

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第10期

Vol.37 No.10

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

北京地区空气重污染下雾凇和偏东风对 PM_{2.5} 清除作用 孙兆彬, 廖晓农, 王占山, 李梓铭, 赵秀娟, 花丛 (3679)

降雨对不同粒径气溶胶粒子碰撞清除能力 董群, 赵普生, 陈一娜 (3686)

北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评价 刘丹, 解强, 张鑫, 王海林, 闫志勇, 杨宏伟, 郝郑平 (3693)

浙江省制鞋行业挥发性有机物污染特征及其排放系数 徐志荣, 姚轶, 蔡卫丹, 李嫣, 许明珠, 王浙明 (3702)

2014 年 APEC 期间北京市 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 氧化性损伤能力研究 郭茜, 邵龙义, 王文华, 侯聪, 赵承美, 幸娇萍, 马施民 (3708)

武汉市洪山区夏季 PM_{2.5} 浓度、水溶性离子与 PAHs 成分特征及来源分析 孙焰, 祁士华, 张莉, 邢新丽, 杨丹, 胡天鹏, 翟程凯 (3714)

基于快速聚类方法分析常州市区 PM_{2.5} 的统计特性 王振, 余益军, 徐圃青, 李艳萍, 夏京, 殷磊 (3723)

PM_{2.5} 在线水溶性离子与滤膜采集-实验室检测的比对分析 杨懂艳, 刘保献, 石爱军, 张大伟, 丁萌萌, 周健楠, 富佳明, 景宽 (3730)

树木模拟燃烧排放烟尘中水溶性离子的组成 刘刚, 黄柯, 李久海, 徐慧 (3737)

轻型汽油车排放颗粒物数浓度和粒径分布特征 樊筱筱, 蒋靖坤, 张强, 李振华, 何立强, 吴焯, 胡京南, 郝吉明 (3743)

基于台架测试的我国船用柴油机废气排放因子 邢辉, 段树林, 黄连忠, 韩志涛, 刘勤安 (3750)

西安城区地表灰尘中邻苯二甲酸酯分布、来源及人群暴露 张文娟, 王利军, 王丽, 史兴民, 卢新卫 (3758)

生活垃圾焚烧厂垃圾的汞含量与汞排放特征研究 段振亚, 苏海涛, 王凤阳, 李智坚, 李韶璞, 王书肖 (3766)

三峡库区消落带土壤中硫酸盐还原菌对汞甲基化作用的影响 陈瑞, 陈华, 王定勇, 向玉萍, 申鸿 (3774)

城市化进程对地下河中溶解态正构烷烃来源的影响 廖昱, 孙玉川, 沈立成, 梁作兵, 王尊波 (3781)

基于 PMF 模型的长江流域水体中多环芳烃来源解析及生态风险评价 王成龙, 邹欣庆, 赵一飞, 李宝杰 (3789)

贡嘎山地区地表水化学特征及水环境质量评价 何晓丽, 吴艳宏, 周俊, 邴海健 (3798)

多元数理统计法研究太子河本溪城市段水体 DOM 紫外光谱特征 钱锋, 吴婕贻, 于会彬, 宋永会, 张美, 孔令昊, 何孟常 (3806)

地下水中溶解性有机物的垂直分布特征及成因 何小松, 张慧, 黄彩红, 李敏, 高如泰, 李丹, 席北斗 (3813)

昆明市不同功能区排水管道沉积物性质 常海东, 金鹏康, 付博文, 李雪兵, 贾锐珂 (3821)

滇池水生植物分布对沉积物间隙水磷浓度的影响 丁帅, 王圣瑞, 张蕊, 肖焱波, 焦立新, 李乐, 王忠诚, 尹诗诗 (3828)

紫色母岩覆盖层控制底泥磷释放的效果及机制 黄雪娇, 石纹豪, 倪九派, 李振轮 (3835)

排水循环灌溉下稻田磷素时空分布特征 焦平金, 许迪, 朱建强, 于颖多 (3842)

快速高效去除微囊藻的 GO/QPEI 复合纳米材料 李洁, 肖琳 (3850)

一体式生物净化-沉淀池对微污染水体污染物的强化去除性能 王文东, 刘荟, 马翠, 韩雨, 常妮妮 (3858)

生物粉末活性炭-超滤组合工艺对微污染水源水中嗅味物质的去除效能及其微生物特性 宣雍祺, 周丽, 邓慧萍, 蔡宙, 李大鹏, 刘刚 (3864)

聚硅酸对不同形态铝沉积行为的影响 赵园园, 张玥, 李素英, 石宝友, 李贵伟, 孙改清 (3870)

典型南方水源氨基酸浓度变化与去除 刘伟, 蔡广强, 卢小艳, 刘丽君, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (3877)

O₃/UV 降解含氮杂环化合物喹啉 陈傲蕾, 常凤民, 汪翠萍, 徐恒, 吴静, 左剑恶, 王凯军 (3884)

蒽醌-2-磺酸钠促进 *Klebsiella oxytoca* GS-4-08 脱色产氢机制与产能分析 胡金梅, 虞磊, 黄天寅 (3891)

2-丁烯醛生产废水中溶解性有机物的分级解析 孙秀梅, 宋广清, 席宏波, 周岳溪, 牛远方 (3899)

不同缺氧段硝酸盐氮浓度条件下连续流单污泥污水处理系统 PHA、TP 代谢 王晓玲, 员东丹, 白莉, 李紫棋, 余勇, 秦旭东, 张晓旭, 赵可 (3906)

长江口邻近海域沉积物中厌氧氨氧化细菌分布特征研究 付璐璐, 甄毓, 贺惠, 张玉, 米铁柱 (3914)

焦化废水活性污泥细菌菌群结构分析 蒙小俊, 李海波, 曹宏斌, 盛宇星 (3923)

黄土高原不同植被类型下土壤细菌群落特征研究 刘洋, 黄懿梅, 曾全超 (3931)

苯酚对活性污泥活性及微型动物群落结构的影响 胡小兵, 饶强, 唐素兰, 姜晶, 谢瑞桃, 郝文静, 钟梅英 (3939)

城市生活污水和生活垃圾渗滤液抗生素抗性基因污染的比较研究 黄福义, 李虎, 安新丽, 欧阳纬莹, 苏建强 (3949)

菌株 *Desulfovibrio* sp. CMX 的 DNRA 性能和影响因素 谢柄柯, 张玉, 王晓伟, 孙超越, 周集体 (3955)

生活污水灌溉对麦秸还田稻田氨挥发排放的影响 徐珊珊, 侯朋福, 范立慧, 薛利红, 杨林章, 王绍华, 李刚华 (3963)

模拟氮沉降对重庆缙云山马尾松林土壤呼吸和酶活性的季节性影响 曾清苹, 何丙辉, 李源, 夏力文, 杨龙龙, 邓雪梅, 李川 (3971)

生物炭添加和灌溉对温室番茄地土壤反硝化损失的影响 张文娟, 余冬立, Gamareldawla H. D. Agbna, 夏永秋 (3979)

土壤质地对自养固碳微生物及其同化碳的影响 王群艳, 吴小红, 祝贞科, 袁红朝, 隋方功, 葛体达, 吴金水 (3987)

