20°C , 混合气体的流量为 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 臭氧在线检测仪在线检测气相中臭氧浓度, 待所产生的臭氧达到所需浓度并稳定后加入反应液, 一定反应时间后取样, 立即加入装有 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫代硫酸钠的取样瓶以终止反应, 待进一步液相色谱检测分析. 每批实验重复 3 次, 结果取平均值.

序批式氧化工艺: 采用连续曝气的方法制得饱和臭氧水, 混合定量臭氧水和 MPA 水溶液于一系列密闭反应瓶中, 使其充分反应, 分别在各瓶中于 0、0.5、1、2、3、5、7、10 min 加入 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫代硫酸钠溶液 $20 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 以阻止反应, 取样于标准液相瓶中待进一步液相色谱检测分析. 每批实验重复 3 次, 结果取平均值.

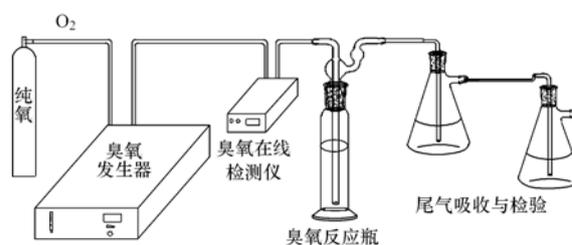


图 1 实验流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of experiment system

1.3 分析方法

气相中臭氧浓度由在线臭氧检测仪在线测定. 液相中臭氧浓度采用硼酸-碘化钾分光光度法测定^[16,17].

MPA 浓度使用 HPLC (Dionex Ultimate3000, 美国) 检测. 色谱柱 Acclaim 120, C_{18} , $5 \mu\text{m}$ Analytical ($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$), 柱温 30°C , 流动相: 乙腈: 水 = 8:2, 流速: $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 检测波长 240 nm . MPA 的出峰时间如图 2 所示为 6.36 min . 另外从 HPLC 的图谱上可以看出臭氧对 MPA 的氧化效果: 在反应温度为 20°C , 初始 MPA 浓度为 $9.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下, 采用序批式臭氧氧化方式, 反应进行 5 min 时, MPA 的降解率达 81.6%.

采用超高效液相色谱仪 (Waters ACQUITY UPLC, 美国) 对氧化前后的 MPA 样品进行定性分析, 色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C_{18} 柱 ($1.7 \mu\text{m}$, $2.1 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$); 检测器: Waters ACQUITY PDA; 甲醇-0.2% 甲酸溶液梯度洗脱 (体积比): 0 ~ 0.1 min (30:70), 0.1 ~ 10 min, 甲醇: 0.2% 甲酸由 30:70 线性上升为 100:0, 10 ~ 12 min (100:0), 12 ~ 12.1 min 甲醇: 0.2% 甲酸由 100:0 线性下降为 30:

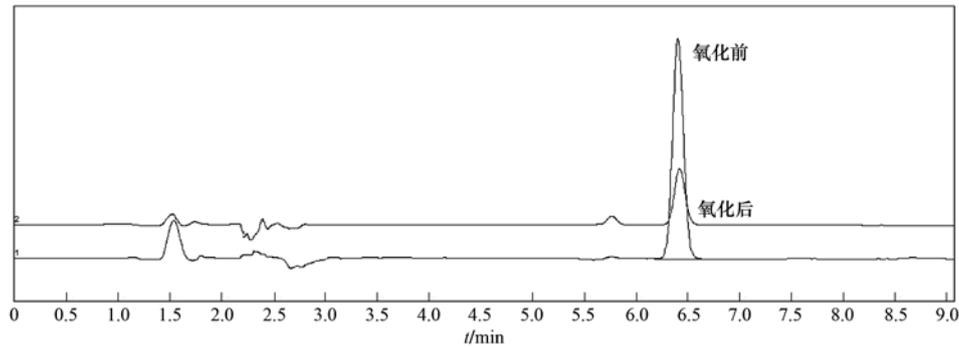


图2 臭氧氧化对MPA降解前后色谱图

Fig. 2 HPLC chromatographs of MPA before and after ozonation

70; 柱温: 45℃; 检测波长: 200 ~ 700 nm; 流速: 0.3 mL·min⁻¹; 进样量: 1 μL. 质谱条件为: 电喷雾离子源, 正离子扫描; 毛细管电压: 3 500 V; 锥孔电压: 20 V; 离子源温度: 100℃; 脱溶剂气温度: 250℃;

锥孔反吹气流量: 50 L·h⁻¹; 扫描范围(*m/z*): 50 ~ 800; 检测器电压: 1 600 V. MPA 的色谱和质谱图分别如图 3 所示. MPA 的出峰时间为 5.98 min, 分子离子峰 *m/z* 为 387.2, 生成的碎片离子峰 *m/z* 主要

