

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第11期

Vol.36 No.11

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

北京市大气气溶胶中糖类化合物的组成及来源	梁林林, Guenter Engling, 段凤魁, 马永亮, 程远, 杜祯宇, 贺克斌 (3935)
北京大气 PM _{2.5} 与惰性 SiO ₂ 的生物毒性比较	刘梦娇, 黄艺, 文航, 邱国玉 (3943)
APEC 期间北京及周边城市 AQI 区域特征及天气背景分析	高庆先, 刘俊蓉, 王宁, 李文涛, 高文康, 苏布达 (3952)
2000 ~ 2014 年北京市 SO ₂ 时空分布及一次污染过程分析	程念亮, 张大伟, 李云婷, 陈添, 李金香, 董欣, 孙瑞雯, 孟凡 (3961)
利用 SPAMS 研究石家庄市冬季连续灰霾天气的污染特征及成因	周静博, 任毅斌, 洪纲, 路娜, 李治国, 李雷, 李会来, 靳伟 (3972)
长江三角洲夏季一次典型臭氧污染过程的模拟	张亮, 朱彬, 高晋徽, 康汉青, 杨鹏, 王红磊, 李月娥, 邵平 (3981)
珠江三角洲区域污染分布及其垂直风场特征	刘建, 吴兑, 范绍佳 (3989)
春季黄渤海海水中尿素分布特征及溶解态氮的组成	李志林, 石晓勇, 张传松 (3999)
洱海流域农业用地与入湖河流水质的关系研究	庞燕, 项颂, 储昭升, 薛力强, 叶碧碧 (4005)
大辽河主要污染源营养盐输入特征	马迎群, 张雷, 赵艳民, 秦延文, 潘晓雪, 曹伟, 刘志超, 杨晨晨 (4013)
三峡库区大宁河沉积物营养盐时空分布及其与叶绿素的相关性分析	张永生, 李海英, 任家盈, 卢佳 (4021)
不同地质背景水库区夏季水-气界面温室气体交换通量研究	李建鸿, 蒲俊兵, 孙平安, 袁道先, 刘文, 张陶, 莫雪 (4032)
周丛生物存在下不同水层氧化还原带的分布及其与微生物的关联	王逢武, 刘玮, 万娟娟, 杨嘉利, 刘雪梅, 向速林, 吴永红 (4043)
华北低平原区地下水中氟分布特征及形成原因: 以南皮县为例	孔晓乐, 王仕琴, 赵焕, 袁瑞强 (4051)
某市典型地段地表水及地下水中氟喹诺酮类抗生素分布特征	崔亚丰, 何江涛, 苏思慧, 杨蕾, 乔肖刚 (4060)
乳山湾邻近海域沉积物中好氧氨氧化微生物分布特征	贺惠, 甄毓, 米铁柱, 张玉, 付璐璐, 于志刚 (4068)
青木关地下河中溶解态甾醇来源及迁移、转化特征	梁作兵, 沈立成, 孙玉川, 王尊波, 江泽利, 张媚, 廖昱, 谢正兰, 张远瞩 (4074)
多环芳烃在岩溶地下表层沉积物-水相的分配	蓝家程, 孙玉川, 肖时珍 (4081)
降雨期间岩溶地下河溶解态多环芳烃变化特征及来源解析	江泽利, 孙玉川, 王尊波, 梁作兵, 任坤, 谢正兰, 张媚, 廖昱 (4088)
重庆南山老龙洞地下河系统重金属分布、迁移及自净能力	任坤, 梁作兵, 于正良, 张宇, 王蓉, 袁道先 (4095)
三峡水库消落带植物汞的分布特征	梁丽, 王永敏, 李先源, 唐振亚, 张翔, 张成, 王定勇 (4103)
物理和生物组合扰动对底泥微界面过程的影响	王忍, 李大鹏, 黄勇, 刘焱见, 陈俊 (4112)
超声、过硫酸钾协同去除水中诺氟沙星的效果	魏红, 史京转, 李佳霖, 李克斌, 赵琳, 韩凯 (4121)
载银活性炭活化过硫酸钠降解酸性橙 7	王忠明, 黄天寅, 陈家斌, 李文卫, 张黎明 (4127)
TiO ₂ 降解迪美唑的动力学及活性物质分析	陈冬梅, 喻泽斌, 孙蕾, 黄俊, 高丽红, 李明洁 (4135)
单宁酸铁吸附去除水中无机氮的性能与机制研究	张瑞娜, 李琳, 刘俊新 (4141)
间歇曝气式膜生物反应器对养猪沼液中兽用抗生素的去除特性	丁佳丽, 刘锐, 郑炜, 宋小燕, 余卫娟, 叶朝霞, 陈吕军, 张永明 (4148)
单级和两级串联臭氧-生物活性炭深度处理垃圾渗滤液比较研究	杜安静, 范举红, 刘锐, 邱松凯, 文晓刚, 陈吕军 (4154)
水力停留时间和溶解氧对陶粒 CANON 反应器的影响	王会芳, 付昆明, 左早荣, 仇付国 (4161)
氨氮对 AOB 抑制的形态及规律	崔剑虹, 李祥, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵 (4168)
厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮处理城市污水	张诗颖, 吴鹏, 宋吟玲, 沈耀良, 张婷 (4174)
同步硝化反硝化耦合除磷工艺的快速启动及其运行特征	冷璐, 信欣, 鲁航, 唐雅男, 万利华, 郭俊元, 程庆锋 (4180)
HCO ₃ ⁻ 对部分亚硝化-厌氧氨氧化联合工艺脱氮效能的影响	李祥, 陈宗姮, 黄勇, 袁怡, 刘忻, 张大林 (4189)
ABR 耦合 CSTR 一体化工艺好氧颗粒污泥亚硝化性能调控及稳态研究	巫恺澄, 吴鹏, 沈耀良, 李月寒, 王建芳, 徐乐中 (4195)
活化过硫酸盐对市政污泥调理效果的影响	徐鑫, 濮文虹, 时亚飞, 虞文波, 张诗楠, 宋健, 张昊, 何姝, 杨昌柱, 杨家宽 (4202)
温度分化对 APBR 反应器性能及产甲烷菌群落的影响	谢海迎, 汪鑫, 李牧原, 阎叙西, 五十岚泰夫, 罗锋 (4208)
污染场地修复技术筛选方法及应用	白利平, 罗云, 刘俐, 周友亚, 颜增光, 李发生 (4218)
基于 Monte Carlo 模拟的土壤重金属综合风险评价与案例分析	杨阳, 代丹, 蔡怡敏, 陈卫平, 侯瑜, 杨锋 (4225)
大港工业区土壤重金属污染及生态风险评价	张倩, 陈宗娟, 彭昌盛, 李发生, 谷庆宝 (4232)
缙云山不同土地利用方式对土壤团聚体微生物量碳氮的影响	李增全, 江长胜, 郝庆菊 (4241)
不同秸秆翻埋还田对旱地和水田土壤微生物群落结构的影响	兰木岭, 高明 (4252)
生草果园土壤微生物群落的碳源利用特征	杜毅飞, 方凯凯, 王志康, 李会科, 毛鹏娟, 张向旭, 王婧 (4260)
不同有机物料对东南景天修复重金属污染土壤效率的影响	姚桂华, 徐海舟, 朱林刚, 马嘉伟, 柳丹, 叶正钱 (4268)
组配改良剂对土壤-蔬菜系统铅镉转运调控的场地研究	朱维, 刘丽, 吴燕明, 周航, 邓贵友, 杨文骏, 彭佩钦, 曾敏, 廖柏寒 (4277)
水稻品种及典型土壤改良措施对稻米吸收镉的影响	王美娥, 彭驰, 陈卫平 (4283)
大庆湖泊群水体和淡水鱼中多环芳烃污染特征及生态风险评估	王晓迪, 臧淑英, 张玉红, 王凡, 杨兴, 左一龙 (4291)
覆盖层甲烷氧化动力学和甲烷氧化菌群落结构	邢志林, 赵天涛, 高艳辉, 何芝, 杨旭, 彭绪亚 (4302)
阳极内添加阳离子交换树脂提升铝压“三合一”膜电极 MFC 性能	梅卓, 张哲, 王鑫 (4311)
应用基于单克隆抗体的免疫传感器检测环境中的茚和苯并茚	李鑫, 乔琰, 钟国祯 (4319)
《环境科学》征订启事 (4224) 《环境科学》征稿简则 (4318) 信息 (4080, 4173, 4290, 4301)	