土壤-作物系统中重金属元素吸收、迁移和积累过程模拟 施亚星, 吴绍华, 周生路, 王春辉, 陈浩 (3996)

组配改良剂对稻田系统 Pb、Cd 和 As 生物有效性的协同调控 王英杰, 邹佳玲, 杨文强, 周航, 廖柏寒 (4004)

几种有机物料对设施菜田土壤 Cd、Pb 生物有效性的影响 周贵宇, 姜慧敏, 杨俊诚, 张建峰, 张水勤, 梁雷 (4011)

蒙脱石对有机物料施入土壤磷形态和有效性的影响 宋贤威, 赵秀兰, 张进忠, 胡梦坤, 徐艳昭, 王明禹 (4020)

不同镉浓度及 pH 条件下纳米沸石对土壤镉形态及大白菜镉吸收的影响 秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟芬琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (4030)

黑麦草和牵牛花对铬耐受能力和积累效果的指标表征研究 董冰冰, 陈友媛, 惠红霞, 陆维佳, 杨秀卿, 刘逸凡 (4044)

挥发性甲基硅氧烷的体外代谢行为 黎敏丹, 郑国贸, 万伟, 胡建英 (4054)

中药渣与城市污泥好氧共堆肥的效能 宿程远, 郑鹏, 阮祁华, 覃菁菁, 卢宇翔, 李俊兵 (4062)

《环境科学》征订启事 (3827) 《环境科学》征稿简则 (4053) 信息 (3736, 3930, 4043)

O₃/UV 降解含氮杂环化合物喹啉

陈傲蕾^{1,2}, 常风民¹, 汪翠萍¹, 徐恒¹, 吴静¹, 左剑恶¹, 王凯军^{1*}

(1. 清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084; 2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 本研究采用 O₃/UV 工艺降解喹啉溶液, 系统地探讨了喹啉初始浓度、反应后置时间、初始 pH、HCO₃⁻ 浓度等因素对降解过程的影响. 通过测定降解过程中的中间产物, 分析了喹啉的降解机制及途径. 结果表明随着喹啉初始浓度增加, 反应表观速率常数和去除率都降低; pH(7~9) 碱性条件时降解效果最好; HCO₃⁻ 的存在明显降低了喹啉的去除率, 加入 100 mg·L⁻¹ HCO₃⁻ 喹啉去除率降低了 42.01%; 反应后置时间对喹啉的去除率及矿化率基本没有影响. 喹啉的降解中间产物主要为 8-羟基喹啉、5-羟基喹啉、2(1H)-喹啉酮、2-吡啶甲醛等, 喹啉在 O₃/UV 体系中的降解途径主要由羟基自由基(·OH)、O₃ 氧化剂发生的加成反应、取代反应、亲电反应等.

关键词: 喹啉; 含氮杂环化合物; O₃/UV; 气相色谱-质谱联用; 羟基自由基; 降解途径

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)10-3884-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.10.029

Degradation of the Nitrogenous Heterocyclic Compound Quinoline by O₃/UV

CHEN Ao-lei^{1,2}, CHANG Feng-min¹, WANG Cui-ping¹, XU Heng¹, WU Jing¹, ZUO Jian-e¹, WANG Kai-jun^{1*}

(1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The influences of various factors including initial concentration of quinoline solution, static duration after reaction, initial pH, HCO₃⁻ on the degradation of quinoline by O₃/UV were analyzed in this study. In addition, the degradation mechanism and pathways were also analyzed. The results showed that reaction rate constants and removal rate of quinoline decreased with the increase of the initial concentration of quinoline. The best degradation efficiency of quinoline was achieved under the alkaline conditions (pH 7-9). Removal rate of quinoline was obviously influenced by HCO₃⁻, and was reduced by 42.01% within 6 min when the concentration of HCO₃⁻ was 100 mg·L⁻¹. There was neglected effect of static duration after reaction on the removal rate and mineralization rate of quinoline. The intermediate products of quinoline were mainly 8-hydroxyquinoline, 5-hydroxyquinoline, 2(1H)-quinoline ketone, 2-pyridinecarboxaldehyde and so on. The main degradation pathways of quinoline in the O₃/UV system were addition reaction, substitution reaction and electrophilic substitution mediated by O₃ and ·OH.

Key words: quinoline; nitrogenous heterocyclic compounds; O₃/UV; GC-MS; ·OH; degradation pathways

含氮杂环化合物是杂环化合物中重要的组成部分且作为母体物质广泛用于合成各类人工化合物, 如药物、染料、除草剂、杀虫剂和工业溶剂, 这类物质易于进行结构修饰因而在有机金属催化材料、太阳能电池方面都有应用^[1~3]. 含氮杂环化合物一般具有较大极性和更低的正辛醇/水分配系数(K_{ow}), 具有相对较高的溶解度, 不易被土壤吸附更易在水相中存在而广泛存在于焦化废水、染料废水、橡胶废水、化工废水、制药废水、农药废水等工业废水中^[4,5]. 大多含氮杂环化合物具有毒性、致突变性和致癌性, 在环境中难于生物降解且降解不完全, 对生态环境和人体健康都存在很大的威胁.

喹啉是一种典型的含氮杂环化合物, 是焦化废水、煤化工废水和石油废水中主要的难降解有机

物^[6,7]. 喹啉不仅具有“三致效应”还能够通过食物链累积在高级动物体内, 因而研究降解此类物质具有重要意义. 目前对喹啉的研究主要集中在生物法即通过筛选优势菌种来提高降解效率, 但实际废水成分复杂, 水质水量变化不定, 优势菌种的生活环境又相对严格, 生物方法很难将其降解完全.

高级氧化技术是一种应用广泛的深度处理方法, 主要由反应过程中产生的羟基自由基(·OH, 氧化还原电位 2.8 eV, 仅次于氟)来降解污染物. ·OH

收稿日期: 2016-03-21; 修订日期: 2016-05-24

基金项目: 北京市自然科学基金与北京市科学技术研究院联合资助项目(L140011); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07211001)

作者简介: 陈傲蕾(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: chenaolei1991@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wkj@tsinghua.edu.cn

属于游离基反应,具有氧化效率高、选择性低、反应速率快[$10^7 \sim 10^9 \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$]、矿化程度高、二次污染少等特点,适宜于有毒有害难降解物质的去除^[8-10]. 本研究选取喹啉为含氮杂环化合物的代表,通过 O₃/UV 工艺降解过程的研究和工艺参数的优化,分析可能的降解途径,以期 O₃/UV 技术处理喹啉类物质提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 实验材料与分析方法

实验用水:自配喹啉模拟废水,将一定体积的喹啉(98%,百灵威科技有限公司)溶解于去离子水中,常温下保存不超过 24 h. 本研究的 2.2~2.5 节中,喹啉的初始浓度 $c_0 = 45.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 7, TOC₀ = $42.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

材料与仪器:甲醇(色谱纯,天津市天昊化工有限公司),氧气(99.99%,北京兆格科技有限公司),臭氧发生器(新大陆),臭氧浓度检测仪(IDEAL-2000,北京泰桓有限责任公司),TOC 检测仪(TOC-VCPH,日本岛津公司),高效液相色谱仪(岛津 LC 20AD),便携 pH 计(美国 HACH 公司),紫外分光光度计(DR6000,美国 HACH 公司)、蠕动泵(YZ1515x,兰格恒流泵有限公司).

