

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第5期

Vol.37 No.5

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2015年12月北京市空气重污染过程分析及污染源排放变化	薛亦峰,周震,聂滕,潘涛,齐璐,聂磊,王占山,李云婷,李雪峰,田贺忠(1593)
北京 APEC 期间大气颗粒物中类腐殖酸的污染特征及来源	周雪明,仝雪娇,项萍,谭吉华,段菁春,何晓明,贺克斌,马永亮(1602)
利用 SPAMS 分析北京市硫酸盐、硝酸盐和铵盐季节变化特征及潜在源区分布	刘浪,张文杰,杜世勇,侯鲁健,韩斌,杨文,陈敏东,白志鹏(1609)
兰州城区大气 PM _{2.5} 污染特征及来源解析	王新,聂燕,陈红,王博,黄韬,夏敦胜(1619)
成都市西南郊区春季大气 PM _{2.5} 的污染水平及来源解析	林瑜,叶芝祥,杨怀金,张菊,殷蔚雯,李晓芬(1629)
中亚热带背景区重庆四面山大气气态总汞含量变化特征	刘伟明,马明,王定勇,孙涛,魏世强(1639)
固定源排放污染物健康风险评价方法的建立	陈强,吴焕波(1646)
北京市典型燃烧源颗粒物排放水平与特征测试	胡月琪,郭晓东,王琛,梁云平,马召辉(1653)
南京公园降尘中重金属污染水平及风险评价	王呈,钱新,李慧明,孙一轩,王金花(1662)
CoCuMnO ₂ 光催化氧化多组分 VOCs 特性及其动力学	孟海龙,卜龙利,刘嘉栋,高波,冯奇奇,谭娜,谢帅(1670)
大辽河感潮河段及近岸河口氮、磷的分布及潜在性富营养化	张雷,曹伟,马迎群,韩超南,秦延文,赵艳民,刘志超,杨晨晨(1677)
典型温冰川区湖泊的稳定同位素空间分布特征	史晓宜,蒲焘,何元庆,陆浩,牛贺文,夏敦胜(1685)
利用δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ 和 δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻ 示踪北京城区河流硝酸盐来源	赵庆良,马慧雅,任玉芬,王效科,彭剑锋,贺成武,武俊良,刘梦贞,闫苗苗(1692)
柳江盆地浅层地下水硝酸盐分布特征及影响因素分析	王贺,谷洪彪,迟宝明,李海君,姜海宁(1699)
三峡库区小流域不同土地利用类型对氮素流失影响	陈成龙,高明,倪九派,谢德体,邓华(1707)
亚热带农区生态沟渠对农业径流中氮素迁移拦截效应研究	王迪,李红芳,刘锋,王毅,钟元春,何洋,肖润林,吴金水(1717)
平原河网典型污染物生物降解系数的研究	冯帅,李叙勇,邓建才(1724)
沉水植物对沉积物微生物群落结构影响:以洪泽湖湿地为例	张丁予,章婷曦,董丹萍,李德芳,王国祥(1734)
苏南水库硅藻群落结构特征及其控制因素	任杰,周涛,朱广伟,金颖薇,崔扬,许海,朱梦圆,夏明芳,陈伟民(1742)
河北衡水湖湿地汞污染现状及生态风险评价	王乃姗,张曼胤,崔丽娟,马牧源,颜亮,穆泳林,秦鹏(1754)
顺德水道土壤及沉积物中重金属分布及潜在生态风险评价	蔡怡敏,陈卫平,彭驰,王铁宇,肖荣波(1763)
台州电子垃圾拆解区水和沉积物中多溴联苯醚污染特征与生态风险	陈香平,彭宝琦,吕素平,陈强,张勇,黄长江,董巧香(1771)
乌江中上游段河水主要离子化学特征及控制因素	黄奇波,覃小群,刘朋雨,蓝芳宁,张连凯,苏春田(1779)
岩溶流域地下水 TOC 输出及影响因素分析:以重庆丰都雪玉洞地下河流域为例	王巧莲,蒋勇军,陈宇(1788)
广东英德宝晶宫洞穴滴水元素季节变化与影响因素	黄嘉仪,陈琳,陈琼,刘淑华,杨亮,童晓宁,贺海波,米小建,邓肖敏,彭小桃,李汉杰,杨琰,周厚云(1798)
基于 PCR-DGGE 和拟杆菌(<i>Bacteroides</i>) 16S rRNA 的岩溶地下水粪便污染源示踪研究:以重庆南山老龙洞地下河系统为例	张弘,蒋勇军,张远瞩,段逸凡,吕现福,贺秋芳(1805)
典型岩溶区地下河中溶解态脂类生物标志物来源解析及其变化特征	梁作兵,孙玉川,李建鸿,王尊波,谢正兰,张媚,廖昱,江泽利(1814)
钴活化过一硫酸盐氧化过程中卤代副产物的生成	刘阔,金浩,董为,季跃飞,陆隽鹤(1823)
天冬氨酸在氯化过程中生成消毒副产物二氯乙腈的研究	丁春生,李乃军,张涛,章梦青(1831)
臭氧氧化饮用水过程中可同化有机碳生成的影响因素	董秉直,张佳丽,何畅(1837)
污水管网典型混流制区域水量水质波动特征解析	程珣,张明凯,刘艳臣,施汉昌(1845)
HDTMA 改性沸石的制备及吸附废水中对硝基苯酚的性能和动力学	郭俊元,王彬(1852)
放射性废水处理中吸附铀的优势藻种筛选	李鑫,胡洪营,余骏一,赵文玉(1858)
微米 Fe ₃ O ₄ 磁粉调理-压力电场污泥脱水工艺过程研究	钱旭,王毅力,赵丽(1864)
间歇曝气 SBR 处理养猪沼液的短程脱氮性能	宋小燕,刘锐,税勇,川岸朋树,占新民,陈吕军(1873)
不同灌溉方式对华北平原冬小麦田土壤 CO ₂ 和 N ₂ O 排放通量的影响	郭树芳,齐玉春,尹飞虎,彭琴,董云社,贺云龙,闫钟清(1880)
卫河新乡市区段春季溶解 CH ₄ 与 N ₂ O 浓度特征	侯翠翠,张芳,李英臣,王奇博,刘赛(1891)
模拟氮沉降对内蒙古克什克腾草原 N ₂ O 排放的影响	杨涵越,张婷,黄永梅,段雷(1900)
土壤呼吸与土壤有机碳对不同秸秆还田的响应及其机制	曹湛波,王磊,李凡,付小花,乐毅全,吴纪华,陆兵,徐殿胜(1908)
黑土丘陵区小流域土壤有机质空间变异及分布格局	高凤杰,马泉来,韩文文,单培明,周军,张少良,张志民,王宏燕(1915)
耕作方式对紫色水稻土团聚体中有机质及重金属的分布特征影响	史琼彬,赵秀兰,常同举,卢吉文(1923)
北京东南郊典型地层重金属分布特征与潜在生态风险	赵倩,马琳,刘翼飞,何江涛,李广贺(1931)
准东煤田露天矿区土壤重金属污染现状评价及来源分析	刘巍,杨建军,汪君,王果,曹月娥(1938)
纳米 TiO ₂ 对土壤重金属释放及形态变化的影响	张金洋,王定勇,梁丽,李楚娟,张成,周雄,刘娟(1946)
纳米零价铁铜双金属对铬污染土壤中 Cr(VI) 的还原动力学	马少云,祝方,商执峰(1953)
低分子有机酸对硫杆菌活性的抑制作用及对土壤重金属脱除的影响	宋永伟,王鹤茹,曹艳晓,李飞,崔春红,周立祥(1960)
粒径和包裹物对纳米银在海洋微藻中的毒性影响	黄俊,衣俊,强丽媛,程金平(1968)
萱草修复石油烃污染土壤的根际机制和根系代谢组学分析	王亚男,程立娟,周启星(1978)
高温堆肥过程对猪粪来源抗生素抗性基因的影响	郑宁国,黄南,王卫卫,喻曼,陈晓旻,姚燕来,王卫平,洪春来(1986)
磺胺抗性消长与堆肥进程交互特征	林辉,汪建妹,孙万春,符建荣,陈红金,马军伟(1993)
《环境科学》征订启事(1830) 《环境科学》征稿简则(1977) 信息(1698,1851,1992)	