超声、过硫酸钾协同去除水中诺氟沙星的效果

魏红¹, 史京转¹, 李佳霖², 李克斌³, 赵琳¹, 韩凯¹

(1. 西安理工大学, 西北旱区生态水利工程国家重点实验室培育基地, 西安 710048; 2. 天津大学化工学院, 天津 300350; 3. 西北大学化学与材料科学学院, 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710069)

摘要: 过硫酸钾活化可产生强氧化性硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$), 采用超声/过硫酸钾体系氧化降解诺氟沙星, 考察了过硫酸钾浓度、诺氟沙星初始浓度、溶液初始 pH 值及自由基淬灭剂甲醇、叔丁醇对降解效果的影响。结果表明, 超声/过硫酸钾体系能够显著降解和矿化诺氟沙星, 与单独过硫酸钾、超声相比, 超声/过硫酸钾对诺氟沙星的去除率分别提高了 3.2 和 8.9 倍, 降解过程符合一级反应动力学。诺氟沙星的去除率随过硫酸钾浓度的增加趋于平缓。pH 对诺氟沙星的降解影响较大, 这是因为随 pH 的升高, 体系中的氧化性物种由 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 转化为以 $\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{HO}\cdot$ 为主。TOC 去除和大肠杆菌抗菌实验表明, 反应 180 min, 超声/过硫酸钾能够实现 49.12% 的诺氟沙星矿化, 且对大肠杆菌的抑菌圈直径由 45 mm 减小到 14 mm (滤纸直径), 完全去除其抗菌性。结果表明超声/过硫酸钾能够有效用于诺氟沙星废水处理。

关键词: 超声/过硫酸钾; 诺氟沙星; 硫酸根自由基; TOC; 大肠杆菌; 抑菌性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)11-4121-06 DOI: 10.13227/j.hjks.2015.11.023

Norfloxacin Solution Degradation Under Ultrasound, Potassium Persulfate Collaborative System

WEI Hong¹, SHI Jing-zhuan¹, LI Jia-lin², LI Ke-bin³, ZHAO Lin¹, HAN Kai¹

(1. State Key Laboratory Base of Eco-Hydraulic Engineering in Arid Area, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 3. Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Material Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: High oxidative sulfate radicals can be produced by potassium persulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). The integrated effect of ultrasonic and $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ on norfloxacin degradation was investigated. The experimental parameters such as $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentration, norfloxacin initial concentration, initial pH value, free radicals quenching agents such as methanol and tert-butyl on norfloxacin degradation were discussed. The results indicated that ultrasonic/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system had an obvious degradation and mineralization effect on norfloxacin. Norfloxacin removal efficiencies were 3.2 and 8.9 times in ultrasonic/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system than those in single $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and ultrasonic oxidation system, respectively. And the reaction followed the first-order kinetics. Norfloxacin removal efficiency varied gently with $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ concentration. Solution initial pH had a significant effect on norfloxacin degradation, which was attributed to the different oxidizing species under different pH values. The radicals were sulfate radicals under acidic and neutral conditions, and was the combination of sulfate and hydroxyl radicals under alkaline conditions. TOC and agar diffusion test with *E. coli* showed that 49.12% norfloxacin was mineralized and antibacterial activity was completely removed, with the diameter of *E. coli* inhibition zone decreased from 45 mm to 14 mm (filter paper diameter). The result implied that ultrasound/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ showed promising results as a possible application for treatment of norfloxacin antibiotics wastewater.