分析方法:臭氧浓度的测定采用臭氧浓度检测仪,pH 值用 pH 计,总有机碳采用 TOC 检测仪. 喹啉浓度的测定采用高效液相色谱法(岛津 LC 20AD),流动相为 60% 甲醇:40% 水,流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,温度为 25°C ,进样量为 $20 \mu\text{L}$,检测波长 313 nm ;固定相为 Zorbax Extend-C18($4.6 \text{ mm ID} \times 250 \text{ mm}$ 反相色谱柱). 使用气相色谱-质谱联用法对喹啉中间产物进行定性分析. 色谱柱为 DB-5MS 石英毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 1 \mu\text{m}$);进样口温度为 280°C ,采用程序升温,以初温 50°C 保持 4 min 再以 $6^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 280°C 保持 20 min;载气为纯度 $\geq 99.999\%$ 的氮气流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;进样量 $1.0 \mu\text{L}$,自动进样,不分流. 质谱条件为电离方式电子轰击源(EI),采集模式为全扫描检测模式,扫描速度 $0.2 \text{ u} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.2 实验装置与方法

本实验所用反应器如图 1 所示. 反应器为一圆柱体,外壳材料为 SUS314 不锈钢,内径为 5 cm,高为 1.2 m,有效体积为 0.7 L,反应器内嵌紫外灯(NLC-050),石英玻璃管(直径为 28 mm,高度为 90 mm)为保护套管,紫外灯输出功率为 40 W,工作波

长 253.7 nm ,反应器底部装有臭氧布气器.

运行方式为间歇运行,配制一定浓度的喹啉溶液通过蠕动泵一次性注入反应器中,打开氧气气瓶(压力 0.5 MPa),调节气体流量为 $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,开启臭氧浓度检测仪,待检测仪自动校准后开启臭氧发生器,当臭氧浓度稳定在 $70 \sim 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后打开气阀通入臭氧. O₃/UV 联合作用时开启紫外灯, O₃ 经布气器后分散形成细密的气泡进入水溶液中,尾气进入吸收装置再接入排气口. 此实验条件用于本文所有工况,同等条件下平行实验 2~3 次.

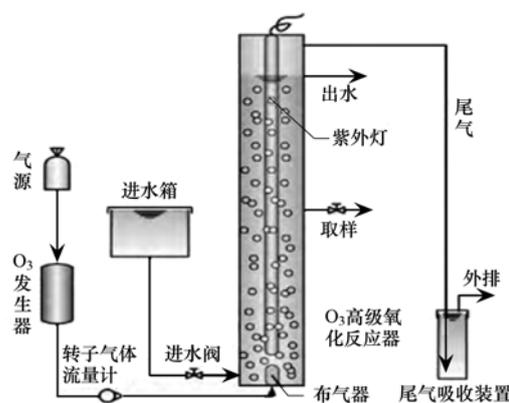


图 1 O₃/UV 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental devices

2 结果与讨论

2.1 喹啉初始浓度对降解的影响

以不同初始浓度 10 、 30 、 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的喹啉溶液为研究对象,考察 O₃/UV 体系对喹啉的降解效果及矿化程度. 由图 2 可知,随着反应接触时间的增加,喹啉母体和 TOC 的去除率都逐渐增大. 反应 4 min 时, 10 、 30 、 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中喹啉去除率分别为 99.52% 、 98.42% 、 83.91% ,这说明 O₃/UV 工艺对喹啉有很好的降解效果. 当喹啉的浓度从 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,去除率下降了 15.61% . 一定时间内溶液中氧化剂数量一定,低浓度喹啉有更高的去除率. 表 1 为 3 种反应动力学拟合方程及参数,从中可以看出 10 、 30 、 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 喹啉的反应表观速率常数分别为 1.1801 、 0.978 、 0.5756 . 喹啉的降解速率随初始浓度的升高而下降. 这可能是由于初始浓度增大会使液体黏度增加,导致边界层厚度和传质阻力增加因而降解速率减小. 反应前 8 min 低浓度($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的喹啉溶液矿化率最高为 74.54% ,8 min 后矿化率增加缓慢,15 min(83.41%)后基本不变. 高浓度的喹啉溶液($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)在反应 8 min 时矿化率为 32.27% ,

但去除率一直平稳上升,在反应 30 min 时达到 92.85%。随着喹啉初始浓度的提高, O_3 对污染物去除的绝对量在增加即单位 O_3 利用效率提高,见表 1。

在一定条件下,溶液中分解产生的具有强氧化性的 $\cdot OH$ 数量一定,低浓度的喹啉母体虽易于分解但只被降解为中间产物而矿化程度不高。这一现象可以用反应动态理论解释,反应物浓度越高,浓度转换率越大。因此,水中低浓度有机物的去除需要相对较高的 O_3 浓度和较长的时间。

2.2 反应后置时间对降解的影响

自配喹啉模拟废水,反应 6 min 后关闭气路及紫外灯,间隔 1、3、5、7、11、13、15 min 取样,与反

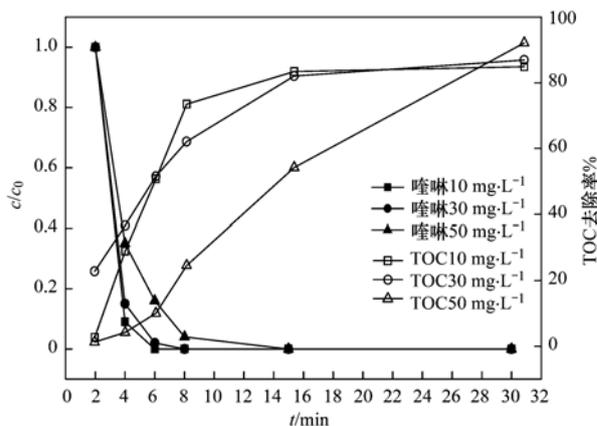


图 2 喹啉初始浓度对降解的影响

Fig. 2 Effect of initial quinoline concentration on its degradation

表 1 O_3/UV 降解不同初始浓度喹啉溶液的动力学及 TOC 参数

Table 1 Kinetic parameters in different oxidation systems and TOC parameter

项目	喹啉初始浓度/ $mg \cdot L^{-1}$		
	10	30	50
k/min^{-1}	1.180 1	0.978 0	0.575 6
相关系数 R^2	1.000 0	0.999 3	0.999 5
速率方程	$y = 1.180 1x$	$y = 0.978 0x - 0.028 9$	$y = 0.575 6x - 0.014 2$
初始 TOC/ $mg \cdot L^{-1}$	9.04	27.1	45.94
单位 O_3 对 TOC 去除量 ($TOC/O_3, mg \cdot L^{-1}/mg \cdot L^{-1}$)	0.012	0.040	0.068