钴活化过一硫酸盐氧化过程中卤代副产物的生成

刘阔, 金浩, 董为, 季跃飞, 陆隽鹤*

(南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘要: 活化过硫酸盐产生的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)可以降解大多数有机污染物, 被广泛用于地下水、土壤修复等领域. 本研究发现在钴活化过一硫酸盐(PMS)高级氧化过程中, 溴离子会被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化生成自由溴, 继而和苯酚反应生成溴代苯酚, 最终生成三溴甲烷和二溴乙酸等副产物. 当反应液中苯酚初始浓度为 $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Br^- 浓度 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Co^{2+} 浓度 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS浓度 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH为6.0时, 三溴甲烷和二溴乙酸的生成随反应的进行先增加后降低, 在8 h达到最大, 分别为 $10.3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $14.6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 卤代副产物的生成随pH的升高而降低. 当卤离子总量保持不变, 随着溶液中 Cl^-/Br^- 比例的增加, 卤代副产物的生成总量逐渐降低, 而含氯副产物的产量逐渐增加. 本研究为全面评价过硫酸盐高级氧化工艺在污染控制方面的应用可行性提供了依据.

关键词: 硫酸根自由基高级氧化; 过一硫酸盐; 溴离子; 苯酚; 溴代酚; 消毒副产物

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)05-1823-08 DOI: 10.13227/j.hjks.2016.05.028

Formation of Halogenated By-products in Co^{2+} Activated Peroxymonosulfate Oxidation Process

LIU Kuo, JIN Hao, DONG Wei, JI Yue-fei, LU Jun-he*

(College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) generated by Co^{2+} catalyzed activation of peroxymonosulfate (PMS) are highly oxidative and can be applied to degrade various organic pollutants. It was revealed in this research that bromide could be transformed in this process to reactive bromine species which reacted with phenol subsequently, leading to the formation of bromophenols and brominated by-products such as bromoform and dibromoacetic acid. The formation of the brominated by-products first increased and then decreased. The maximum yields of bromoform ($10.3 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and dibromoacetic acid ($14.6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) occurred at approximately 8 h with initial phenol, PMS, Br^- , Co^{2+} concentrations of 0.05, 1.0, 0.2, and $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. Formation of the brominated by-products decreased with increasing pH. With constant total halides, increasing Cl^-/Br^- ratio decreased the total formation of halogenated by-products but generated more chlorinated byproducts. The findings of this research can provide valuable information in assessing the feasibility of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ based oxidation technologies in real practice.

Key words: sulfate radical based advanced oxidation; peroxymonosulfate; bromide; phenol; bromophenol; disinfection by-products

近年来, 利用基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化技术处理水中的难降解有机污染物已成为国内外高级氧化研究的前沿和热点^[1~3]. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有较高的氧化还原电位(E^0 为 $2.6 \sim 3.2 \text{ V}$)^[4~6], 可通过加成、取代、电子转移等方式和有机物分子反应, 使之降解成为低毒或无毒的小分子, 甚至矿化成为 CO_2 、 H_2O 等无机物质^[7~10]. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应活性受pH的限制小, 应用范围广. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生主要有两种方式: 一种是物理方法, 主要由过一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)或过二硫酸盐(peroxydisulfate, PDS)通过辐射或高温分解得到^[11~13]; 另外一种方法是化学方法, 一般用过渡金属离子催化分解过一硫酸盐得到^[7, 14~16]. 采用过渡金属活化PMS产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在常温常压下即可进行, 不需要消耗额外的能量, 相比热和紫外光等活化方式具有更大的优势, 因而得到广泛的应用. 虽然

目前已发现多种过渡金属对PMS具有活化作用, 但是 Co^{2+} 仍被认为是活化性能最好的过渡金属离子^[17~19].

自然环境中 Br^- 和 Cl^- 等卤素离子广泛存在, 特别是沿海地区由于海水入侵和地面沉降, 地下水和地表水中 Br^- 、 Cl^- 的存在更为普遍. 因此, 具有强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在降解污染物的同时, 也会与这些无机卤素离子发生反应. 以 Br^- 为例, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以将其氧化成 $\text{Br}\cdot$ (E^0 为 1.62 V), $\text{Br}\cdot$ 可以与 Br^- 反应生成 $\text{Br}_2^{\cdot-}$, $\text{Br}\cdot$ 、 $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 相互耦合可生成 Br_2 ^[20~22]. 这些反应产生的 $\text{Br}\cdot$ 、 $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 及自由溴(包括 Br_2 和 HBrO)化学性质活泼, 理论上可以与

收稿日期: 2015-11-24; 修订日期: 2015-12-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51578294)

作者简介: 刘阔(1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染防治控制, E-mail: liu-kuo@foxmail.com

* 通讯联系人, E-mail: jhlu@njau.edu.cn

水或土壤中的天然有机质(NOM)反应生成溴代有机物. 这些溴代有机物的产生过程和氯化消毒过程中产生的卤代消毒副产物(disinfection by-products, DBPs)相似. DBPs 是对饮用水消毒时,消毒剂(氯气)与水中 NOM 发生反应生成的卤代副产物. 大多数 DBPs 具有致癌、致畸、致突变的“三致”毒性^[23]. 目前被鉴定的 DBPs 有 600 多种,其中生成量最大的为三卤甲烷(trihalomethanes, THMs)和卤代乙酸(haloacetic acids, HAAs)^[24-26]. 鉴于 DBPs 对人类健康具有危害,很多国家对饮用水中的 DBPs 提出了控制标准. 美国环保署规定饮用水中 THMs 和 HAAs 的最大允许量(MCL)分别为 $60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 我国《生活饮用水卫生标准》规定氯仿、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷限值分别为 60、60、100、100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; HAAs 中氯乙酸和三氯乙酸限值分别为 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[27].