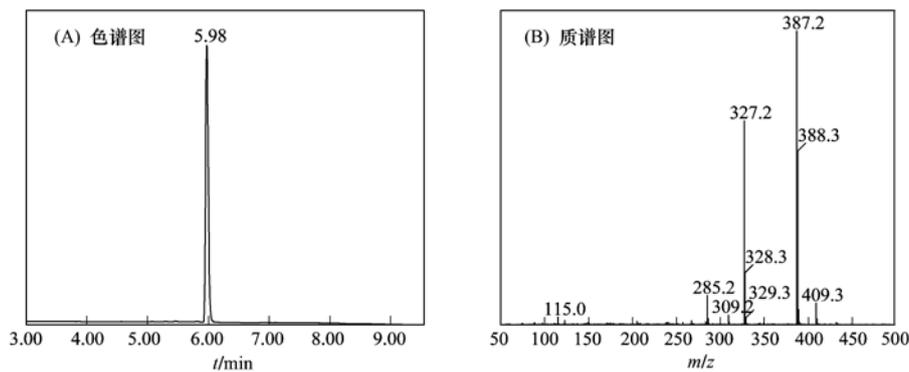


图3 MPA的UPLC-MS谱图

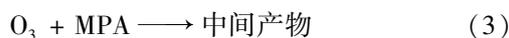
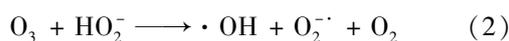
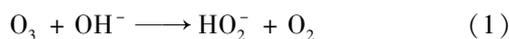
Fig. 3 UPLC chromatographs and mass spectrum of MPA

有 327.2、309.2 和 285.2.

2 结果与讨论

2.1 臭氧氧化MPA的动力学分析

臭氧对有机物的氧化降解反应主要是通过臭氧分子的直接氧化和羟基自由基的间接反应, 羟基自由基由臭氧分解产生, 可将反应历程表示如下:



MPA 的臭氧氧化反应动力学方程式可表达为:

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_{\text{O}_3}[\text{M}][\text{O}_3] + k_{\cdot\text{OH}}[\text{M}][\cdot\text{OH}] \quad (5)$$

式中, $[\text{M}]$ 表示反应中 MPA 的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), $[\text{O}_3]$

表示液相臭氧的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), k_{O_3} 、 $k_{\cdot\text{OH}}$ 分别表示 O_3 和 $\cdot\text{OH}$ 与 MPA 的反应速率常数 [$\text{L}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$].

在一定反应温度和 pH 条件下, Von Gunten^[18] 研究显示羟基自由基的浓度和臭氧分子的浓度存在一定的比例关系, 即:

$$R_0 = [\cdot\text{OH}]/[\text{O}_3] \quad (6)$$

式中 R_0 为常数, 将式(6)代入式(5)得:

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{M}]}{dt} &= k_{\text{O}_3}[\text{M}][\text{O}_3] + k_{\cdot\text{OH}}R_0[\text{M}][\text{O}_3] \\ &= (k_{\text{O}_3} + k_{\cdot\text{OH}}R_0)[\text{M}][\text{O}_3] \end{aligned} \quad (7)$$

此反应为二级反应, 反应动力学方程可进一步表示为^[19,20]:

$$-\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_0[\text{M}][\text{O}_3] \quad (8)$$

其中,

$$k_0 = k_{O_3} + k_{\cdot OH}R_0 \quad (9)$$

式中, k_{O_3} 、 $k_{\cdot OH}$ 同式(5), k_0 表示臭氧的反应速率常数 [$L \cdot (mg \cdot min)^{-1}$], R_0 表示 $[O_3]$ 与 $[\cdot OH]$ 的比例常数.

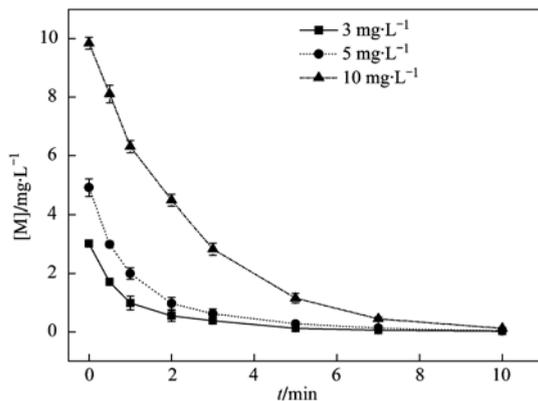
2.1.1 臭氧氧化 MPA 准一级动力学拟合

在一定温度和 pH 条件下, 反应体系中液相臭氧浓度随气体不断通入, 5 min 内基本达到饱和状态. 不同温度、初始 pH 条件下, 液相臭氧饱和值有很大差异, 中性和低温条件下液相臭氧饱和值较大. 当采用连续反应方式时, 在臭氧连续供给条件下, 反应体系中溶解的臭氧浓度几乎不变, 所以臭氧浓度可以近似作为常数, 式(8)可简化为:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{obs}[M] \quad (10)$$

式中 $k_{obs} = k_0[O_3]$, 式(10)两边积分得:

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = -k_{obs}t \quad (11)$$



式中, $[M]$ 表示反应中 MPA 的浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), $[M]_0$ 表示反应中 MPA 的初始浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), k_{obs} 表示臭氧的反应速率常数 (min^{-1}). 式(11)形同一级动力学方程, 即准一级动力学方程.