应后立即取样的实验结果对比,考察反应后置时间对喹啉降解的影响。图 3 显示,0 min 时(反应 6 min 后立即取样)喹啉去除率为 64.75%,矿化率为 23.22%。随着反应后置时间的延长,去除率变化不明显仅在误差范围内上下浮动。由此得出,反应后置时间对喹啉的去除率及矿化率基本没有影响,不论是 O_3 的直接作用还是高反应活性的 $\cdot OH$ 都是快速几乎瞬间完成反应的,水中残留的微量 O_3 几乎不再产生影响。

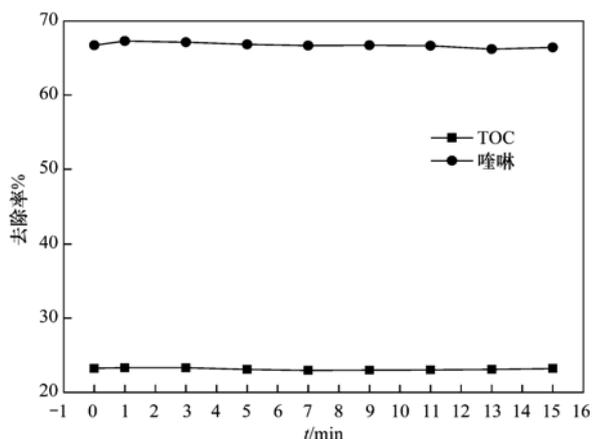


图 3 反应后置时间对降解的影响

Fig. 3 Effect of static duration after reaction on degradation of quinoline

2.3 初始 pH 值对降解的影响

pH 是影响高级氧化反应的重要因素,能够影响物质存在的形态及降解过程。在 O_3/UV 氧化过程中,随着反应的进行,有机碳不断降解为无机碳,酸性条件下,无机碳以 CO_2 的形式逸出,碱性条件下则以 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} 离子的形式继续存在,这两种离子都是很强的 $\cdot OH$ 清除剂,会影响 $\cdot OH$ 的氧化速率,因此对 pH 的研究很有必要。

实验前用 H_2SO_4 或 $NaOH$ 调节体系的初始 pH 值至 3、5、9、11(喹啉原液 pH 为 7.2),考察偏酸、碱性环境对 O_3/UV 降解喹啉效果的影响。图 4 中,溶液 pH 值从 3 增加至 7.2 时,喹啉的降解速率明显加快; pH 值继续增加至 11 时,降解效果有一定程度的下降。反应 4 min,碱性条件 ($pH = 11$ 、 $pH = 9$) 下喹啉的去除率为 81%、83.25%; 中性条件 ($pH = 7.2$) 下为 88.39%,而酸性条件 ($pH = 3$ 、 $pH = 5$) 时分别为 66.22%、76.68%。这说明在初始溶液中性的背景下提高或降低 pH 都会在一定程度上降低喹啉的降解率及矿化率,碱性条件下的降解效果则优于酸性条件,矿化效果也呈现相同的趋势,见图 5。在酸性条件下, O_3 主要以直接氧化反应为主,随着 pH 的增大, OH^- 离子浓度增加, O_3 氧化反应方式转为由 $\cdot OH$ 参与的间接反应。 $\cdot OH$ 具有反应速

率快 $[10^8 \sim 10^{10} L \cdot (mol \cdot s)^{-1}]$, 选择性更低等优点而氧化能力更强 $^{[11 \sim 13]}$. 另一方面, 由于液相中 O_3 的快速分解, 气液相界面上 O_3 浓度差增大, 扩散速率增加, 氧化效率提高使得整个反应加快. 但 pH 过高时, O_3 的自分解速度加快, $\cdot OH$ 浓度降低, 诱发链式反应的自由基如 $HO_2\cdot$ 等会快速离解为较不活泼的 $O_2\cdot$ 导致 O_3 利用率下降, 此时, O_3 从气相到液相的传质速率为整个过程的限制步骤 $^{[14, 15]}$.

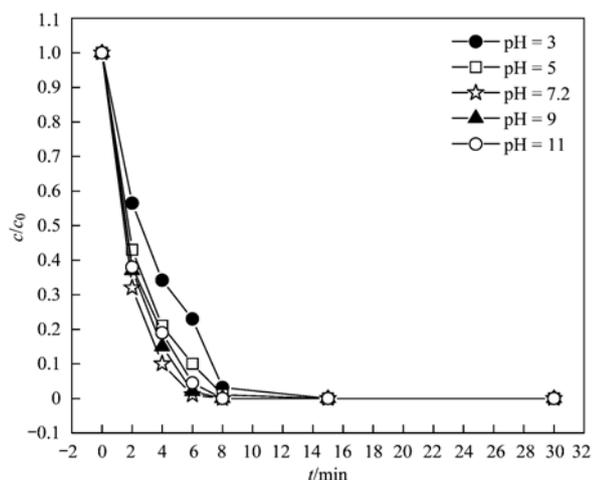


图 4 不同 pH 对喹啉降解的影响

Fig. 4 Effect of pH on degradation of quinoline

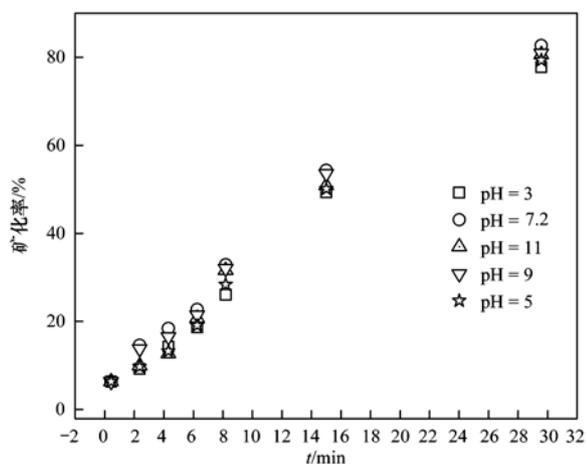


图 5 不同 pH 对喹啉矿化的影响

Fig. 5 Effect of pH on mineralization of quinoline

2.4 HCO_3^- 对 O_3/UV 体系降解喹啉效果的影响

碳酸盐和重碳酸盐是水体中最常见的无机自由基捕获剂, 此时无机碳主要以重碳酸根的形式出现, 浓度一般为 $50 \sim 200 mg \cdot L^{-1}$ $^{[16, 17]}$. 理论上, HCO_3^- 是水中常见的 $\cdot OH$ 清除剂, 会与 $\cdot OH$ 反应生成 H_2O 和 CO_2 从而消耗 $\cdot OH$, 因此研究其对系统的氧化过程的影响是有必要的. 本实验中选取 $NaHCO_3$ 为基

本物质配制 $100, 200, 300, 500 mg \cdot L^{-1}$ 浓度的 HCO_3^- , 研究 HCO_3^- 对降解反应的抑制过程的同时考察反应表观速率常数随 HCO_3^- 浓度的变化关系. 实验结果如图 6 所示.