根据热力学分析,在过硫酸盐高级氧化过程中,会产生活泼的卤自由基和自由卤,它们可以和环境中的 NOM 反应,从而导致卤仿、卤乙酸等卤代 DBPs 的生成. 本课题组在先前的工作中已证实了热活化 PDS 氧化过程中 DBPs 的生成^[11]. Wang 等^[28]也报道了 Br^- 存在条件下, CuFe_2O_4 活化 PMS 过程中有溴代消毒副产物(Br-DBPs)生成. 然而,在基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化过程中,卤素是如何转化并加到有机物分子上,鲜见报道. 由于天然腐殖质结构的不确定性,在 DBPs 生成的研究中常用苯酚类物质作为模型化合物来模拟 NOM 的结构^[29]. 本文选用苯酚作为 NOM 的模型化合物,深入研究在 Co^{2+} /PMS 氧化过程中 DBPs 生成的途径和机制,以期为全面评价过硫酸盐高级氧化工艺在污染控制方面的应用可行性提供依据.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

使用试剂均为分析纯及以上纯度. THMs 混标、HAAs 混标、1,2,3-三氯丙烷、1,2-二溴丙烷、2-溴苯酚、4-溴苯酚、2,4,6-三溴苯酚购自 Sigma-Aldrich 公司. 甲基叔丁基醚(MTBE)购自 Fisher 公司,色谱纯. *N,N*-二乙基对苯二胺盐酸盐(DPD)、苯酚、过硫酸氢钾(KHSO_5)、溴化钾(KBr)、硫酸钴(CoSO_4)、氯化钠(NaCl)、亚硫酸钠(Na_2SO_3)购自阿拉丁公司. 配制试剂等所有实验用水均为 Milli-Q 超纯水(Millipore, $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

1.2 实验设计

1.2.1 DBPs 的生成

所有反应均在 45 mL EPA 瓶中、室温下进行. 反应溶液中加入 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲液调节 pH 为 6.0. 反应开始前,先在 EPA 瓶中加入浓度分别为 $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的苯酚和 Br^- , 然后加入一定量的 PMS 和 Co^{2+} , 设置 PMS 浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Co^{2+} 浓度为 0 、 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 拧紧瓶盖,开始计时. 反应过程中保证溶液充满 EPA 瓶,待反应分别进行至 2、4、6、8、10、12、24、48 h 时,向瓶中加入过量的 Na_2SO_3 终止反应,样品放冰箱待进一步处理. 每个反应时间点的样品准备两份,分别用于检测 THMs、HAAs.

THMs 分离富集和分析参照 US EPA 551.1 标准方法进行. 样品经 MTBE 萃取后用 GC-ECD 检测. 检测条件如下:进样口温度为 200°C ,检测器温度为 290°C ,载气为 99.999% 高纯氮气,流速为 $27 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. 初始柱温为 35°C ,保持 11 min; $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 120°C ,保持 8 min; $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 150°C ,保持 5 min,共计 35.5 min. HAAs 具有非挥发性,参照 US EPA 552.2 标准方法,样品经 MTBE 萃取后用酸化甲醇作衍生剂将 HAAs 酯化后用 GC-ECD 进行分析. 检测条件:进样口温度为 200°C ,检测器温度为 260°C ,载气为 99.999% 高纯氮气,流速为 $27 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. 初始柱温为 35°C ,保持 10 min; 先以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 75°C ,保持 15 min; 再以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 100°C ,保持 5 min,最后以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升至 135°C ,保持 2 min,共计 52 min.

1.2.2 氯离子对 DBPs 生成的影响

反应溶液中同时加入 Br^- 和 Cl^- , 固定其总量为 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 调节 Br^-/Cl^- 分别为 1:0、8:2、6:4、4:6、2:8、0:1,其余反应条件同上. 反应 8 h, 检测 DBPs 的生成.

1.2.3 pH 对 DBPs 生成的影响

固定反应溶液中 PMS 浓度为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Co^{2+} 浓度为 0 、 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 通过 NaOH 和 H_2SO_4 调节反应液 pH 值分别为 2.6、3.4、5.4、7.4、8.5、9.6, 其余反应条件同上,检测 DBPs 的生成.

1.2.4 中间产物的测定

分别在加 Co^{2+} 和不加 Co^{2+} 条件下,保持反应液中含有 $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚, $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Br^- , $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PMS, 在 EPA 瓶中启动反应. 到设定反应时间后,样品用 Agilent 6410B 三重四级杆质谱检测

反应过程中产生的中间产物. 电喷雾离子源 (ESI) 设为负离子模式, 氮气 ($\geq 99.995\%$) 作干燥气, 流速 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 干燥气温度为 350°C , 毛细管电压为 4.0 kV , 碎裂电压设为 125 V , 喷雾器压力为 0.276 MPa (40 psi).

1.2.5 自由溴的生成

自由溴参照国标 GB 11898-89《水质游离氯和总氯的测定》中规定的 *N,N*-二乙基对苯二胺 (DPD) 分光光度法进行测定. 在 EPA 瓶中启动反应开始计时, 反应条件同上, 每隔 5 min 取 1 mL 反应液, 稀释 5 倍, 迅速加入 1 mL pH 为 6.5 的缓冲液和 1 mL DPD, 用 Varian Cary50 紫外-可见分光光度计检测其在 510 nm 处的吸光度.

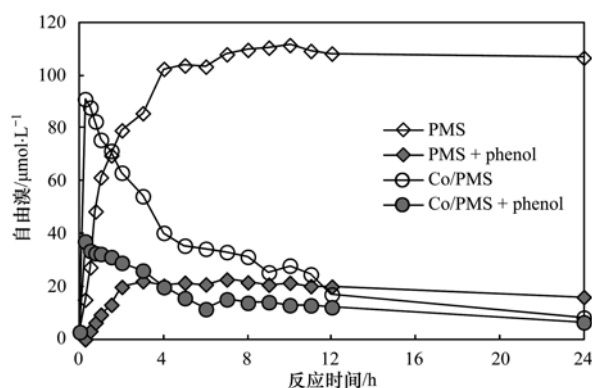
2 结果与分析

2.1 自由溴的生成

有报道指出, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以将 Br^- 氧化为 Br_2 和 HBrO 等活性物质. 从热力学角度分析, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化还原电位高达 $2.5 \sim 3.1 \text{ V}$, 而 $\text{Br}^\cdot$ 的氧化还原电位为 $1.62 \text{ V}^{[30]}$. 当 Br^- 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 作用会迅速生成具有反应活性的 $\text{Br}^\cdot$, 然后进一步生成 Br_2^- 、 Br_2 和 HBrO 等活性物质. 本研究 Co^{2+} 活化 PMS 反应溶液中自由溴的生成如图 1 所示. 自由溴生成量随着反应时间的延长呈现先增加后减少的趋势. 反应时间为 0.5 h 时生成量达到最大, 为 $82 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 之后随反应时间的延长而逐渐减少, 24 h 时降至 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 这一变化规律表明, 在 Co^{2+} 活化 PMS 过程中, 自由溴仅仅是 Br^- 转化过程中的中间产物, 而不是最终产物. 在 UV 活化 PMS 过程中类似的 Br^- 转化途径已经有相关报道, 在此过程中 Br^- 最终被氧化为 $\text{BrO}_3^-^{[21]}$.

由图 1 可知, 加入苯酚后, 自由溴也出现了类似的生成规律, 但是浓度明显降低. 这是由于苯酚通过以下两种途径参与到了复杂的反应中. 第一, 生成的自由溴直接与苯酚反应而被消耗. Gallard 等^[31]对 6 种苯酚类物质与自由溴的反应速率进行了比较, 结果表明在中性条件下, 苯酚溴化的二级反应速率常数为 $1.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}^{[32]}$, 说明二者极易反应; 第二, 部分活化产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和苯酚反应被消耗, 导致用于氧化 Br^- 的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 减少, 自由溴的生成受到抑制. 综上所述, 苯酚的加入既会消耗产生的自由溴, 同时也会通过和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应进而抑制自由溴的生成.