对不同初始浓度的 MPA 进行臭氧氧化研究, 采用连续反应方式, 气相臭氧浓度为 $10 mg \cdot L^{-1}$, 液相臭氧浓度基本稳定在 $9.30 mg \cdot L^{-1}$. 反应温度为 $20^\circ C$, 初始 pH 7.0, MPA 的初始浓度分别为 3、5、 $10 mg \cdot L^{-1}$, 经臭氧氧化 2 min, 去除率均达 50% 以上, 臭氧对 MPA 的去除率随时间的延长不断提高, 反应进行 10 min 时对 MPA 的去除率高达 99.0%. 反应遵循准一级动力学模型, 图 4 显示 MPA 在臭氧氧化过程中的浓度变化, $\ln([M]/[M]_0)$ 对 t 作图得直线关系, 相关系数 $R^2 > 0.98$, 降解速率常数分别为 0.475 5、0.509 1、0.445 6 min^{-1} . 由此可见, 在本实验条件下, 臭氧过量且浓度值可以近似为常数时, 臭氧对 MPA 的降解速率基本不受 MPA 初始浓度的影响, 与一级动力学有很好的相关性^[15].

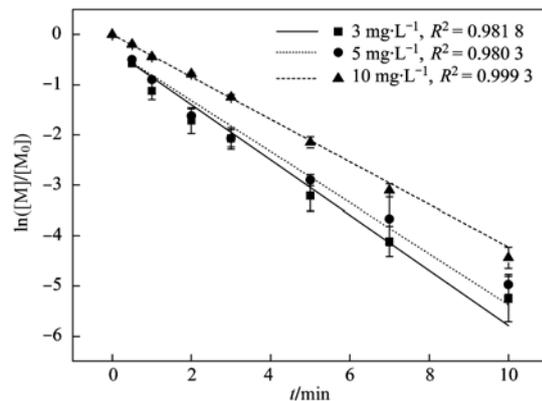


图 4 MPA 降解过程的一级动力学拟合

Fig. 4 Simulation of reaction kinetics of MPA degradation with the first-order model

2.1.2 臭氧氧化 MPA 二级动力学拟合

由于本研究实验系统无法实现气相臭氧的回收利用, 采用连续反应方式进行的氧化工艺将导致大量臭氧流失, 增加了经济成本. 为了考察饮用水深度处理过程中的最佳投加量, 本研究采用序批式氧化工艺投加定量臭氧和 MPA 来确定其反应机制和效能. 在该反应系统中 MPA 浓度 $[M]$ 和臭氧浓度 $[O_3]$ 都是作为变量进行考察, 如式(8). 同时根据 Barron 等^[15] 研究显示臭氧氧化 MPA 的反应过程中, MPA 和臭氧消耗存在确定的比例关系, 即:

$$[O_3] = k_{O_3, M}[M] \quad (12)$$

式中, $[M]$ 表示反应中 MPA 的浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), $[O_3]$

表示反应中臭氧的浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), $k_{O_3, M}$ 表示臭氧与 MPA 的反应系数.

反应式(8)可简写为:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_0 \cdot k_{O_3, M}[M]^2 \quad (13)$$

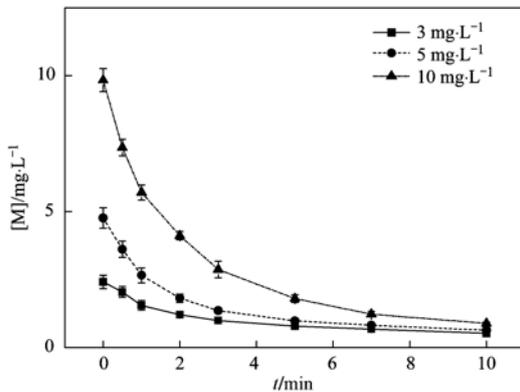
两边积分得:

$$\frac{1}{[M]} - \frac{1}{[M]_0} = kt \quad (14)$$

式中, $k = k_0 \cdot k_{O_3, M}$, $[M]$ 表示反应中 MPA 的浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), $[M]_0$ 表示反应中 MPA 的初始浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), k 表示臭氧的反应速率常数 [$L \cdot (mg \cdot min)^{-1}$]^[21].

对不同初始浓度的 MPA 进行臭氧氧化研究, 采

用序批式反应方式,反应温度为 20℃,初始 pH 7.0,MPA 的初始浓度分别为 3、5、10 mg·L⁻¹,反应遵循二级动力学模型,如图 5 显示 MPA 在臭氧氧化过程中的浓度变化,1/[M] 对 t 作图得直线关系,相关系数 R² > 0.98,降解速率常数分别为 0.146 3、0.137 2



和 0.103 9 L·(mg·min)⁻¹, 决定系数 R² 分别为 0.987 5、0.988 5 和 0.994 6. 这与 Barron 等^[15] 研究相似,在不能保证体系中臭氧浓度过量且不变的情况下,臭氧对 MPA 的降解反应与二级动力学有很好的相关性.