本实验结果表明: HCO_3^- 的加入降低了喹啉的去除率, 反应 6 min 时含有 $100 mg \cdot L^{-1}$ 的 HCO_3^- 溶液中喹啉去除率为 46.38%, 相比未添加 HCO_3^- 的溶液, 喹啉的去除率降低了 42.01%. 这是因为 HCO_3^- 与 $\cdot OH$ 快速反应导致自由基链式反应中断, 也可能生成 CO_3^{2-} 等抑制作用更强的自由基阻碍中间产物的降解 $[K_{HCO_3^-} = 1.5 \times 10^7 L \cdot (mol \cdot s)^{-1}, K_{CO_3^{2-}} = 4.2 \times 10^8 L \cdot (mol \cdot s)^{-1}]$ $^{[18, 19]}$. 当溶液中添加 HCO_3^- 的浓度超过 $100 mg \cdot L^{-1}$ 后, HCO_3^- 对降解过程的抑制作用并未与 HCO_3^- 的浓度成正比. 可能的原因有 $^{[20 \sim 22]}$: ① HCO_3^- 作为一种强酸弱碱盐能在一定程度上改变溶液的 pH, 从而影响 O_3 的反应过程和母体物质的去除率. ② HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 与 $\cdot OH$ 反应生成的 $HCO_3\cdot$ 和 $CO_3\cdot^-$, 这些自由基可能与溶液中的物质如 H_2O_2 反应生成超氧自由基, 超氧自由基能与 O_3 反应生成 $\cdot OH$ 参与降解反应. 此时, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 成为 $\cdot OH$ 的促进剂对母体物质进行降解. 前人研究中也存在类似现象, 李海翔等 $^{[16]}$ 研究硝基苯类化合物高级氧化技术时发现, HCO_3^- 的加入在一定程度上促进了硝基苯的降解; Ma 等 $^{[23]}$ 在研究二价锰均相催化氧化降解农药莠去津时发现, 较高浓度的 HCO_3^- 对莠去津的影响较低. 因此, HCO_3^- 对高级氧化体系的降解影响是多种影响因素的共同作用结果.

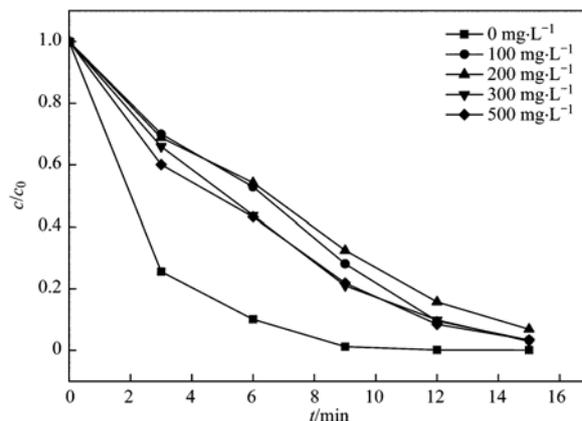


图 6 不同浓度 HCO_3^- 对喹啉降解的影响

Fig. 6 Effect of HCO_3^- on degradation of quinoline

2.5 喹啉降解途径分析

O_3/UV 反应过程较为复杂, 参与反应的氧化剂

有 O_3 , O_3 受 UV 激发产生的 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2$ 、 $\cdot HO_2$ 等瞬态粒子. 本实验采用 GC/MS 定性分析 O_3 /UV 在不同反应时间降解喹啉生成的中间产物. 如表 2 所示, 在反应前 4 min 检测到以 8-羟基喹啉、5-羟基喹啉、2(1H)-喹啉酮、2-吡啶甲醛等为代表的中间产物, 6 min 开始以烷烃、羧酸类为主的中间产物逐渐增多. 这说明喹啉母体的系列降解主要在 6 min 内基本完成, 6 min 后则将大分子变为小分子进一步矿化中间产物. 喹啉是缺 π 电子芳香杂环化合物, 图 7 是由分子轨道计算喹啉中成环原子的 π 电荷密度分布^[24]. 受环氧原子的影响, 苯环中的 π 电子云密度较高, $\cdot OH$ 是强亲电子自由基, 因此亲电加成主要发生在电子云密度较高的苯环上(5、8位). 喹啉中的吡啶环含有电负性较强的氮原子, 电子云密度小于苯环, 易发生亲核反应(2、4位).

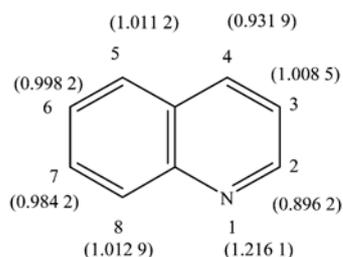


图 7 喹啉分子 π 电荷密度分布

Fig. 7 The π charge densities scattergram of quinoline

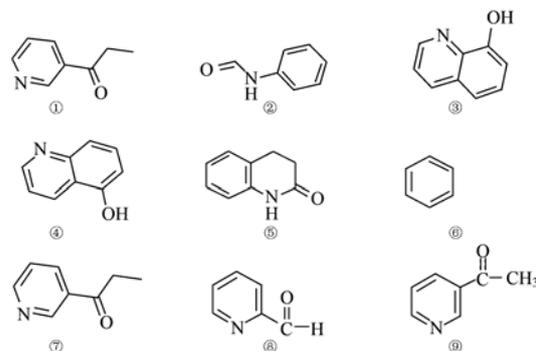
根据实验条件及中间产物的检测结果, 推测喹啉的降解主要有 O_3 和 $\cdot OH$ 两条主要途径^[25,26]. 依据的环加成反应机制推测出喹啉降解途径如图 8. 由途径 1 可知, 喹啉先与 O_3 反应生成不稳定的五元环初级臭氧化物, 这也是 O_3 环加成反应机制的核心步骤, 随后初级臭氧化物开环形成两性离子, 此处为羧基氧化物和羧基化合物, 由于羧基化合物的不稳定性会再次与羧基氧化物重组, 生成 2,3-吡啶二甲酸. 2,3-吡啶二甲酸中 N 原子和 3 号位羧基具有吸电子作用, 使 2 号位 C 原子的电子云密度降低, 不稳定性增强脱去羧基形成烟酸. 喹啉与 $\cdot O_2$ 的加成反应则更易发生在吡啶环上, 途径 2 中以 4 位加成为例, 喹啉被氧化产生臭氧化物、过氧化物或酮, 受 2-位引入氧基的影响, 吡啶环上 3 位电荷密度增加, 发生亲电取代反应 2,3-位开环, 接着发生脱羧反应生成 2-氨基-苯甲醛. 臭氧的环加成反应能同时破坏 π 键和 σ 键, 而普通的加成反应只能使 π 键断裂, 环加成反应会导致芳香环断裂, 亲电反应则保持芳香环. 途径 3、4 是喹啉与 $\cdot OH$ 发生反应的可能方式. 途径 3 中喹啉苯环上的 5 位或 8 位被羟基化生

成 5-羟基喹啉或 8-羟基喹啉, 此时吡啶环没有断裂. $\cdot OH$ 再次于 8 或 5 位发生加成反应生成 5,8-二羟基喹啉; 随后继续氧化为酮, 喹啉分子中的苯环由于被电极表面所产生的 $\cdot OH$ 氧化而断裂, 形成羧酸类产物及含有吡啶环的中间产物, 如 3-吡啶甲醛、烟酸等; 随后氮杂环开环最终被矿化为 CO_2 和 H_2O . 由于吡啶环较稳定, 在氧化时苯环易被破坏而吡啶环不变同时, 喹啉也可能如途径 4 所示与 $\cdot OH$ 在 2 位加成生成 2-羟基喹啉, 再被氧化为 2(1H)-喹啉酮. 2-位引入氧基后导致吡啶环 3-位电荷密度增加, 易于发生亲电反应和 2~3 位开环反应^[27]. 亲电取代反应后继续脱羧生成 2-氨基-苯甲醛及含有羧酸和羟基的苯类物质. 开环后则形成 N-甲酰苯胺、苯胺、苯等中间产物, 最终被完全矿化. 氮杂环化合物被氧化降解时, 具有强电负性的氧化剂会攻击电子云密度较大的碳原子发生有效碰撞后破坏芳环. 正如 $\cdot OH$ 攻击芳环先发生羟基化反应进一步氧化生成含有芳香环的中间产物, 氧化开环产生有机酸等物质, 最后被矿化为 CO_2 和 H_2O .