值得注意的是, 反应液中不含 Co^{2+} 时, 同样检



反应条件: 苯酚 $= 0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{Br}^- = 0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
PMS $= 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{Co}^{2+} = 0, 5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $t = 24 \text{ h}$

图 1 Co^{2+} /PMS 氧化过程中自由溴的生成

Fig. 1 Formation of free bromine during the oxidation process
in the Co^{2+} /PMS system

测到了自由溴的生成. 自由溴的生成量随着反应时间的延长而增加, 在 3 h 时达到最大. 这一结果说明了 PMS 本身可以将 Br^- 氧化成自由溴. PMS 是一种强氧化剂 ($\text{HSO}_5^-/\text{HSO}_4^-$, 1.82 V), 其氧化还原电位高于 HBrO (Br^-/HBrO , 1.338 V)^[33]. 但对比 Co^{2+} /PMS 反应过程, 不含 Co^{2+} 的溶液中 Br^- 的转化速率较为缓慢. 将数据用假一级反应动力学模型进行拟合, 可得到 PMS 转化 Br^- 的二级反应速率常数为 $0.17 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 远低于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 Br^- 的反应速率常数 ($3.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[34]. 与 Co^{2+} /PMS 氧化过程相比, PMS 本身的氧化能力有限, 自由溴不能被进一步氧化, 因此不含 Co^{2+} 的反应液中自由溴的浓度随反应的进行并没有明显降低. 同时苯酚的加入明显降低了反应液中自由溴的生成量, 主要是由于自由溴与苯酚反应而被消耗.

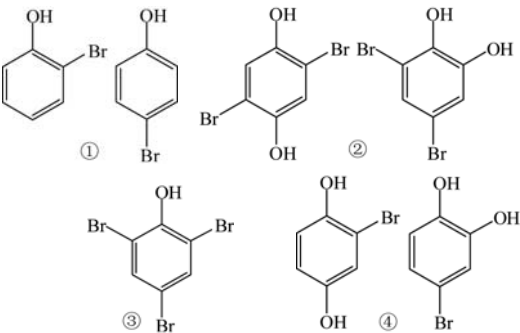
2.2 溴代中间产物的鉴定

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和活性溴物种对苯酚的双重作用, 势必会导致苯酚的转化, 尤其是发生溴化反应, 生成溴代产物. 本研究采用 MS 对反应过程中的中间产物进行了检测, 结果如图 2 所示. 首先根据 MS 图谱中溴元素特征同位素指纹来判断是否生成了溴代产物, 在此基础上通过分子量推测产物的可能结构, 然后通过和标样比对进行确证. 由于 Br^- 具有两个天然同位素 (^{79}Br 和 ^{81}Br), 丰度比接近于 $1:1$, 因此含溴有机物分子的同位素峰簇的相对丰度符合二项式 $(1 + 1)^n$ 的展开, 其中 n 指分子中所含溴原子的个数. 如图 2(b) 所示, Co^{2+} 活化 PMS 反应溶液中出现了比例分别为 $1:1$ 、 $1:2:1$ 、 $1:3:3:1$ 的 m/z 171/173、 m/z 265/267/269、 m/z 327/329/331/333 特征吸收

峰簇,分别符合含有 1、2、3 个 Br 原子的分子的同位素峰分布规律. 经对比标准样品确定 m/z 171/173 对应的产物是 2-溴苯酚和 4-溴苯酚; m/z 327/329/331/333 对应的产物为 2,4,6-三溴苯酚. 根据分子量、同位素丰度比例推测, m/z 265/267/269 可能对应于二溴对苯二酚或二溴邻苯二酚. 除了上述 3 种溴代苯酚外, Co^{2+} 活化 PMS 反应液中还出现了比例为 1:1 的 m/z 187/189 特征吸收峰簇. 根据其分子量,推断该物质为 2-溴对苯二酚或 4-溴邻苯二酚. 这几种中间产物的分子结构见表 1. $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 是亲

表 1 Br^- 存在下 Co^{2+} /PMS 氧化苯酚过程中间产物的荷质比、同位素丰度比例及其分子结构

Table 1 Molecular structures, m/z values and isotopic abundance ratios of the possible intermediates in Co^{2+} /PMS oxidation of phenol in the presence of Br^-			
编号	m/z	同位素丰度比例	分子结构
P1	171、173	1:1	①
P2	265、267、269	1:2:1	②
P3	327、329、331、333	1:3:3:1	③
P4	187、189	1:1	④

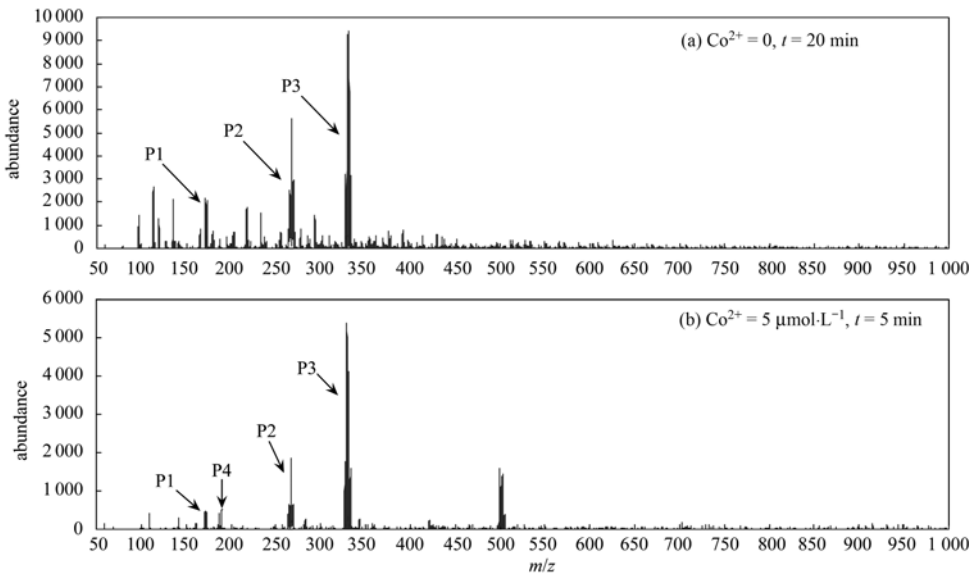


电物质^[35],与苯酚作用时苯酚分子中的电子先转移到 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 上或通过加成消除反应,从而生成苯酚阳离子. 苯酚阳离子既可以通过羟基化生成对苯二酚或者邻苯二酚,也可以与 HBrO 等活性溴物质作用生成溴代中间产物. 生成的这部分对苯二酚或邻苯二酚也可以直接与 HBrO 等活性溴物质反应生成对应的溴代产物.

反应液中不加入 Co^{2+} 时,仅检测到了 3 种溴代产物,分别是 m/z 171/173、 m/z 265/267/269、 m/z 327/329/331/333,它们对应于一溴苯酚、二溴苯二酚、三溴苯酚,这是苯酚和 Br_2/HBrO 反应的结果.