Key words: ultrasound/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; norfloxacin; sulfate radicals; TOC; *E. coli*; antibacterial activity

近年来,过硫酸盐由于其较强的氧化性和稳定性,在处理有机污染物方面备受关注^[1~3]。此外过硫酸盐在热、光或催化剂作用下能够生成硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (E_0 为 2.5 ~ 3.1 V, 半衰期为 30 ~ 40 μs), $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能够有效将污染物转化为低毒、易生物降解的小分子物质^[4,5], 在降解氯代烃^[6]、多环芳烃、挥发性有机物^[7,8] 等难生物降解污染物方面取得了显著效果。因此进一步研究过硫酸盐降解新兴有机污染物具有潜在的应用价值。

氟喹诺酮类抗生素 (fluoroquinolones, FQs) 广泛

用于人类医疗,在集约化畜牧养殖业中也用作饲料添加剂。传统的生物处理技术对废水中喹诺酮类抗生素的去除效率不佳, FQs 成为水环境中频繁被检出的新兴污染物之一。全世界范围污水处理厂出水的平均检出浓度为 2.0 ~ 580 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 地表水体达

收稿日期: 2015-03-17; 修订日期: 2015-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51409211); 陕西省教育厅重点实验室项目 (13JS067); 陕西省水利科技项目 (2013slkj-07); 西安理工大学创新基金项目 (106211302); 环境工程国家重点学科培育学科项目 (106-5X1204)

作者简介: 魏红 (1977 ~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为有机污染治理及水资源保护, E-mail: weihong0921@163.com

到 $5.0 \sim 1\,300\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 医院废水含量最高, 达到 $60 \sim 120\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [9~11]. 笔者前期发现超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与超声/ H_2O_2 相比, 对左氧氟沙星的 TOC 去除率较高 [12, 13]. 为了进一步研究超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解有机污染物的机制和抗菌性, 本文以诺氟沙星为研究对象, 在考察影响因素的基础上, 分析不同 pH 值自由基的贡献、TOC 去除程度, 最后以大肠杆菌为指示菌, 采用滤纸片法考察降解过程中诺氟沙星的抑菌性变化, 以期超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 去除氟喹诺酮类抗生素提供一定参考.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、氢氧化钠、盐酸、氯化钠、甲醇、异丙醇 (分析纯, 天津傲然精细化工研究所); 乙腈 (色谱纯); 甲酸 (分析纯, 天津市福晨化学试剂厂); 超纯水. 营养琼脂、蛋白胨、牛肉浸膏 (国药集团产品). 大肠杆菌 *E. coli* ATCC 25922 (上海瑞楚生物科技有限公司). 诺氟沙星 (东京化成工业株式会社, 纯度大于 98%), 分子式: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$, 相对分子质量为 319.24, 结构如图 1 所示.

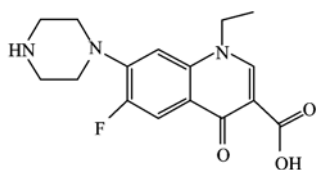


图 1 诺氟沙星的结构式

Fig. 1 Chemical structure of norfloxacin

pHs-25 数显酸度计 (上海虹益仪器仪表有限公司) 配 E-201-C-9 型 pH 复合电极 (上海罗素科技); JY92-II 超声波细胞粉碎机 (配备直径 8 mm 的钛探头, 宁波新芝仪器有限公司); Agilent1200 液相色谱仪, 配备 G1311A 四元泵, 柱温箱 30°C , G1314C XL 可变波长紫外检测器; YX280A 手提式不锈钢压力蒸汽灭菌器 (上海三申医疗器械有限公司制造); SW-CJ-2FD 洁净工作台 (苏净集团苏州安泰空气技术有限公司制造); SHP 型生化培养箱 (北京中兴伟业仪器有限公司制造).

1.2 实验方法

1.2.1 诺氟沙星的超声降解实验

准确移取质量浓度为 $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的诺氟沙星溶液和一定量的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 到 250 mL 容量瓶中, 用 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 或 H_2SO_4 溶液调节 pH 值, 定容, 转入 450 mL 烧杯. 然后将 JY92-II 超声波细胞

粉碎机钛探针插入烧杯溶液中, 探针浸泡深度约 1.5 cm, 钛脉冲 (on/off) 为 1 s/1 s, 在标准大气压和避光下超声处理 40 min, 每 5 min 取样, 采用 HPLC 分析溶液中诺氟沙星的浓度. 诺氟沙星的去除率按照式 (1) 计算:

$$\text{去除率} = (c_0 - c) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_0 和 c 分别为开始和 t 时刻诺氟沙星的浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

1.2.2 诺氟沙星的 HPLC 定量分析

诺氟沙星浓度通过 Agilent 1200 高效液相色谱仪分析, 采用外标法定量. 色谱分离条件, 色谱柱: Eclipse XDB-C₁₈ (150 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm); 流动相为乙腈: 甲酸水溶液 (0.2%) = 20: 80 (体积比); 检测波长 278 nm; 流速为 $0.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 进样量为 10 μL ; 柱温 30°C .

1.2.3 诺氟沙星的抗菌性分析

指示菌大肠杆菌在 31°C 培养 24 h 对数期, 制成 $10^5\text{ CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ 菌悬液, 均匀涂布至营养琼脂培养基上. 直径 14 mm 的灭菌滤纸片浸泡于 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的诺氟沙星及其不同时间超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解溶液中, 取出置于含菌平板上, 31°C 培养箱倒置培养 24 h, 重复操作 2 个平行.

2 结果与讨论

2.1 比较不同实验条件下诺氟沙星的降解

实验考察了 pH 不调节 ($\text{pH} = 5.14$), 超声功率 260 W, 诺氟沙星初始浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 直接超声 (US)、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (US/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 这 3 种条件下诺氟沙星的降解过程, 结果如图 2 所示.

由图 2 可以看出, 诺氟沙星很难直接超声降解, 240 min 的去除率大约为 1.69%, 与已有的报道一致 [12~14], 这与体系中 $\text{HO}\cdot$ 的含量有关.

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系中, 相同反应时间, 诺氟沙星的去除率为 27.47%. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 是较强的氧化剂, 在水溶液中电离产生 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $E_h = 2.01\text{ V}$. 易兰花等 [15] 通过碳糊电极阳极吸附伏安法研究发现, 诺氟沙星在 $E_{pa} = 1.16\text{ V}$ 处存在不可逆氧化峰. 从热力学分析, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 能够氧化降解诺氟沙星.