表 2 喹啉降解过程中的主要中间产物

Table 2 Main intermediates of quinoline degradation

反应时间/min	编号	产物名称	结构式	
	1	3-丙酰基吡啶	①	
	2	N-甲酰苯胺	②	
	2	3	8-羟基喹啉	③
		4	5-羟基喹啉	④
		5	2(1H)-喹啉酮	⑤
4	6	苯	⑥	
	7	3-吡啶甲醛	⑦	
	1	3-丙酰基吡啶	①	
4	3	8-羟基喹啉	③	
	8	2-吡啶甲醛	⑧	
	9	3-乙酰基吡啶	⑨	
	6	苯	⑥	
6	1	3-丙酰基吡啶	①	
	7	3-吡啶甲醛	⑦	



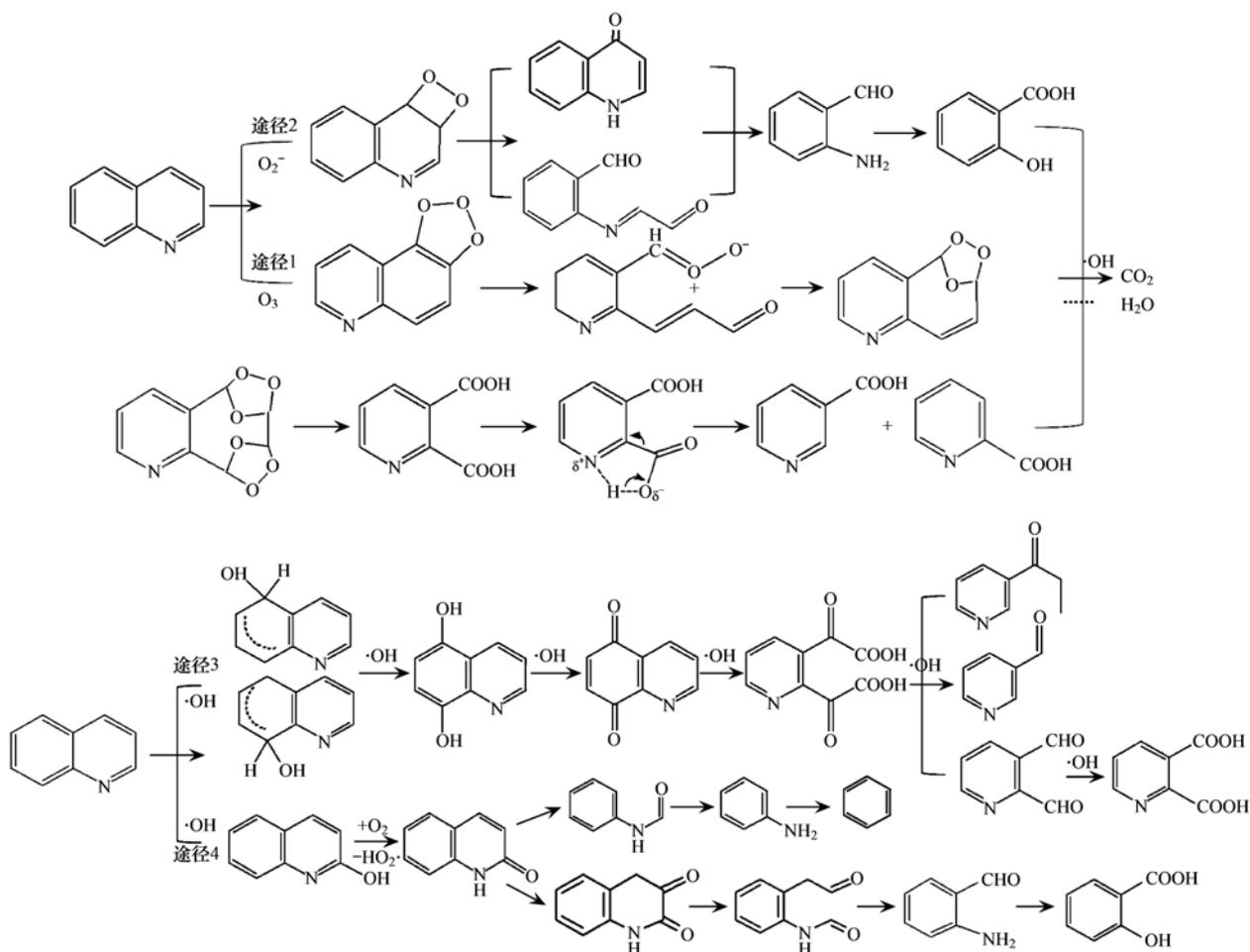


图 8 喹啉可能的降解途径

Fig. 8 Possible degradation pathways of quinoline

3 结论

(1) O_3/UV 降解喹啉的研究结果表明,随着喹啉初始浓度的增高,喹啉的去除率和降解速率降低,矿化程度和单位 O_3 利用效率提高;在原液 ($pH = 7.2$) 条件下,升高或降低 pH 都会降低喹啉的降解率及矿化率,喹啉在碱性条件下的降解效果优于酸性条件; HCO_3^- 的加入明显降低了喹啉的去除率,较高浓度的 HCO_3^- 对喹啉降解的影响反而较低;反应后置时间对喹啉的去除率及矿化率基本没有影响,说明 O_3 和 $\cdot OH$ 都是快速几乎瞬间完成反应,水中残留微量的 O_3 几乎不再继续反应。

(2) 通过 GC-MS 分析降解中间产物并结合氧化剂的作用机制推测喹啉可能的降解途径,喹啉与 O_3 发生环加成反应生成羧基化合物,断裂苯环后进一步生成烟酸;喹啉与 $\cdot O_2$ 发生加成反应使 2,3-位开环断开吡啶环。喹啉与 $\cdot OH$ 首先在 2、5、8 位发生羟基化反应形成相应的中间产物和羧酸类物质,随

后进一步开环氧化生成 CO_2 和 H_2O 。

参考文献:

- [1] 李咏梅, 赵建夫, 顾国维. 含氮杂环化合物在厌氧和缺氧条件下的降解研究[J]. 上海环境科学, 2003, **22**(2): 86-88.
- [2] Anyanwu I N, Semple K T. Biodegradation of phenanthrene-nitrogen-containing analogues in soil[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2015, **226**: 252.
- [3] Lundstedt S, Bandowe B A M, Wilcke W, et al. First intercomparison study on the analysis of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) and nitrogen heterocyclic polycyclic aromatic compounds (N-PACs) in contaminated soil[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014, **57**: 83-92.
- [4] Rubio-Clemente A, Torres-Palma R A, Peñuela G A. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: a review[J]. Science of the Total Environment, 2014, **478**: 201-225.
- [5] Chen Z, Fang J Y, Fan C H, et al. Oxidative degradation of N-Nitrosopyrrolidine by the ozone/UV process: kinetics and pathways[J]. Chemosphere, 2016, **150**: 731-739.
- [6] 甘露, 阎宁, 张永明. 紫外辐射与生物膜同步耦合降解喹啉[J]. 中国环境科学, 2012, **32**(4): 623-629.
- [7] Rameshraj D, Srivastava V C, Kushwaha J P, et al. Quinoline adsorption onto granular activated carbon and bagasse fly ash[J].