2.3 Br-DBPs 的生成

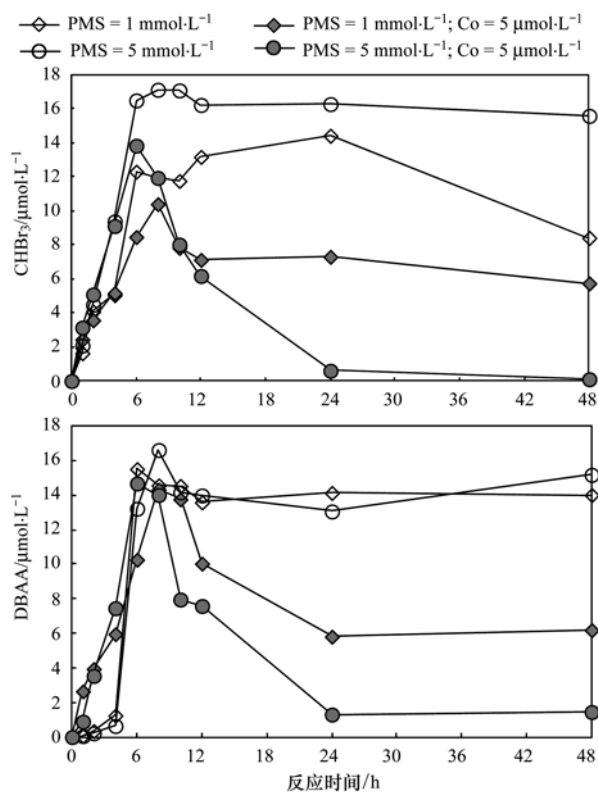
上述过程中产生的溴代苯酚在溶液中不会稳定存在,在 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 或活性溴物种的作用下,会发生开环断裂,形成更小分子量的溴代产物. 这些反应过程和氯化消毒过程中产生的卤代反应过程类似. 因此,最终产物很可能是卤仿和卤乙酸等小分子物质. 本研究检测到的产物主要是三溴甲烷 (CHBr_3) 和二溴乙酸 (DBAA),它们的生成规律如图 3 所示. 加 Co^{2+} 和不加 Co^{2+} 条件下, Br-DBPs 生成量随时间的变化趋势呈现明显的差异. 加 Co^{2+} 条件下,生成 Br-DBPs 的速率较快,随时间的延长呈现先增加后减少的趋势,在 8 h 时达到最大值. 而不加 Co^{2+} 条件下, Br-DBPs (尤其是 DBAA) 的生成呈现明显的滞后,其生成量随时间的延长而增加,反应时间 8 h 达到最大,12 h 后保持基本稳定. 以三溴甲烷为例, PMS 为



反应条件:苯酚=0.05 mmol·L⁻¹; Br^- =0.2 mmol·L⁻¹; PMS =1 mmol·L⁻¹; 负离子状态扫描

图 2 Br^- 存在下 Co^{2+} /PMS 氧化苯酚过程中间产物的质谱图
Fig. 2 MS of phenol treated with PMS in the presence of Br^-

1 mmol·L⁻¹条件下,反应液中加入 Co²⁺时,在 8 h 即达到最大值 10.3 μmol·L⁻¹,12 h 时降低至 7.2 μmol·L⁻¹,之后的反应时间中变化不大. 不含 Co²⁺时,生成量随着时间的增加而增加,10 h 时达到最大值 12.2 μmol·L⁻¹,并维持在此水平上. 二溴乙酸呈现出相同的变化趋势. 加 Co²⁺条件下,其生成量 6 h 内呈现逐渐增加的趋势,在 6 h 达到最大值 14.6 μmol·L⁻¹. 随着时间的延长逐渐降低,12 h 降低至 10 μmol·L⁻¹. 随着时间的进一步延长,其降低的趋势变得缓慢. 不加 Co²⁺条件下,反应时间为 8 h 时达到最大值 15.4 μmol·L⁻¹,随后的时间中保持基本稳定. 加 Co²⁺和不加 Co²⁺条件下 DBPs 生成情况的对比可以看出,SO₄²⁻会将生成的 DBPs 进一步氧化.



反应条件: 苯酚 = 0.05 mmol·L⁻¹; Br⁻ = 0.2 mmol·L⁻¹; t = 48 h

图3 Br⁻存在下 Co²⁺/PMS 氧化苯酚过程中 DBPs 的生成

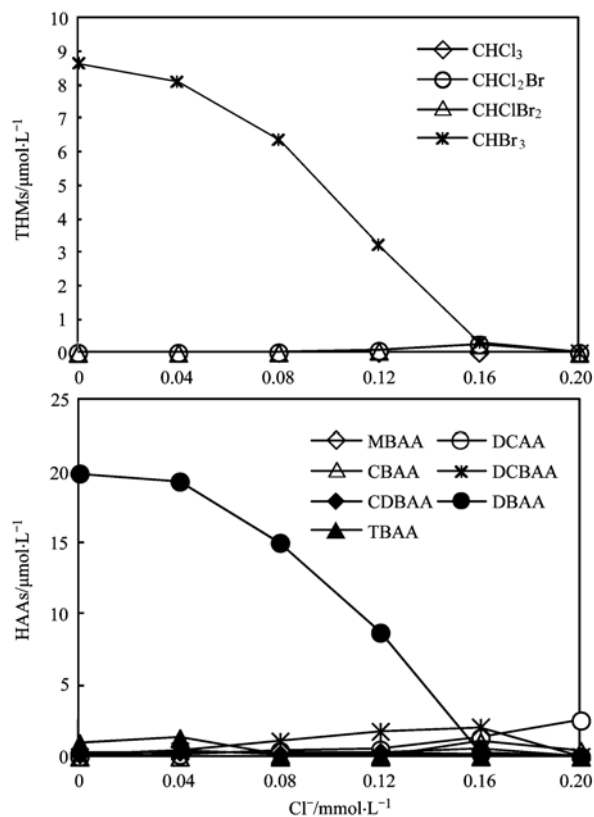
Fig. 3 Formation of DBPs in the Co(II)/PMS system during phenol oxidation in the presence of Br⁻

不含 Co²⁺的溶液中 Br⁻的转化主要由 PMS 推动,而含有 Co²⁺的溶液中推动反应的主要是 SO₄²⁻, SO₄²⁻的氧化还原电位远高于 PMS,可以降解多种卤代有机物. 当 SO₄²⁻足量的情况下,生成的 DBPs 会进一步又被 SO₄²⁻分解. 因此在 Co²⁺/PMS 反应液中三溴甲烷和二溴乙酸的含量随着反应的进行先增加后减少,48 h 时三溴甲烷和二溴乙酸的含量分别为

5.7 μmol·L⁻¹ 和 6.1 μmol·L⁻¹. 当 PMS 为 5 mmol·L⁻¹时, DBPs 的降解更加明显,反应 48 h 溶液中三溴甲烷和二溴乙酸的量仅为 0.1 μmol·L⁻¹ 和 1.4 μmol·L⁻¹.