超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系中, 诺氟沙星的去除率显著提高, 240 min 达到 88.64%, 二者的协同作用明显. 这主要是因为超声催化 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [式 (2)] [16]. 此外由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的水解, 同时生成 $\text{HO}\cdot$ [式 (3)], 在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\text{HO}\cdot$ 的联合作用下, 提高了诺氟沙星的降解效果.

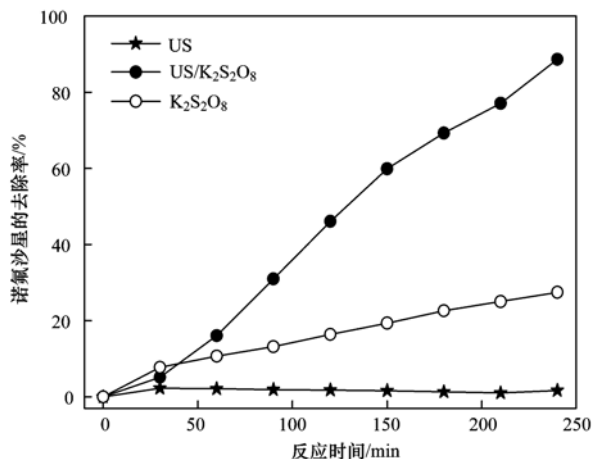
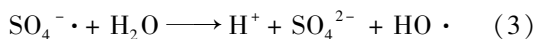
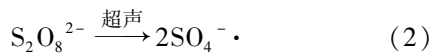


图2 不同实验条件下诺氟沙星的降解效果

Fig. 2 Norfloxacin degradation under different experimental conditions



2.2 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 添加浓度的影响

实验考察了诺氟沙星浓度 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.14$, 超声功率 260 W , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 添加浓度在 $2.0 \sim 5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 对超声降解诺氟沙星的影响, 结果如图 3 所示。

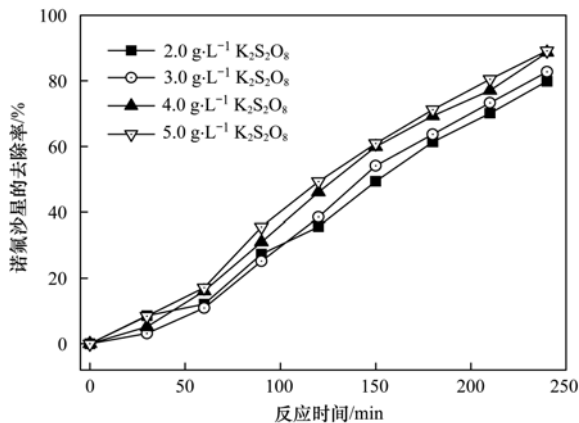
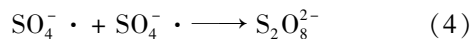
图3 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 添加浓度对诺氟沙星降解的影响

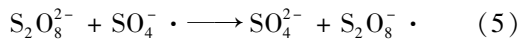
Fig. 3 Effects of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ adding concentration on norfloxacin

由图 3 可以看出, 诺氟沙星的去除率随 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 添加浓度的增加而增加, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 添加浓度分别为 2.0 、 3.0 、 4.0 和 $5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 240 min , 诺氟沙星的去除率分别为 78.83% 、 81.88% 、 88.64% 和 89.17% 。从 4.0 增加到 $5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 去除率增长幅度趋于平缓。这是由于 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度增加, 体系产生更多 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 诺氟沙星的去除率增加。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 持续增加, 瞬间产生大量 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 彼此之间发生淬灭反应

[式(4)]; 此外过量的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 也是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的淬灭剂 [式(5)]^[17]。因此 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 存在适宜的添加浓度。



$$k = 4.0 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$



$$k = 6.1 \times 10^5 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$

2.3 溶液初始 pH 值及其自由基的鉴别

实验考察了诺氟沙星浓度 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度 $4.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 超声功率 260 W , 采用 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 调节溶液初始 pH 值分别为 3.04 、 5.14 、 7.12 、 9.08 和 11.03 时, 诺氟沙星的降解情况, 结果如图 4 所示。

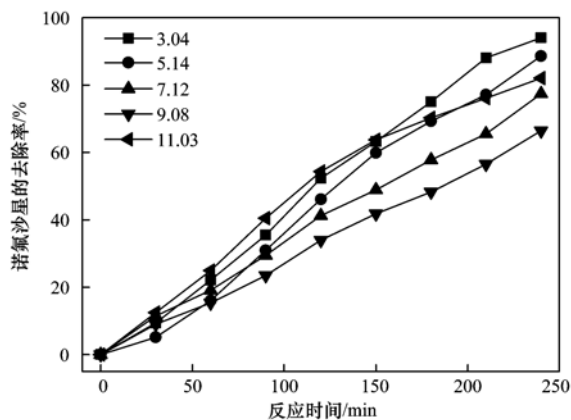
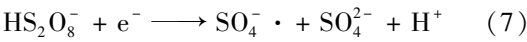


图4 溶液初始 pH 对诺氟沙星降解效果的影响

Fig. 4 Effects of pH value on norfloxacin degradation

由图 4 可以看出, pH 值对诺氟沙星的降解具有重要影响。当 pH 分别为 3.04 、 5.14 、 7.12 、 9.08 和 11.03 时, 反应 240 min , 诺氟沙星的去除率分别为 94.03% 、 88.64% 、 77.40% 、 66.44% 和 82.07% 。pH 在 $3.04 \sim 9.08$ 范围, 去除率随 pH 的升高而降低, pH 由 9.08 升高至 11.03 , 去除率又有所增加。首先, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的酸催化反应活化能为 $108.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 容易生成^[18]。 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在酸性条件下通过质子催化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [式(6)~(7)], 诺氟沙星的去除率增加。pH 由 9.08 升高到 11.03 , $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 转化为 SO_4^{2-} , 同时产生 $\text{HO}\cdot$ [式(3)], 但由于碱性条件下 $\text{HO}\cdot$ 的 E_h 小于酸性条件 ($1.8 \text{ V} < 2.7 \text{ V}$), 同时 $\text{HO}\cdot$ 的半衰期远小于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($10^{-3} \mu\text{s} < 30 \sim 40 \mu\text{s}$)^[19], 诺氟沙星去除率有所增加, 但增加幅度较小。另一方面, 诺氟沙星的 pK_{a1} 和 pK_{a2} 分别为 5.46 和 7.67 ^[20], 体系 pH 值影响诺氟沙星的分布形态和反应性, 进一步影响其降解效果。但与超声/ H_2O_2 降解左氧氟沙星相比^[12], 超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系的降解

效果与不同 pH 诺氟沙星形态的相关性较小.