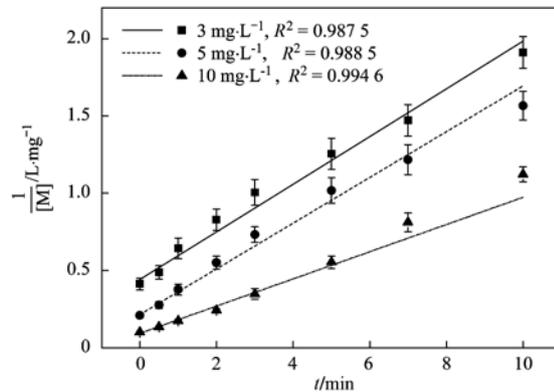


图 5 MPA 降解过程的二级动力学拟合

Fig. 5 Simulation of reaction kinetics of MPA degradation with the second-order model

MPA 在连续式和序批式 2 种氧化降解方式下去除率如表 1 所示. 相同反应条件下,臭氧投加量越大,去除率相对越高. 反应 10 min 时,采用 10 mg·L⁻¹ 臭氧连续曝气的反应瓶中 MPA 的去除率达 98.8%,而采用序批式氧化的去除率为 90.9%. 虽然去除率有所下降,但序批式反应中臭氧发生器需供应的臭氧量仅为连续式反应中的 1/5,降低了臭氧的需求量. 综合考虑,序批式氧化是实验室研究型实验的一种经济的氧化方式.

2.2 臭氧氧化 MPA 的影响因素研究

2.2.1 pH 的影响

臭氧氧化作为一种水处理技术降解水中的有机污染物,主要通过 2 种途径:一种是通过溶解在水中的臭氧分子(O₃)对有机物的直接氧化,另一种是臭氧分解的羟基自由基(·OH)对有机物的间接进攻. 反应体系的 pH 是影响臭氧氧化降解途径的重要因素.

表 1 不同臭氧氧化方式对 MPA 去除率的影响

Table 1 Difference of MPA degradation efficiency by two oxidation methods

项目	MPA 初始浓度/mg·L ⁻¹					
	3	3	5	5	10	10
反应时间/min	5	10	5	10	5	10
序批式氧化去除率/%	67.0	78.4	79.4	86.6	81.6	90.9
连续式氧化去除率/%	96.0	99.5	94.5	99.3	88.3	98.8

在酸性体系中臭氧分子的氧化电势为 2.07 V,而在碱性体系中臭氧分子的氧化电势为 1.24 V^[22,23],可见在酸性条件下臭氧分子的氧化能力更

高^[24],通常为主导反应. 而自由基间接反应无选择性并且反应速度快,但是·OH的引发过程受 OH⁻ 的影响,OH⁻ 浓度越大引发自由基反应越快,通常在相同条件下,碱性体系中自由基间接反应为主导反应.

本实验中控制 MPA 的初始浓度分别为 7.31、5.04、5.36 和 6.59 mg·L⁻¹,反应液的 pH 分别为 3.10、5.08、7.12、9.02,采用序批式氧化方式进行反应,反应温度为 20℃. 用二级动力学方程 $\frac{1}{[M]} - \frac{1}{[M]_0} = kt$ 拟合降解过程中 MPA 浓度与时间的变化

关系,如图 6 所示. 臭氧降解 MPA 在酸性条件下的降解速率常数高于在碱性条件下,随着 pH 的上升,反应速率常数 k 逐渐降低,由 pH = 3.10 时的 0.113 7 下降到 pH = 9.02 时的 0.043 5. 反应进行 10 min 时,MPA 的去除率从 pH = 3.10 时的 89.8% 下降到 pH = 9.02 时的 74.6% (见表 2). 理论上对于有机物的臭氧氧化反应,在碱性条件下的降解效率要高于在酸性条件下,但是本研究结果发现在酸性条件下臭氧对 MPA 的降解效果更好,说明 MPA 的臭氧氧化降解过程中 O₃ 的直接分子反应占主导地位. 可能的原因是在臭氧氧化有机物过程中,氧化中间产物对自由基的竞争力强于 MPA,中间产物大量消耗自由基从而影响 MPA 的去除效果. 同时,在碱性条件下,随着反应的进行,最终产物碳酸盐和碳酸氢盐不断积累,从而影响 MPA 的去除效果.