2.4 氯离子对 DBPs 生成的影响

Cl⁻是水中普遍存在的无机离子,由于 Cl⁻与 Br⁻的性质极其相似,因此反应溶液中含有 Cl⁻势必会对 Br-DBPs 的生成造成影响. 本研究向反应溶液中同时加入 Br⁻和 Cl⁻,固定其总量为 0.2 mmol·L⁻¹,调节 Br⁻/Cl⁻分别为 1:0、8:2、6:4、4:6、2:8、0:1,反应 8 h, DBPs 的生成如图 4 所示. Cl⁻的加入明显影响了 DBPs 的种类和产量,但是仍以 Br-DBPs 为主要产物;反应过程中 DBPs 总生成量随 Cl⁻/Br⁻比的增大而减小,但含氯 DBPs 的生成量随着 Cl⁻浓度的增加而增加;而当反应液中只含 Cl⁻时,没检测到任何 DBPs. 不论 Br⁻/Cl⁻比例如何,反应过程中生成的 THMs 仍以溴仿为主,同时有少量的一氯二溴甲烷 (<0.26 μmol·L⁻¹) 和二氯一溴甲烷 (<0.25 μmol·L⁻¹),以及微量的氯仿 (<0.01 μmol·L⁻¹) 生成. HAAs 的生成规律和 THMs



反应条件: 苯酚 = 0.05 mmol·L⁻¹; PMS = 5 mmol·L⁻¹; Co²⁺ = 5 μmol·L⁻¹; Cl⁻ = 0 ~ 0.2 mmol·L⁻¹; t = 8 h

图4 DBPs 的生成量随 Cl⁻ 浓度的变化

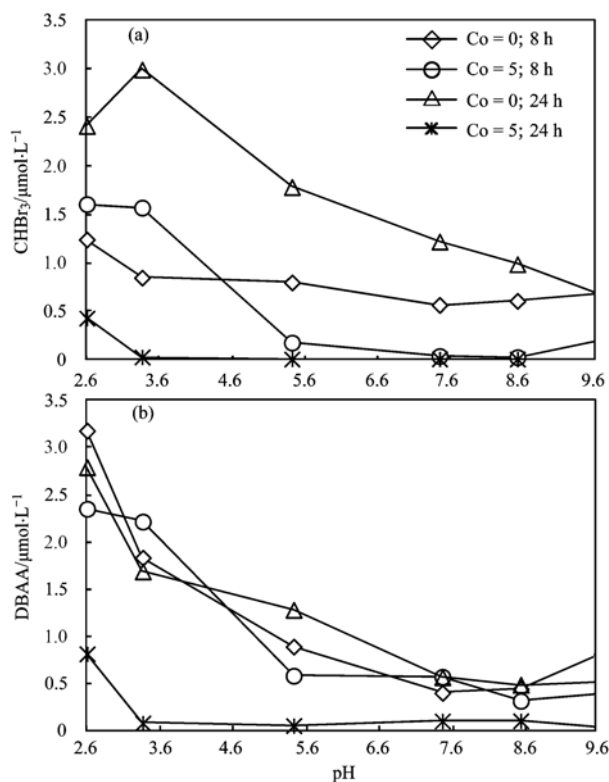
Fig. 4 Variation of DBPs formation with different Cl⁻ concentration

相似,反应产物仍以二溴乙酸(DBAA)为主,伴随着 Cl^- 浓度的增加,HAA的种类也在增加,包括一溴乙酸(MBAA)、二溴乙酸(DBAA)、二氯一溴乙酸(DCBAA)、一氯二溴乙酸(CDBAA)、二氯乙酸(DCAA)、一氯一溴乙酸(CBAA)均有生成.如图4所示,当PMS和 Co^{2+} 初始浓度分别为 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着 Cl^- 浓度从0增加至 $0.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应液中DBPs总生成量迅速降低,其中THMs由 $8.7\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.01\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,HAA的生成量由 $21.2\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $2.6\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

综上所述, Co^{2+} /PMS反应过程中同时含有 Br^- 和 Cl^- 的情况下,有机溴的产量远高于有机氯,这一方面跟 Br^- 和 Cl^- 被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化的难易程度有关,同时还体现了自由溴和自由氯对苯酚的反应活性的不同.苯酚的卤化是一个亲电取代反应,自由溴的亲电性强于自由氯,因此苯酚溴化的速率远高于氯化^[36].因此在竞争苯酚过程中,自由氯相对弱势,导致生成更多的溴代消毒副产物和微量的氯代消毒副产物.

2.5 pH对DBPs生成的影响

pH对过硫酸盐氧化过程中Br-DBPs生成的影响如图5所示. pH越高,溴仿和二溴乙酸的生成量



反应条件:苯酚= $0.05\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{Br}^- = 0.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$;
PMS= $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{Co}^{2+} = 0, 5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $t = 8, 24\text{ h}$

图5 DBPs的生成量随pH的变化

Fig. 5 pH-dependent formation of DBPs in the Co(II)/PMS system

越低.当pH为2.6时,溴仿和二溴乙酸的生成量最大,分别为 $2.4\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.2\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. pH为9.6时,溶液中溴仿和二溴乙酸生成量分别降低至 $0.78\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.46\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,不及pH为2.6时的1/3.这是由于酸性条件下更容易生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,使 Br^- 迅速转化为自由溴,进而产生更多DBPs.同时在碱性条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 OH^- 快速反应生成 $\text{OH}^\cdot$. $\text{OH}^\cdot$ 在水溶液中的半衰期较短,容易被快速淬灭,不能有效地将溶液中的 Br^- 转化.因此在碱性条件下Br-DBPs的生成量明显降低.

3 结论

Co^{2+} 活化PMS过程中, Br^- 在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 作用下转化为 $\text{Br}^\cdot$ 、 $\text{Br}_2^{\cdot-}$ 、 Br_2 及 HOBr 等活性溴.这些活性溴会引起苯酚的溴化,导致溴代酚以及Br-DBPs(主要包括三溴甲烷和二溴乙酸)的生成.在不加 Co^{2+} 的情况下Br-DBPs也有生成,并且生成量更高.反应时间、钴离子浓度和pH等反应条件均对Br-DBPs的生成速率、生成量以及分布有明显影响. Cl^- 的加入明显影响DBPs的种类和生成量,但是仍以Br-DBPs为主要产物.反应过程中DBPs总生成量随 Cl^-/Br^- 比的增大而减小,且含氯原子的消毒副产物生成量随着 Cl^- 浓度的增加而增加.由于 Cl^- 和 Br^- 在环境介质中广泛存在,在利用产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化工艺降解污染物的同时,存在产生卤代消毒副产物的可能,这一问题应引起关注.