根据报道,含有 α -H 的甲醇 (Methanol) 与 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率常数分别为 $1.6 \sim 7.7 \times 10^7 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $1.2 \sim 2.8 \times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$, 两者的反应速率常数相差 50 倍; 而不含 α -H 的叔丁醇 (Tert butyl alcohol) 与 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率常数分别为 $3.8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $4 \sim 9.1 \times 10^5$

$\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$, 两者之间相差 418 ~ 1 900 倍. 因此可利用甲醇和叔丁醇与 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 相对反应速率的不同, 检测不同 pH 溶液中参与反应的自由基类型^[21,22].

为了保证体系生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 被完全淬灭, 实验选择甲醇、叔丁醇与过硫酸钾的摩尔比为 100:1, 在诺氟沙星浓度 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 超声功率 260 W, 考察了不同 pH 条件下两种醇分别对诺氟沙星降解的抑制情况, 结果如图 5 所示.

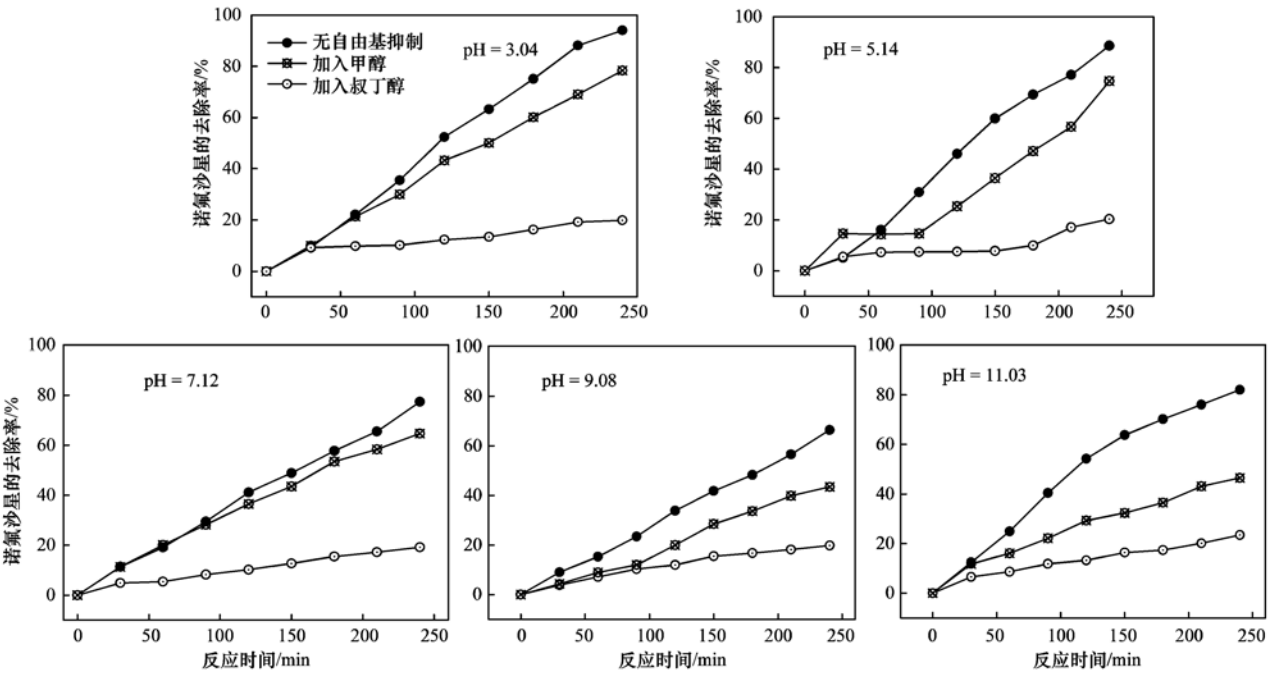


图 5 不同 pH 条件下甲醇和叔丁醇对诺氟沙星降解的抑制情况

Fig. 5 Inhibin effects of methanol and tert-butyl alcohol on norfloxacin degradation

由图 5 可以看出, 甲醇、叔丁醇对超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解诺氟沙星具有明显的抑制作用, 抑制程度随 pH 有所不同. 如 $\text{pH} = 5.14$, 诺氟沙星的去除率为 88.64%, 加入叔丁醇降低到 74.62%, 加入甲醇为

20.32%, 说明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 对诺氟沙星降解的贡献不同. 采用一级反应动力学对不同 pH 诺氟沙星的降解及甲醇、叔丁醇的抑制过程进行拟合, 结果见表 1.