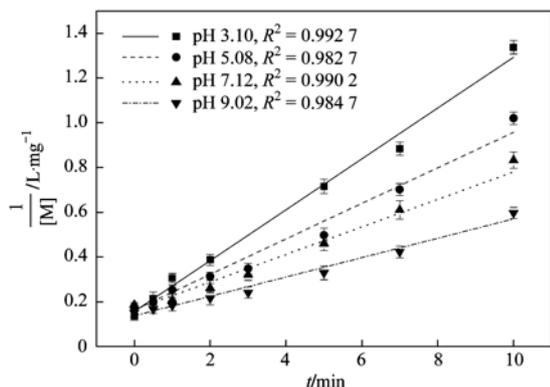


图6 pH对MPA降解过程的影响

Fig. 6 Effects of pH on degradation of MPA

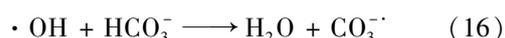
表2 不同pH降解MPA的二级动力学模型的拟合参数

Table 2 Parameters of second-order kinetics models on degradation of MPA under different pH values

序号	反应液初始 pH	k / $L \cdot (mg \cdot min)^{-1}$	R^2	去除率/%
1	3.10	0.1137	0.9927	89.8
2	5.08	0.0821	0.9827	80.5
3	7.12	0.0668	0.9902	77.6
4	9.02	0.0435	0.9847	74.6

2.2.2 自由基清除剂的影响

碳酸盐(CO_3^{2-})和碳酸氢盐(HCO_3^-)是自然水体中最常见的无机盐,作为羟基自由基淬灭剂能够捕获反应体系中的自由基,分别发生下列反应:

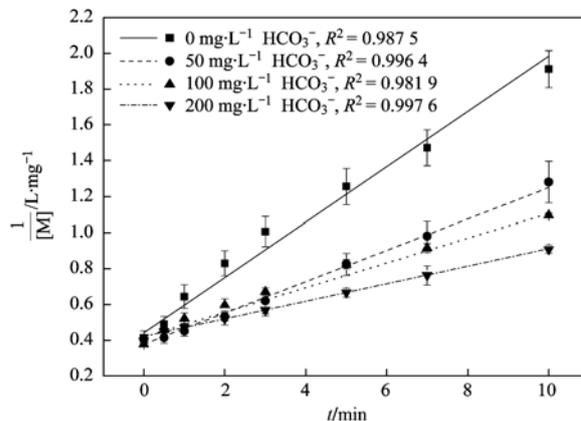


大量消耗臭氧分解产生的 $\cdot OH$,使得自由基链式反应中断,影响整个降解过程的反应速率.一般情况下自然水体中自由基清除剂 HCO_3^- 的浓度为50~200 $mg \cdot L^{-1}$ [25,26].为了考察自然条件下无机离子对饮用水深度处理的影响,本实验通过在反应液中添加 HCO_3^- 来考察羟基自由基对MPA臭氧氧化的效果.

本实验考察了不同浓度的 HCO_3^- 对MPA降解过程的影响,MPA的初始浓度为2.42 $mg \cdot L^{-1}$,加入50、100、200 $mg \cdot L^{-1}$ 的 $NaHCO_3$ 溶液,采用序批式氧化方式进行反应,反应温度为20℃,反应液的pH为7.12.反应进行10 min,用二级动力学方程 $\frac{1}{[M]}$

$-\frac{1}{[M]_0} = kt$ 拟合降解过程中MPA浓度与时间的变化关系,如图7所示.随着所添加的 HCO_3^- 浓度的逐渐增加,反应速率常数由原始的0.1463

$L \cdot (mg \cdot min)^{-1}$ 逐渐下降到添加200 $mg \cdot L^{-1}$ 碳酸氢钠的0.0495 $L \cdot (mg \cdot min)^{-1}$,去除率由78.4%下降到56.2%(见表3).研究结果进一步说明了臭氧氧化MPA存在臭氧分子直接氧化和自由基间接氧化2个途径,并且自由基清除剂的添加阻碍了自由基氧化途径,影响整个反应MPA的去除效果,降低了去除率.

图7 自由基清除剂(HCO_3^-)对MPA降解过程的影响Fig. 7 Effect of HCO_3^- on degradation of MPA表3 添加 HCO_3^- 后降解MPA的二级动力学模型的拟合参数Table 3 Parameters of the second-order kinetics models on degradation of MPA under the addition of HCO_3^- in existence

序号	HCO_3^- 浓度 / $mg \cdot L^{-1}$	k / $L \cdot (mg \cdot min)^{-1}$	R^2	去除率/%
1	0	0.1463	0.9875	78.4
2	50	0.0894	0.9964	68.3
3	100	0.0691	0.9819	65.4
4	200	0.0495	0.9976	56.2

3 结论

(1)初始浓度为3、5、10 $mg \cdot L^{-1}$ 的MPA,采用浓度为10 $mg \cdot L^{-1}$ 的臭氧进行连续式氧化时,降解过程遵守一级动力学模型 $\ln \frac{[M]}{[M]_0} = -k_{obs}t$, $R^2 > 0.98$,降解速率常数分别为0.4755、0.5091、0.4456 min^{-1} .采用序批式氧化方式降解MPA时,降解过程符合二级动力学方程 $\frac{1}{[M]} - \frac{1}{[M]_0} = kt$, $R^2 > 0.98$,始浓度为3、5、10 $mg \cdot L^{-1}$ 的MPA的降解速率常数分别为0.1463、0.1372和0.1039 $L \cdot (mg \cdot min)^{-1}$.