参考文献:

- [1] Bandala E R, Peláez M A, Salgado M J, *et al.* Degradation of sodium dodecyl sulphate in water using solar driven Fenton-like advanced oxidation processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151**(2-3): 578-584.
- [2] Ikehata K, El-Din M G. Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: a review [J]. *Ozone Science & Engineering*, 2004, **26**(4): 327-343.
- [3] 龙安华,雷洋,张晖.活化过硫酸盐原位化学氧化修复有机污染土壤和地下水[J]. *化学进展*, 2014, **26**(5): 898-908.
- [4] Fang J Y, Shang C. Bromate formation from bromide oxidation by the UV/Persulfate process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(16): 8976-8983.
- [5] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(16): 6423-6428.
- [6] Liang C J, Lee I L, Hsu I Y, *et al.* Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media [J]. *Chemosphere*, 2008, **70**(3): 426-435.
- [7] 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.
- [8] Xu L, Yuan R X, Guo Y G, *et al.* Sulfate radical-induced degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol: A de novo formation of chlorinated compounds [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **217**: 169-173.
- [9] 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.
- [10] 张轶, 黄若男, 王晓敏, 等. TiO_2 光催化联合技术降解苯酚机制及动力学[J]. *环境科学*, 2013, **34**(2): 596-603.
- [11] Liang C J, Bruell C J. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene: Experimental investigation of reaction orders [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**(9): 2912-2918.
- [12] Lu J H, Wu J W, Ji Y F, *et al.* Transformation of bromide in thermo activated persulfate oxidation processes [J]. *Water Research*, 2015, **78**: 1-8.
- [13] Zhong J B, Di M, Zhao H, *et al.* Photocatalytic decolorization of methyl orange solution with potassium peroxydisulfate [J]. *Central European Journal of Chemistry*, 2008, **6**(2): 245-252.
- [14] 李欢旋, 万金泉, 马邕文, 等. 不同粒径零价铁活化过硫酸钠氧化降解酸性橙 7 的影响及动力学研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(9): 3422-3429.
- [15] Gilbert B C, Stell J K, Jeff M. Electron spin resonance studies of the effect of copper(II) and copper(I) on the generation and reactions of organic radicals formed from the fenton reaction and the $\text{Ti}^{\text{III}}-\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Ti}^{\text{III}}-\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ redox couples[J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1988, **10**(10): 1867-1873.
- [16] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(13): 3705-3712.
- [17] Chan K H, Chu W. Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate: different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process [J]. *Water Research*, 2009, **43**(9): 2513-2521.
- [18] Rivas F J, Gimeno O, Borallho T. Aqueous pharmaceutical compounds removal by potassium monopersulfate. Uncatalyzed and catalyzed semicontinuous experiments [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **192**: 326-333.
- [19] Yang Q J, Choi H, Chen Y J, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by supported cobalt catalysts for the degradation of 2, 4-dichlorophenol in water: the effect of support, cobalt precursor, and UV radiation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **77**(3-4): 300-307.
- [20] Fang G D, Dionysiou D D, Wang Y, *et al.* Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: effects of chloride ion and reaction kinetics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **227-228**: 394-401.
- [21] Lutze H V, Bakkour R, Kerlin N, *et al.* Formation of bromate in sulfate radical based oxidation: mechanistic aspects and suppression by dissolved organic matter [J]. *Water Research*, 2014, **53**: 370-377.
- [22] Acero J L, Piriou P, Von Gunten U. Kinetics and mechanisms of formation of bromophenols during drinking water chlorination: assessment of taste and odor development. [J]. *Water Research*, 2005, **39**(13): 2979-2993.
- [23] Richardson S D, Plewa M J, Wagner E D, *et al.* Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research [J]. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 2007, **636**(1-3): 178-242.
- [24] Karanfil T, Krasner S W, Westerhoff P, *et al.* Disinfection by-products in drinking water: occurrence, formation, health effects, and control (ACS symposium series) [M]. Washington: American Chemical Society, 2008. 995.
- [25] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality [R]. Geneva: World Health Organization, 1996.
- [26] 张岚, 陈昌杰, 陈亚妍. 我国生活饮用水卫生标准[J]. *中国公共卫生*, 2007, **23**(11): 1281-1282.
- [27] 张小璐, 杨宏伟, 王小, 等. 消毒副产物生成的温度影响和动力学模型[J]. *环境科学*, 2012, **33**(11): 4046-4051.
- [28] Wang Y R, Roux J L, Zhang T, *et al.* Formation of brominated disinfection byproducts from natural organic matter isolates and model compounds in a sulfate radical-based oxidation process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(24): 14534-14542.
- [29] 王小文, 张晓健, 陈超, 等. 芳香类有机物生成氯化消毒副产物特性及其与化学结构的关系[J]. *环境科学*, 2006, **27**(8): 1603-1607.
- [30] Huie R E, Clifton C L, Neta P. Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions [J]. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 1991, **38**(5): 477-481.
- [31] Gallard H, Von Gunten U. Chlorination of phenols: kinetics and formation of chloroform [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(5): 884-890.
- [32] Guo G M, Lin F K. The bromination kinetics of phenolic compounds in aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**(2-3): 645-651.
- [33] Rastogi A, Al-Abed S R, Dionysiou D D. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **85**(3-4): 171-179.
- [34] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in aqueous solution)[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*,

- 1988, **17**(2): 513-886.
- [35] Gilbert B C, Smith J R L, Taylor P, *et al.* The interplay of electronic, steric and stereoelectronic effects in hydrogen-atom abstraction reactions of $\text{SO}_4^{\cdot-}$, revealed by EPR spectroscopy [J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1999, (8): 1631-1638.
- [36] Lu J H, Benjamin M M, Korshin G V, *et al.* Reactions of the flavonoid hesperetin with chlorine: a spectroscopic study of the reaction pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(17): 4603-4611.

欢迎订阅 2016 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA):Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA):Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS):Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2016 年为大 16 开本,120 元/册,全年 12 期。

国内统一刊号:CN11-1895/X 国际标准刊号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205 国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjcx@rcees.ac.cn;网址:www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