表 1 不同初始 pH 值条件下超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /醇降解诺氟沙星一级反应动力学参数

溶液初始 pH	一级反应速率常数 $k \times 10^{-3} / \text{min}^{-1}$			主要反应自由基
	超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	加入甲醇	加入叔丁醇	
3.04	11.22 ($r^2 = 0.896$)	0.99 ($r^2 = 0.948$)	6.13 ($r^2 = 0.967$)	$\text{SO}_4^{\cdot-}$
5.14	8.43 ($r^2 = 0.935$)	0.76 ($r^2 = 0.800$)	4.88 ($r^2 = 0.824$)	$\text{SO}_4^{\cdot-}$
7.12	5.78 ($r^2 = 0.951$)	0.86 ($r^2 = 0.989$)	4.31 ($r^2 = 0.992$)	$\text{SO}_4^{\cdot-}$
9.08	4.36 ($r^2 = 0.968$)	0.92 ($r^2 = 0.978$)	2.51 ($r^2 = 0.976$)	$\text{SO}_4^{\cdot-} / \cdot\text{OH}$
11.03	7.29 ($r^2 = 0.993$)	0.99 ($r^2 = 0.974$)	2.51 ($r^2 = 0.992$)	$\text{SO}_4^{\cdot-} / \cdot\text{OH}$

由表 1 可以看出, 超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解诺氟沙星及其甲醇、叔丁醇的影响过程符合一级反应动力学 ($\text{pH} = 5.14$ 除外). 通过一级反应速率常数 k 的比较, 甲醇、叔丁醇不同程度抑制了超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降

解诺氟沙星, 加入甲醇后, $\text{pH} = 3.04$, 速率常数 k 由 $11.22 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 降低到 $0.99 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; $\text{pH} = 11.03$, k 由 $7.29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 降低到 $0.99 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. 表明溶液中的自由基与甲醇发生了反

应^[23,24],导致诺氟沙星去除率下降. 但由于甲醇与 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^-\cdot$ 的反应速率常数基本相同,加入甲醇后的 k 保持在 $0.76 \sim 0.99 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 之间. 加入叔丁醇后, $\text{pH} = 3.04$, 速率常数 k 由 $11.22 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 降低到 $6.13 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,降低了45.36%; $\text{pH} = 11.03$, k 由 $7.29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 降低到 $2.51 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,降低了65.57%; 叔丁醇与 $\text{HO}\cdot$ 的反应速率常数远大于与 $\text{SO}_4^-\cdot$ 的反应速率常数,碱性条件下加入叔丁醇, k 的下降幅度较大,表明碱性条件下有 $\text{HO}\cdot$ 生成[式(8)]. 同时结果表明, pH 在3.04~7.12范围,超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系中降解诺氟沙星的主要自由基为 $\text{SO}_4^-\cdot$, pH 在9.08~11.03范围, $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^-\cdot$ 共同降解诺氟沙星.



2.4 矿化程度和抗菌性变化

实验考察了诺氟沙星浓度 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 超声功率260 W, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 添加浓度 $4.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.12$, 诺氟沙星的TOC变化情况,结果如图6所示.

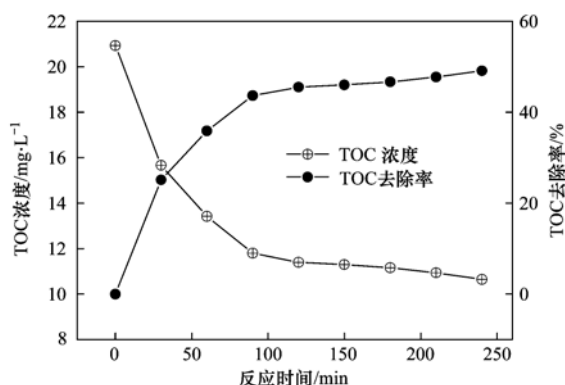


图6 超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解诺氟沙星的TOC去除情况

Fig. 6 Norfloxacin TOC removal in ultrasonic/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system

由图6可以看出,溶液TOC随着反应时间的延长逐渐降低,TOC去除率增加. 反应240 min, TOC由 $20.93 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低为 $10.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率为49.12%.

实验进一步考察了相同反应条件下,诺氟沙星超声降解过程中对大肠杆菌的抗菌性变化,结果如图7所示. 从中可见,诺氟沙星对大肠杆菌具有抗菌活性. 随着反应的进行,诺氟沙星对大肠杆菌的抗菌活性逐渐减小. 反应时间分为: 0、30、60、90、120、150和180 min,对大肠杆菌的抑菌圈直径分别为45.0、36.0、32.0、28.0、20.0、16.0和14.0 mm (滤纸片直径为14.0 mm),180 min抗菌性完全消失. 表明超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系不仅能够降解诺氟沙

星,实现其约50%的矿化,而且能有效去除其抗菌性,与基于 $\text{SO}_4^-\cdot$ 氧化的紫外/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解环丙沙星的结果一致^[25].

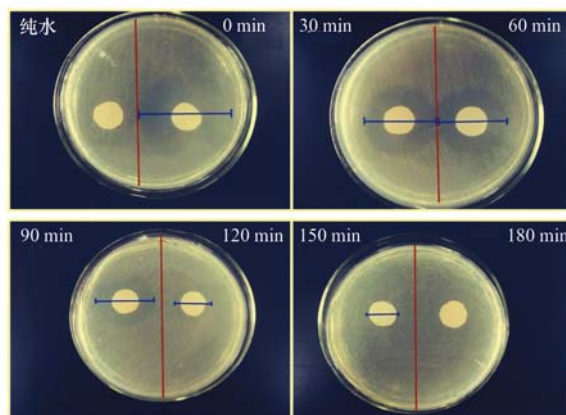


图7 诺氟沙星对大肠杆菌的琼脂扩散实验结果

Fig. 7 Agar diffusion test plates of norfloxacin on *E. coli*

3 结论

(1) 超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 能够有效降解诺氟沙星, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 添加浓度在 $2.0 \sim 5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围,诺氟沙星的去除率随 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 添加浓度的增加而增加,增加幅度逐渐降低;诺氟沙星的去除率随其初始浓度的增加而降低.

(2) pH 对超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解诺氟沙星具有重要影响. 自由基抑制结果表明, pH 在3.04~9.08范围,体系中主要自由基为 $\text{SO}_4^-\cdot$, pH 在9.08~11.03范围, $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^-\cdot$ 共同降解诺氟沙星.

(3) 超声/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 能实现49.12%的诺氟沙星矿化,180 min完全去除诺氟沙星的抗菌性.