- Chemical Engineering Journal, 2012, **181-182**: 343-351.
- [8] 芮旻, 高乃云, 徐斌, 等. 水中腐殖酸对高级氧化联用技术去除内分泌干扰物(DMP)的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(12): 2495-2501.
- [9] 刘超, 强志民, 张涛, 等. 臭氧和基于臭氧的高级氧化工艺降解农药的研究进展[J]. 环境化学, 2011, **30**(7): 1225-1235.
- [10] 陈傲蕾, 章丽萍, 常风民, 等. 臭氧高级氧化法降解生化尾水中喹啉[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(12): 5795-5800.
- [11] von Gunten U. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. Water Research, 2003, **37**(7): 1443-1467.
- [12] Bai Q, Yang L H, Li R J, *et al.* Accelerating quinoline biodegradation and oxidation with endogenous electron donors [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(19): 11536-11542.
- [13] Mahmoodi N M, Arami M, Limaee N Y, *et al.* Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst[J]. Chemical Engineering Journal, 2005, **112**(1-3): 191-196.
- [14] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide [J]. Environmental Science & Technology, 1982, **16**(10): 676-681.
- [15] Liu H, Sun P, He Q, *et al.* Ozonation of the UV filter benzophenone-4 in aquatic environments: intermediates and pathways [J]. Chemosphere, 2016, **149**: 76-83.
- [16] 李海翔, 林华, 陆兰晶. 硝基苯类化合物高级氧化与生物还原处理技术研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [17] 于颖慧, 侯艳君, 高金胜, 等. 水中本底成分对 O₃/H₂O₂ 氧化降解 2, 4-D 的影响[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(8): 1311-1316.
- [18] 张文兵, 肖贤明, 傅家谟, 等. 溶液中阴离子对 UV/H₂O₂ 降解 4-硝基酚的影响[J]. 中国环境科学, 2002, **22**(4): 301-304.
- [19] 潘晶, 孙铁珩, 李海波. 水中无机阴离子对 UV/H₂O₂ 降解 LAS 的影响及机理[J]. 环境科学, 2007, **28**(11): 2539-2543.
- [20] 黎雷, 高乃云, 胡玲, 等. 阴离子对 UV/H₂O₂/微曝气工艺降解双酚 A 的影响[J]. 中国环境科学, 2008, **28**(3): 233-236.
- [21] Huang X, Wang X M. Toxicity change patterns and its mechanism during the degradation of nitrogen-heterocyclic compounds by O₃/UV[J]. Chemosphere, 2007, **69**(5): 747-754.
- [22] Oguz E, Keskinler B, Celik C. Investigation on the removal of COD from colored aqueous solutions with O₃, H₂O₂, HCO₃⁻, and PAC[J]. Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association, 2015, **37**(1): 62-70.
- [23] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation-influence of radical scavengers [J]. Water Research, 2000, **34**(15): 3822-3828.
- [24] 杨长河, 余秋梅, 刘建伟, 等. 介质阻挡放电处理含喹啉废水实验[J]. 高电压技术, 2010, **36**(9): 2316-2323.
- [25] Moise T, Rudich Y. Reactive uptake of ozone by aerosol-associated unsaturated fatty acids: kinetics, mechanism, and products[J]. Journal of Physical Chemistry, 2002, **106**(27): 6469-6476.
- [26] 邹寒, 王树涛, 尤宏, 等. 湿式过氧化氢催化氧化降解喹啉及其机理[J]. 化工学报, 2014, **65**(11): 4400-4405.
- [27] Jing J Y, Li W Y, Boyd A, *et al.* Photocatalytic degradation of quinoline in aqueous TiO₂ suspension[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **237-238**: 247-255.