Exploring the Severe Haze in Beijing During December, 2015; Pollution Process and Emissions Variation	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, NIE Teng, <i>et al.</i> (1593)
Pollution Characteristics and Source of HULIS in the Fine Particle During the Beijing APEC	ZHOU Xue-ming, QI Xue-jiao, XIANG Ping, <i>et al.</i> (1602)
Seasonal Variation Characteristics and Potential Source Contribution of Sulfate, Nitrate and Ammonium in Beijing by Using Single Particle Aerosol Mass Spectrometry	LIU Lang, ZHANG Wen-jie, DU Shi-yong, <i>et al.</i> (1609)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Lanzhou City	WANG Xin, NIE Yan, CHEN Hong, <i>et al.</i> (1619)
Pollution Level and Source Apportionment of Atmospheric Particles PM _{2.5} in Southwest Suburb of Chengdu in Spring	LIN Yu, YE Zhi-xiang, YANG Huai-jin, <i>et al.</i> (1629)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Simian Mountain Background Station in Mid-subtropical Region	LIU Wei-ming, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (1639)
Establishment of Method for Health Risk Assessment of Pollutants from Fixed Sources	CHEN Qiang, WU Huan-bo (1646)
Testing of Concentration and Characteristics of Particulate Matters Emitted from Stationary Combustion Sources in Beijing	HU Yue-qi, WU Xiao-dong, WANG Chen, <i>et al.</i> (1653)
Pollution Evaluation and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in the Parks of Nanjing	WANG Cheng, QIAN Xin, LI Hui-ming, <i>et al.</i> (1662)
CoCuMnO ₂ Photocatalyzed Oxidation of Multi-component VOCs and Kinetic Analysis	MENG Hai-long, BO Long-li, LIU Jia-dong, <i>et al.</i> (1670)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Tidal Reach and Estuary of the Daliao River and Analysis of Potential Eutrophication	ZHANG Lei, CAO Wei, MA Ying-qun, <i>et al.</i> (1677)
Spatial Distribution of Stable Isotope from the Lakes in Typical Temperate Glacier Region	SHI Xiao-yi, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (1685)
$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Tracing of Nitrate Sources in Beijing Urban Rivers	ZHAO Qing-liang, MA Hui-ya, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (1692)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Nitrate Pollution in Shallow Groundwater of Liujiang Basin	WANG He, GU Hong-biao, CHI Bao-ming, <i>et al.</i> (1699)
Nitrogen Losses Under the Action of Different Land Use Types of Small Catchment in Three Gorges Region	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1707)
Interception Effect of Ecological Ditch on Nitrogen Transport in Agricultural Runoff in Subtropical China	WANG Di, LI Hong-fang, LIU Feng, <i>et al.</i> (1717)
Biodegradation Coefficients of Typical Pollutants in the Plain Rivers Network	FENG Shuai, LI Xu-yong, DENG Jian-cai (1724)
Influence of Submerged Plants on Microbial Community Structure in Sediment of Hongze Lake	ZHANG Ding-yu, ZHANG Ting-xi, DONG Dan-ping, <i>et al.</i> (1734)
Community Structure Characteristics of Diatom in Reservoirs Located in the South of Jiangsu Province, China and Its Control Factors	REN Jie, ZHOU Tao, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> (1742)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Mercury in Hengshuihu Wetland, Hebei Province	WANG Nai-shan, ZHANG Man-yin, CUI Li-juan, <i>et al.</i> (1754)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments in Shunde Waterway, Southern China	CAI Yi-min, CHEN Wei-ping, PENG Chi, <i>et al.</i> (1763)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of PBDEs in Water and Sediment from an Electronic Waste Dismantling Area in Taizhou	CHEN Xiang-ping, PENG Bao-qi, LÜ Su-ping, <i>et al.</i> (1771)
Major Ionic Features and Their Controlling Factors in the Upper-Middle Reaches of Wujiang River	HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (1779)
Export of Total Organic Carbon (TOC) from Karst Watershed and Its Influencing Factors; An Example from Xueyudong Underground River System, Chongqing	WANG Qiao-lian, JIANG Yong-jun, CHEN Yu (1788)
Seasonal Variations and Controlling Factors of the Element Contents in Drip Waters Collected from the Baojinggong Cave in Guangdong Province	HUANG Jia-yi, CHEN Lin, CHEN Qiong, <i>et al.</i> (1798)
Tracing the Fecal Contamination Sources Based on <i>Bacteroides</i> 16S rRNA PCR-DGGE in Karst Groundwater; Taking Laolongdong Underground River System, Nanshan, Chongqing as an Example	ZHANG Hong, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1805)
Sources and Variation Characteristics of Dissolved Lipid Biomarkers in a Typical Karst Underground River	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (1814)
Formation of Halogenated By-products in Co ²⁺ Activated Peroxymonosulfate Oxidation Process	LIU Kuo, JIN Hao, DONG Wei, <i>et al.</i> (1823)
Aspartic Acid Generated in the Process of Chlorination Disinfection By-product Dichloroacetonitrile	DING Chun-sheng, LI Nai-jun, ZHANG Tao, <i>et al.</i> (1831)
Influencing Factors of Assimilable Organic Carbon (AOC) Formation in Drinking Water During Ozonation Process	DONG Bing-zhi, ZHANG Jia-li, HE Chang (1837)
Wastewater Quantity and Quality Fluctuation Characteristics of Typical Area of Hybrid Sewage System	CHENG Xun, ZHANG Ming-kai, LIU Yan-chen, <i>et al.</i> (1845)
Preparation of HDTMA-modified Zeolite and Its Performance in Nitro-phenol Adsorption from Wastewaters	GUO Jun-yuan, WANG Bin (1852)
Selection of Suitable Microalgal Species for Sorption of Uranium in Radioactive Wastewater Treatment	LI Xin, HU Hong-ying, YU Jun-yi, <i>et al.</i> (1858)
Magnetic Fe ₃ O ₄ Microparticles Conditioning-Pressure Electro-osmotic Dewatering (MPEOD) of Sewage Sludge	QIAN Xu, WANG Yi-li, ZHAO Li (1864)
Stability of Short-cut Nitrification Nitrogen Removal in Digested Piggery Wastewater with an Intermittently Aerated Sequencing Batch Reactor	SONG Xiao-yan, LIU Rui, SHUI Yong, <i>et al.</i> (1873)
Effect of Irrigation Patterns on Soil CO ₂ and N ₂ O Emissions from Winter Wheat Field in North China Plain	GUO Shu-fang, QI Yu-chun, YIN Fei-hu, <i>et al.</i> (1880)
Characteristics of Dissolved CH ₄ and N ₂ O Concentrations of Weihe River in Xinxiang Section in Spring	HOU Cui-cui, ZHANG Fang, LI Ying-chen, <i>et al.</i> (1891)
Effect of Stimulated N Deposition on N ₂ O Emission from a <i>Stipa krylovii</i> Steppe in Inner Mongolia, China	YANG Han-yue, ZHANG Ting, HUANG Yong-mei, <i>et al.</i> (1900)
Response of Soil Respiration and Organic Carbon to Returning of Different Agricultural Straws and Its Mechanism	CAO Zhan-bo, WANG Lei, LI Fan, <i>et al.</i> (1908)
Spatial Variability and Distribution Pattern of Soil Organic Matter in a Mollisol Watershed of China	GAO Feng-jie, MA Quan-lai, HAN Wen-wen, <i>et al.</i> (1915)
Effects of Tillage on Distribution of Heavy Metals and Organic Matter Within Purple Paddy Soil Aggregates	SHI Qiong-bin, ZHAO Xiu-lan, CHANG Tong-ju, <i>et al.</i> (1923)
Distribution Characteristics and Potential Ecological Hazards Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Soil Profiles in Southeast Suburb of Beijing	ZHAO Qian, MA Lin, LIU Yi-fei, <i>et al.</i> (1931)
Contamination Assessment and Sources Analysis of Soil Heavy Metals in Opencast Mine of East Junggar Basin in Xinjiang	LIU Wei, YANG Jian-jun, WANG Jun, <i>et al.</i> (1938)
Effect of Nano-TiO ₂ on Release and Speciation Changes of Heavy Metals in Soil	ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, LIANG Li, <i>et al.</i> (1946)
Reduction Kinetics of Cr(VI) in Chromium Contaminated Soil by Nanoscale Zerovalent Iron-copper Bimetallic	MA Shao-yun, ZHU Fang, SHANG Zhi-feng (1953)
Inhibition of Low Molecular Organic Acids on the Activity of <i>Acidithiobacillus</i> Species and Its Effect on the Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil	SONG Yong-wei, WANG He-ru, CAO Yan-xiao, <i>et al.</i> (1960)
Contribution of Particle Size and Surface Coating of Silver Nanoparticles to Its Toxicity in Marine Diatom <i>Skeletonema costatum</i>	HUANG Jun, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (1968)
Rhizospheric Mechanisms of <i>Hemerocallis middendorffii</i> Trautv. et Mey. Remediating Petroleum-contaminated Soil and Metabonomic Analyses of the Root Systems	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1978)
Effects of Thermophilic Composting on Antibiotic Resistance Genes (ARGs) of Swine Manure Source	ZHENG Ning-guo, HUANG Nan, WANG Wei-wei, <i>et al.</i> (1986)
Interaction Between Sulfonamide Antibiotics Fates and Chicken Manure Composting	LIN Hui, WANG Jian-mei, SUN Wan-chun, <i>et al.</i> (1993)

《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)

2016年5月15日 第37卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 5 May 15, 2016

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

国内外公开发行人