参考文献:

- [1] Yen C H, Chen K F, Kao C M, *et al.* Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: feasibility and comparison with common oxidants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(2-3): 2097-2102.
- [2] Huang K C, Zhao Z Q, Hoag G E, *et al.* Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation [J]. *Chemosphere*, 2005, **61**(4): 551-560.
- [3] Li S X, Wei D, Mak N K, *et al.* Degradation of diphenylamine by persulfate: performance optimization, kinetics and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(1): 26-31.
- [4] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(20): 4790-4797.
- [5] 欧阳磊, 丁耀彬, 朱丽华, 等. 钴掺杂铁酸铋活化过硫酸盐降解水中四溴双酚A的研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(9):

- 3507-3512.
- [6] Liang C J, Liang C P, Chen C C. pH dependence of persulfate activation by EDTA/Fe (III) for degradation of trichloroethylene [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2009, **106**(3-4): 173-182.
- [7] Ferrarese E, Andreottola G, Oprea I A. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **152**(1): 128-139.
- [8] Yuan R X, Ramjuan S N, Wang Z H, *et al.* Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: implications for formation of chlorinated aromatic compounds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **196**: 173-179.
- [9] Lindberg R H, Olofsson U, Rendahl P, *et al.* Behavior of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(3): 1042-1048.
- [10] Xu W H, Zhang G, Zou S C, *et al.* A preliminary investigation on the occurrence and distribution of antibiotics in the yellow river and its tributaries, China [J]. Water Environment Research, 2009, **81**(3): 248-254.
- [11] Watkinson A J, Murby E J, Kolpin D W, *et al.* The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water [J]. Science of the Total Environment, 2009, **407**(8): 2711-2723.
- [12] 魏红, 李娟, 李克斌, 等. 左氧氟沙星的超声/ H_2O_2 超声联合降解研究[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(2): 257-262.
- [13] 魏红, 杨虹, 赵琳, 等. 粉煤灰增强超声/ H_2O_2 降解左氧氟沙星的实验研究[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(4): 889-895.
- [14] Guo W L, Shi Y H, Wang H Z, *et al.* Intensification of sonochemical degradation of antibiotics levofloxacin using carbon tetrachloride [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, **17**(4): 680-684.
- [15] 易兰花, 王俊芬, 黎拒难, 等. 碳糊电极阳极吸附伏安法测定诺氟沙星[J]. 理化检验-化学学册, 2007, **43**(1): 57-59.
- [16] Hou L W, Zhang H, Xue X F. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water [J]. Separation and Purification Technology, 2012, **84**: 147-152.
- [17] 陈晓阳, 王卫平, 朱凤香, 等. UV/ $K_2S_2O_8$ 降解偶氮染料 A07 的研究: 动力学及反应途径[J]. 环境科学, 2010, **31**(7): 1533-1537.
- [18] Corbin III J F. Mechanisms of base, mineral, and soil activation of persulfate for groundwater treatment [D]. Washington: Washington State University, 2008.
- [19] Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **224**: 10-16.
- [20] Zhang H C, Huang C H. Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(12): 4474-4483.
- [21] Huang Y F, Huang Y H. Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV- $Na_2S_2O_8/H_2O_2$ -Fe (II , III) two-stage oxidation process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **162**(2-3): 1211-1216.
- [22] Liang C J, Su H W. Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, **48**(11): 5558-5562.
- [23] 晏井春. 含铁化合物活化过硫酸盐及其在有机污染物修复中的应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [24] Lin Y T, Liang C J, Chen J H. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol [J]. Chemosphere, 2011, **82**(8): 1168-1172.
- [25] Mahdi-Ahmed M, Chiron S. Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxymonosulfate in wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **265**: 41-46.