CONTENTS

Scavenging Effect of Rime and East Wind on PM _{2.5} Under Air Heavy Pollution in Beijing	SUN Zhao-bin, LIAO Xiao-nong, WANG Zhan-shan, <i>et al.</i> (3679)
Impact of Collision Removal of Rainfall on Aerosol Particles of Different Sizes	DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (3686)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of VOCs During the Haze Period in the Winter in Beijing	LIU Dan, XIE Qiang, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (3693)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Shoe-making Industry in Zhejiang Province	XU Zhi-rong, YAO Yi, CAI Wei-dan, <i>et al.</i> (3702)
Oxidative Capacity of the PM ₁₀ and PM _{2.5} in Beijing During 2014 APEC	GUO Qian, SHAO Long-yi, WANG Wen-hua, <i>et al.</i> (3708)
Concentration, Water-Soluble Ionic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Composition and Sources of PM _{2.5} During Summer in Hongshan District, Wuhan	SUN Yan, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (3714)
Statistical Characteristics of Urban Changzhou PM _{2.5} Based on <i>k</i> -means Analysis	WANG Zhen, YU Yi-jun, XU Pu-qing, <i>et al.</i> (3723)
Comparison Test Between On-line Monitoring of Water-soluble Ions and Filter-based Manual Methods for PM _{2.5}	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, SHI Ai-jun, <i>et al.</i> (3730)
Chemical Composition of Water-soluble Ions in Smoke Emitted from Tree Branch Combustion	LIU Gang, HUANG Ke, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (3737)
Number Concentration and Size Distribution of Particles Emitted by Light-duty Gasoline Vehicles	FAN Xiao-xiao, JIANG Jing-kun, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (3743)
Testbed-Based Exhaust Emission Factors for Marine Diesel Engines in China	XING Hui, DUAN Shu-lin, HUANG Lian-zhong, <i>et al.</i> (3750)
Distribution, Source and Human Exposure of Phthalic Acid Esters (PAEs) in Surface Dust in Urban Area of Xi'an City, China	ZHANG Wen-juan, WANG Li-jun, WANG Li, <i>et al.</i> (3758)
Mercury Emission Characteristics and Mercury Concentrations of Municipal Solid Waste in Waste Incineration Plants	DUAN Zhen-ya, SU Hai-tao, WANG Feng-yang, <i>et al.</i> (3766)
Role of Sulfate-Reducing Bacteria in Mercury Methylation in Soil of the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Rui, CHEN Hua, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3774)
Impact of Urbanization on the Sources of Dissolved <i>n</i> -alkane in Underground River	LIAO Yu, SUN Yu-chuan, SHEN Li-cheng, <i>et al.</i> (3781)
Source Apportionment and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water from Yangtze River, China; Based on PMF Model	WANG Cheng-long, ZOU Xin-qing, ZHAO Yi-fei, <i>et al.</i> (3789)
Hydro-chemical Characteristics and Quality Assessment of Surface Water in Gongga Mountain Region	HE Xiao-li, WU Yan-hong, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (3798)
UV-Visible Spectra Properties of DOM from Taizi River in Benxi City Section by Multivariable Analysis	QIAN Feng, WU Jie-yun, YU Hui-bin, <i>et al.</i> (3806)
Vertical Distribution Characteristics of Dissolved Organic Matter in Groundwater and Its Cause	HE Xiao-song, ZHANG Hui, HUANG Cai-hong, <i>et al.</i> (3813)
Sediment Characteristics of Sewer in Different Functional Areas of Kunming	CHANG Hai-dong, JIN Peng-kang, FU Bo-wen, <i>et al.</i> (3821)
Concentration of Phosphorus in Sediments Interstitial Water as Affected by Distribution of Aquatic Plants in Dianchi Lake	DING Shuai, WANG Sheng-rui, ZHANG Rui, <i>et al.</i> (3828)
Efficiency and Mechanism of Capping with Purple Parent Rocks to Control Phosphorus Release from Sediments	HUANG Xue-jiao, SHI Wen-hao, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (3835)
Temporal and Spatial Distribution of Phosphorus in Paddy Fields Under Cyclic Irrigation of Drainage Water	JIAO Ping-jin, XU Di, ZHU Jian-qiang, <i>et al.</i> (3842)
GO/QPEI Nanocomposite for Fast and High-capacity Removal of <i>M. Aeruginosa</i>	LI Jie, XIAO Lin (3850)
Enhanced Pollutant Removal Performance of an Integrated Biological Settling Tank from Micro-polluted Water Bodies	WANG Wen-dong, LIU Hui, MA Cui, <i>et al.</i> (3858)
Odorants Removal and Microbial Characteristics in Treatment of Micro-polluted Source Water with Biological Powdered Activated Carbon-Ultrafiltration Combined Process	XUAN Yong-qi, ZHOU Li, DENG Hui-ping, <i>et al.</i> (3864)
Effect of Polysilicic Acid on the Deposition Behavior of Different Aluminum Species	ZHAO Yuan-yuan, ZHANG Yue, LI Su-ying, <i>et al.</i> (3870)
Concentration Variation and Removal of Amino Acids in Typical Drinking Sources in the South of China	LIU Wei, CAI Guang-qiang, LU Xiao-yan, <i>et al.</i> (3877)
Degradation of the Nitrogenous Heterocyclic Compound Quinoline by O ₃ /UV	CHEN Ao-lei, CHANG Feng-min, WANG Cui-ping, <i>et al.</i> (3884)
Impact of Anthraquinone-2-sulfonic Acid on the MO Decolorization, Hydrogen Production and Energy Creation During Anaerobic Fermentation of <i>Klebsiella oxytoca</i> GS-4-08 with Sucrose	HU Jin-mei, YU Lei, HUANG Tian-yin (3891)
Classification and Analysis of Dissolved Organic Matter in 2-Buternal Manufacture Wastewater	SUN Xiu-mei, SONG Guang-qing, XI Hong-bo, <i>et al.</i> (3899)
Concentration of Nitrate in Main Anoxic Stage and PHA, TP Metabolism for Nitrogen and Phosphorus Removal in Single Sludge System with Continuous Flow	WANG Xiao-ling, YUAN Dong-dan, BAI Li, <i>et al.</i> (3906)
Distribution Characteristics of Anaerobic Ammonia Oxidation Bacteria in Sediments from the Adjacent Seas of Yangtze Estuary	FU Lu-lu, ZHEN Yu, HE Hui, <i>et al.</i> (3914)
Bacterial Community Composition of Activated Sludge from Coking Wastewater	MENG Xiao-jun, LI Hai-bo, CAO Hong-bin, <i>et al.</i> (3923)
Soil Bacterial Communities Under Different Vegetation Types in the Loess Plateau	LIU Yang, HUANG Yi-mei, ZENG Quan-chao (3931)
Effects of Phenol on Activity and Microfauna Community Structure of Activated Sludge	HU Xiao-bing, RAO Qiang, TANG Su-lan, <i>et al.</i> (3939)
Comparative Investigation of Antibiotic Resistance Genes Between Wastewater and Landfill Leachate	HUANG Fu-yi, LI Hu, AN Xin-li, <i>et al.</i> (3949)
Performance and Influencing Factors of Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium Process by the Strain <i>Desulfonitrospira</i> sp. CMX	XIE Bing-ke, ZHANG Yu, WANG Xiao-wei, <i>et al.</i> (3955)
Effect of Straw Incorporation and Domestic Sewage Irrigation on Ammonia Volatilization from Paddy Fields	XU Shan-shan, HOU Peng-fu, FAN Li-hui, <i>et al.</i> (3963)
Seasonal Effect of Simulated Nitrogen Deposition on Soil Respiration and Soil Enzyme Activity in Masson Pine Forest in Mt. Jinyun, Chongqing, China	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, LI Yuan, <i>et al.</i> (3971)
Effects of Biochar Amendment and Irrigation on Denitrification Losses in Greenhouse Tomato Fields	ZHANG Wen-juan, SHE Dong-li, Gamareldawla H. D. Agbna, <i>et al.</i> (3979)
Effects of Soil Texture on Autotrophic CO ₂ Fixation Bacterial Communities and Their CO ₂ Assimilation Contents	WANG Qun-yan, WU Xiao-hong, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (3987)
Simulation of the Absorption, Migration and Accumulation Process of Heavy Metal Elements in Soil-crop System	SHI Ya-xing, WU Shao-hua, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (3996)
Synergetic Control of Bioavailability of Pb, Cd and As in the Rice Paddy System by Combined Amendments	WANG Ying-jie, ZOU Jia-ling, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (4004)
Effects of Different Organic Materials on Bio-availability of Cd, Pb in a Contaminated Greenhouse Soil	ZHOU Gui-yu, JIANG Hui-min, YANG Jun-cheng, <i>et al.</i> (4011)
Effect of Montmorillonite on Fractions and Availability of Phosphorus in Soils Applied with Organic Fertilizer	SONG Xian-wei, ZHAO Xiu-lan, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (4020)
Effect of Nano Zeolite on Chemical Fractions of Cd in Soil and Uptake by Chinese Cabbage at Different Soil pH and Cadmium Levels	QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (4030)
Characterization of Cr Tolerance and Accumulation in <i>Lolium perenne</i> L. and <i>Pharbitis purpurea</i> (L.) Voigt	DONG Bing-bing, CHEN You-yuan, HUI Hong-xia, <i>et al.</i> (4044)
<i>In vitro</i> Metabolism of Volatile Methyl Siloxanes	LI Min-dan, ZHENG Guo-mao, WAN Yi, <i>et al.</i> (4054)
Efficiency of Aerobic Co-composting of Urban Sludge and Chinese Medicinal Herbal Residues	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, RUAN Qi-hua, <i>et al.</i> (4062)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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10月15日 第37卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 10 Oct. 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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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