(2) pH的升高和 HCO_3^- 的添加都会对降解效果产生负面影响.在相同的反应条件下,体系pH从3.10上升到9.02,MPA的去除速率下降了15.2%;添加羟基自由基清除剂 HCO_3^- 200 $mg \cdot L^{-1}$,MPA的

去除率下降了 22.2 个百分点. 说明在臭氧降解 MPA 过程中臭氧分子的直接氧化方式贡献率大于自由基间接氧化的贡献率.

参考文献:

- [1] Nioka C L, Laura P P, Melissa A Y, *et al.* Effects of long-term treatment with 17 β -estradiol and medroxyprogesterone acetate on water maze performance in middle aged female rats [J]. *Hormones and Behavior*, 2010, **58**(2): 200-207.
- [2] Gai L, Zhang J L, Zhang H Z, *et al.* Effect of depot medroxyprogesterone acetate (DMPA) on bone mineral density in women of reproductive age [J]. *Journal of Reproduction and Contraception*, 2009, **20**(1): 51-56.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Snyder S A, Adham S, Redding A M, *et al.* Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals [J]. *Desalination*, 2007, **202**(1-3): 156-181.
- [6] Ikehata K, Naghashkar N J, El-Din M G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review [J]. *Ozone Science and Engineering*, 2006, **28**(6): 353-414.
- [7] Hua W, Bennett E R, Letcher R J. Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada [J]. *Water Research*, 2006, **40**(12): 2259-2266.
- [8] Vieno N M, Harkki H, Tuhkanen T, *et al.* Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(14): 5077-5084.
- [9] Gagnon C, Lajeunesse P, Cejka F, *et al.* Degradation of selected acidic and neutral pharmaceutical products in a primary-treated wastewater by disinfection processes [J]. *Ozone Science and Engineering*, 2008, **30**(5): 387-392.
- [10] Huber M M, Göbel A, Joss A, *et al.* Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents; a pilot study [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(11): 4290-4299.
- [11] Huber M M, Canonica S, Park G Y, *et al.* Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(5): 1016-1024.
- [12] Deborde M, Rabouan S, Duguet J P, *et al.* Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(16): 6086-6092.
- [13] Viglino L, Aboufadel K, Prévost M, *et al.* Analysis of natural and synthetic estrogenic endocrine disruptors in environmental waters using online preconcentration coupled with LC-APPI-MS/MS [J]. *Talanta*, 2008, **76**(5): 1088-1096.
- [14] Broséus R, Vincent S, Aboufadel K, *et al.* Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment [J]. *Water Research*, 2009, **43**(18): 4707-4717.
- [15] Barron E, Deborde M, Rabouan S, *et al.* Kinetic and mechanistic investigations of progesterone reaction with ozone [J]. *Water Research*, 2006, **40**(11): 2181-2189.
- [16] 余辉菊, 杨晓松. 硼酸-碘化钾紫外分光光度法测定饮用纯净水中残留臭氧 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2001, **11**(3): 326-328.
- [17] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. *Water Research*, 1981, **15**(4): 449-456.
- [18] Von Gunten U. Ozonation of drinking water; part I. oxidation kinetics and product formation [J]. *Water Research*, 2003, **37**(7): 1443.
- [19] 张可佳, 高乃云, 殷娣娣, 等. 臭氧氧化降解微囊藻毒素-LR 的动力学研究 [J]. *同济大学学报 (自然科学版)*, 2009, **37**(7): 919-924.
- [20] 缪恒锋, 陆新, 严群, 等. 微囊藻毒素-LR 的臭氧降解研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(11): 3288-3292.
- [21] 邢思初, 隋铭皓, 朱春艳. 臭氧氧化水中有机污染物作用规律及动力学研究方法 [J]. *四川环境*, 2010, **29**(6): 112-117.
- [22] Al Momani F, Smith D W, El-Din M G. Degradation of cyanobacteria toxin by advanced oxidation processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **150**(2): 238-249.
- [23] Shawwa A R, Smith D W. Kinetics of microcystin-LR oxidation by ozone [J]. *Ozone Science and Engineering*, 2001, **23**(2): 161-170.
- [24] 张可佳, 殷娣娣, 高乃云, 等. 水中两种微囊藻毒素的臭氧氧化及其影响因素 [J]. *中国环境科学*, 2008, **28**(10): 877-882.
- [25] Oguz E, Keskinler B. Removal of colour and COD from synthetic textile wastewaters using O_3 , PAC, H_2O_2 and HCO_3^- [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151**(2-3): 753-760.
- [26] Alaton I A, Kormmuller A, Jekel M R. Ozonation of spent reactive dye-baths; effect of HCO_3^-/CO_3^{2-} alkalinity [J]. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 2002, **128**(8): 689-696.