CONTENTS

Composition and Source Apportionments of Saccharides in Atmospheric Particulate Matter in Beijing	LIANG Lin-lin, Guenter Engling, DUAN Feng-kui, <i>et al.</i> (3935)
Comparing Cell Toxicity of <i>Schizosaccharomyces pombe</i> Exposure to Airborne PM _{2.5} from Beijing and Inert Particle SiO ₂	LIU Meng-jiao, HUANG Yi, WEN Hang, <i>et al.</i> (3943)
Analysis on Regional Characteristics of Air Quality Index and Weather Situation in Beijing and Its Surrounding Cities During the APEC ...	GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, WANG Ning, <i>et al.</i> (3952)
Analysis About Spatial and Temporal Distribution of SO ₂ and An Ambient SO ₂ Pollution Process in Beijing During 2000-2014	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (3961)
Characteristics and Formation Mechanism of a Multi-Day Haze in the Winter of Shijiazhuang Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	 ZHOU Jing-bo, REN Yi-bin, HONG Gang, <i>et al.</i> (3972)
Modeling Study of A Typical Summer Ozone Pollution Event over Yangtze River Delta	ZHANG Liang, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (3981)
Distribution of Regional Pollution and the Characteristics of Vertical Wind Field in the Pearl River Delta	LIU Jian, WU Dui, FAN Shao-jia (3989)
Distribution Characteristics of Urea and Constitution of Dissolved Nitrogen in the Bohai Sea and the Huanghai Sea in Spring	LI Zhi-lin, SHI Xiao-yong, ZHANG Chuang-song (3999)
Relationship Between Agricultural Land and Water Quality of Inflow River in Erhai Lake Basin	PANG Yan, XIANG Song, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (4005)
Input Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients Pollution in the Primary Pollution Source of the Daliao River	MA Ying-qun, ZHANG Lei, ZHAO Yan-min, <i>et al.</i> (4013)
Temporal and Spatial Distribution of Nutrients in Daning River Sediments and Their Correlations with Chlorophyll in the Three Gorges Reservoir Area	 ZHANG Yong-sheng, LI Hai-ying, REN Jia-ying, <i>et al.</i> (4021)
Summer Greenhouse Gases Exchange Flux across Water-air Interface in Three Water Reservoirs Located in Different Geologic Setting in Guangxi, China	 LI Jian-hong, PU Jun-bing, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (4032)
Distribution of Redox Zone at Different Water Layers in the Presence of Periphyton and the Responsible Microorganisms	WANG Feng-wu, LIU Wei, WAN Juan-juan, <i>et al.</i> (4043)
Distribution Characteristics and Source of Fluoride in Groundwater in Lower Plain Area of North China Plain: A Case Study in Nanpi County	 KONG Xiao-le, WANG Shi-qin, ZHAO Huan, <i>et al.</i> (4051)
Distribution Characteristics of Fluoroquinolones Antibiotics in Surface Water and Groundwater from Typical Areas in A City	CUI Ya-feng, HE Jiang-tao, SU Shi-hui, <i>et al.</i> (4060)
Distribution of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Sediments from Adjacent Waters of Rushan Bay	HE Hui, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (4068)
Sources, Migration and Conversion of Dissolved Sterols in Qingmuguan Underground River	LIANG Zuo-bing, SHEN Li-cheng, SUN Yu-chuan, <i>et al.</i> (4074)
Water-Sediment Partition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, XIAO Shi-zhen (4081)
Variation Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Karst Subterranean River During Rainfall Events	JIANG Ze-li, SUN Yu-chuan, WANG Zun-bo, <i>et al.</i> (4088)
Distribution and Transportation Characteristics of Heavy Metals in Nanshan Laolongdong Subterranean River System and Its Capacity of Self-Purification in Chongqing	 REN Kun, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (4095)
Distribution of Mercury in Plants at Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir	LIANG Li, WANG Yong-min, LI Xian-yuan, <i>et al.</i> (4103)
Development of Sediment Micro-Interface Under Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combination Disturbance	WANG Ren, LI Da-peng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4112)
Norfloxacin Solution Degradation Under Ultrasound, Potassium Persulfate Collaborative System	WEI Hong, SHI Jing-zhuan, LI Jia-lin, <i>et al.</i> (4121)
Degradation of Acid Orange 7 with Persulfate Activated by Silver Loaded Granular Activated Carbon	WANG Zhong-ming, HUANG Tian-yin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (4127)
Kinetics and Reactive Species Analysis of Dimetridazole Degradation by TiO ₂	CHEN Dong-mei, YU Ze-bin, SUN Lei, <i>et al.</i> (4135)
Performance and Mechanism of Ferric Tannate in the Removal of Inorganic Nitrogen from Wastewater	ZHANG Rui-na, LI Lin, LIU Jun-xin (4141)
Performance of an Intermittent Aeration Membrane Bioreactor for Removal of Veterinary Antibiotics from Piggery Wastewater	DING Jia-li, LIU Rui, ZHENG Wei, <i>et al.</i> (4148)
Advanced Treatment of Incineration Leachate with O ₃ -BAC and Double O ₃ -BAC	DU An-jing, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4154)
Effects of Hydraulic Retention Time and Dissolved Oxygen on a CANON Reactor with Haydite as Carrier	WANG Hui-fang, FU Kun-ming, ZUO Zao-rong, <i>et al.</i> (4161)
Inhibiting Form of Ammonium to AOB and Inhibiting Rule	CUI Jian-hong, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4168)
Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Denitrification for Treatment of Municipal Sewage	ZHANG Shi-ying, WU Peng, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (4174)
Rapid Start-up of Simultaneous Nitrification and Denitrification Coupled Phosphorus Removal Process and Its Performing Characteristics	LENG Lu, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (4180)
Effect of HCO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Efficiency in Partial Nitritation-ANAMMOX Process	LI Xiang, CHENG Zong-heng, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4189)
Research on Cultivation and Stability of Nitritation Granular Sludge in Integrated ABR-CSTR Reactor	WU Kai-cheng, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (4195)
Influence of the Application of Activated Persulfate on Municipal Sludge Conditioning	XU Xin, PU Wen-hong, SHI Ya-fei, <i>et al.</i> (4202)
Influence of Temperature on the Anaerobic Packed Bed Reactor Performance and Methanogenic Community	XIE Hai-ying, WANG Xin, LI Mu-yuan, <i>et al.</i> (4208)
Research on the Screening Method of Soil Remediation Technology at Contaminated Sites and Its Application	BAI Li-ping, LUO Yun, LIU Li, <i>et al.</i> (4218)
Comprehensive Risk Assessment of Soil Heavy Metals Based on Monte Carlo Simulation and Case Study	YANG Yang, DAI Dan, CAI Yi-min, <i>et al.</i> (4225)
Heavy Metals Pollution in Topsoil from Dagang Industry Area and Its Ecological Risk Assessment	ZHANG Qian, CHEN Zong-juan, PENG Chang-sheng, <i>et al.</i> (4232)
Effects of Land Use Type on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen in Water-Stable Aggregates in Jinyun Mountain	LI Zeng-quan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4241)
Influence of Different Straws Returning with Landfill on Soil Microbial Community Structure Under Dry and Water Farming	LAN Mu-ling, GAO Ming (4252)
Carbon Source Utilization Characteristics of Soil Microbial Community for Apple Orchard with Interplanting Herbage	DU Yi-fei, FANG Kai-kai, WANG Zhi-kang, <i>et al.</i> (4260)
Effects of Different Kinds of Organic Materials on Soil Heavy Metal Phytoremediation Efficiency by <i>Sedum alfredii</i> Hance	YAO Gui-hua, XU Hai-zhou, ZHU Lin-gang, <i>et al.</i> (4268)
<i>In-situ</i> Study on Effects of Combined Amendment on Translocation Control of Pb and Cd in Soil-Vegetable System	ZHU Wei, LIU Li, WU Yan-ming, <i>et al.</i> (4277)
Effects of Rice Cultivar and Typical Soil Improvement Measures on the Uptake of Cd in Rice Grains	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (4283)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of PAHs in Water and Fishes from Daqing Lakes	WANG Xiao-di, ZANG Shu-ying, ZHANG Yu-hong, <i>et al.</i> (4291)
Depth Profiles of Methane Oxidation Kinetics and the Related Methanotrophic Community in a Simulated Landfill Cover	XING Zhi-lin, ZHAO Tian-tao, GAO Yan-hui, <i>et al.</i> (4302)
Enhanced Performance of Rolled Membrane Electrode Assembly by Adding Cation Exchange Resin to Anode in Microbial Fuel Cells	MEI Zhuo, ZHANG Zhe, WANG Xin (4311)
Development of a Monoclonal Antibody-Based Sensor for Environmental Pyrene and Benzo(a)pyrene Detection	LI Xin, QIAO Yan, ZHONG Guo-zhen (4319)

《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11月15日 第36卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 11 Nov. 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