CONTENTS

Quantitative Estimation Source of Urban Atmospheric CO ₂ by Carbon Isotope Composition	LIU Wei, WEI Nan-nan, WANG Guang-hua, <i>et al.</i> (1041)
Moisture Sources of Guangzhou During the Freezing Disaster Period in 2008 Indicated by the Stable Isotopes of Precipitation	LIAO Cong-yun, ZHONG Wei, MA Qiao-hong, <i>et al.</i> (1050)
Optical Properties of Aerosol During Haze-Fog Episodes in Beijing	YU Xing-na, LI Xin-mei, DENG Zen-grandeng, <i>et al.</i> (1057)
Secondary Organic Tracers in Summer PM _{2.5} Aerosols from Baima Spring Scenic Area, Yaan, Sichuan Province	DAI Dong-jue, LI Li, LIU Zi-fang, <i>et al.</i> (1063)
Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust	QIAO Yue-zhen, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1071)
<i>Platanus orientalis</i> Foliar N% and δ ¹⁵ N Responses to Nitrogen of Atmospheric Wet Deposition in Urban Area	WANG Yan-li, XIAO Hua-yun, XIAO Hong-wei (1080)
Distribution and Controlling Factors of Nitric Oxide Concentrations in Surface Seawater of Jiaozhou Bay and Adjacent Waters	XUE Chao, LIU Chun-ying, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (1086)
Uncertainty Characterization Approaches for Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Taihu Lake	GUO Guang-hui, WU Feng-chang, HE Hong-ping, <i>et al.</i> (1091)
Preliminary Analysis of Spatiotemporal Variation of Water Quality and Its Influencing Factors in the Jiulong River Watershed	HUANG Jin-liang, HUANG Ya-ling, LI Qing-sheng, <i>et al.</i> (1098)
Ecological Stoichiometric Relationships of Periphyton Community Elemental Composition and Variations of Water Quality in the Chaobai River CUI Jing-guo, SHAN Bao-qing, WANG Shuai (1108)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality of Panxi River in Spring	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (1114)
Weathering Seasonal Variations in Karst Valley in Southwest China	XIAO Qiong, SHEN Li-cheng, YANG Lei, <i>et al.</i> (1122)
Algal Community Structure and Water Quality Assessment on Drawdown Area of Kaixian Waters in Three Gorges Reservoir During Winter Storage Period GUO Jing-song, XIE Dan, LI Zhe, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics of Phytoplankton Community Changes in Dianshan Lake During Peak Period of Algal Blooms	XU Chun-yan, YANG Jie, MA Ming-rui, <i>et al.</i> (1136)
Nitrogen and Phosphorus Release from Herbaceous Vegetation Under Simulated Inundation Experiment of Water-Level Fluctuation Zone in the Three Gorges Reservoir Area WANG Jian-chao, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (1144)
Output Characteristics of Non-point Phosphorus from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area Under the Special Rainfall	LI Zhen-wei, YU Xing-xiu, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (1152)
Distribution and Bioavailability of Nitrogen and Phosphorus Species in the Urban Dusts from Hefei City	LI Ru-zhong, ZHOU Ai-jia, TONG Fang, <i>et al.</i> (1159)
Distribution and Pollution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Hedi Reservoir	ZHANG Hua-jun, CHEN Xiu-kang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (1167)
Heavy Metals Distribution and Risk Assessment of Sediments in the Riverine Wetland of Sanmenxia Reservoir	AO Liang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1176)
Regional Distribution and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in Surface Sediments from Coastal Wetlands of the Yellow River Delta LIU Zhi-jie, LI Pei-ying, ZHANG Xiao-long, <i>et al.</i> (1182)
Calculation of Environmental Dredging Depth of Heavy Metal Polluted Sediments in Zhushan Bay of Taihu Lake	JIANG Xia, WANG Wen-wen, WANG Shu-hang, <i>et al.</i> (1189)
Characteristics of PAHs Pollution in Sediments from Leizhou Coastal Marine Area, Liusha Bay and Shenzhen Bay	ZHAO Li-rong, SUN Sheng-li, KE Sheng (1198)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Road Dusts from Typical Cities of China and India	PAN Su-hong, ZHANG Gan, SUN Ya-li, <i>et al.</i> (1204)
Waterborne Iron Migration by Groundwater Irrigation Pumping in a Typical Irrigation District of Sanjiang Plain	ZOU Yuan-chun, YU Xiao-fei, HUO Li-li, <i>et al.</i> (1209)
Research on Controlling Iron Release of Desalted Water Transmitted in Existing Water Distribution System	TIAN Yi-mei, LIU Yang, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (1216)
Exploration of Newly-Formed Ferric as the Coagulant	YANG Xue, ZHANG Jing-cheng, GUAN Xiao-hong (1221)
Degradation of Medroxyprogesterone in Drinking Water by Ozone Oxidation	YUE Chan-yuan, MIAO Heng-feng, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (1227)
Synthesis of Core/Shell Structured Magnetic Carbon Nanoparticles and Its Adsorption Ability to Chlortetracycline in Aquatic Environment WANG Yi-xuan, ZHANG Di, NIU Hong-yun, <i>et al.</i> (1234)
Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Complexation-Ultrafiltration Process	QIN Shu, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang, <i>et al.</i> (1241)
Degradation of Organic Pollutants by Photo-Fenton-Like System with Hematite	ZHANG Yu, GU Yan, YANG Hui, <i>et al.</i> (1247)
Study on the Degradation of Atrazine in Photo-Fenton-Like System Under Visible Light Irradiation Promoted by N-doped Ta ₂ O ₅	ZHAO Lu, DENG Yi-rong, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1252)
Degradation of Prometon by O ₃ /H ₂ O ₂	LI Shao-feng, SUN Chu (1260)
Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Malachite Green by Pr-N Co-doped TiO ₂ Photocatalyst	SHA Shuang, ZHOU Shao-qi, ZHANG Xiao-na, <i>et al.</i> (1267)
Experimental Study on Acid Mine Drainage Treatment Using Mine Tailings of Xiangsi Valley, Tongling, China	ZHANG Nan, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (1272)
Effect of Polymeric Aluminum-iron on EPS and Bio-flocculation in A ² /O System	WEN Qin-xue, LIU Ai-cui, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Temperature on Pollutant Removal and Nitrous Oxide Emission of Wastewater Nitrogen Removal System	ZHANG Ting-ting, ZHANG Jian, YANG Fang, <i>et al.</i> (1283)
Effect of Temperature on Stability of Nitrogen Removal in the ANAMMOX Reactor	LI Xiang, HUANG Yong, ZHENG Yu-hui, <i>et al.</i> (1288)
Phosphorus Removal Characteristics by Aerobic Granules in Normal Molasses Wastewater After Anaerobic Treatment	WANG Shuo, YU Shui-li, SHI Wen-xin, <i>et al.</i> (1293)
Physicochemical Characteristics of Granules with Different Size in a Granular Sludge System for Phosphorus Removal	LI Zhi-hua, ZHANG Yu-rong, YANG Fan, <i>et al.</i> (1299)
Denitrifying Bacteria of Constructed Wetland System Based on Nitrous Oxide Reductase Gene (<i>nosZ</i>)	WANG Xiao-jun, CHEN Shao-hua, ZHANG Zhao-ji, <i>et al.</i> (1306)
Improving Degradation Ability of an Aerobic Denitrifier by Ultraviolet Mutagenesis	YU Jia-jia, CHEN Jun, YANG Xuan, <i>et al.</i> (1313)
Characteristics of the Extracellular Polymeric Substances of a Heterotrophic Nitrifying Bacterium Strain	CHEN Zhe, ZHANG Bin, SEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1318)
Study on Toxic Effects of Ammonia on Embryonic and Yolk-sac Stage Larvae of Rare minnow WANG Zhi-jian, LU Zeng-hui, SHI Ping (1323)
Effects of Continuous Cropping of Vegetables on Ammonia Oxidizers Community Structure	MENG De-long, YANG Yang, WU Yan-zheng, <i>et al.</i> (1331)
Impact of Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Chlorantraniliprole in Soils	WANG Ting-ting, YU Xiang-yang, SHEN Yan, <i>et al.</i> (1339)
Quantifying Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Photo-assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	NIE San-an, ZHOU Ping, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1346)
Compositions and Diagnostic Ratios of Heavily Degraded Crude Oil Residues in Contaminated Soil in Oilfields	WANG Jian, ZHANG Xu, LI Guang-he (1352)
Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Humid Soils	MENG Fan-yong, LIU Rui, Kobayashi Takeshi, <i>et al.</i> (1361)
Toxicity and Accumulation of Copper and Nickel in Wheat Plants Cropped on Alkaline and Acidic Field Soils	HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, <i>et al.</i> (1369)
Change Traits of Phosphorous Consumption Structure in China and Their Effects on Environmental Phosphorous Loads	MA Dun-chao, HU Shan-ying, CHEN Ding-jiang, <i>et al.</i> (1376)
Research Based on 3MRA Model About the Risk Assessment Methods and Applications of the Landfill Waste	YUAN Ying, XI Bei-dou, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (1383)
Impacts of Initial Moisture Content of MSW Waste on Leachate Generation and Modified Formula for Predicting Leachate Generation	LAN Ji-wu, ZHAN Liang-tong, LI Yu-chao, <i>et al.</i> (1389)
Transformation of Dibutyl Phthalate in Bioreactor Landfill	FANG Cheng-ran, LONG Yu-yang, SHEN Dong-sheng (1397)
Kriging Analysis of Vegetation Index Depression in Peak Cluster Karst Area	YANG Qi-yong, JIANG Zhong-cheng, MA Zu-lu, <i>et al.</i> (1404)

《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)

2012年4月15日 33卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 4 Apr. 15, 2012

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@cees.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@cees.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: 70.00 元

国外发行代号: M 205

国内外公开发 行