

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第4期

Vol.39 No.4

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀地区钢铁行业污染物排放清单及对PM _{2.5} 影响	段文娇, 郎建全, 程水源, 贾佳, 王晓琦 (1445)
京津冀内陆平原区PM _{2.5} 浓度时空变化定量模拟	郝静, 孙成, 郭兴宇, 王卫, 刘方田, 党海燕 (1455)
成都市冬季相对湿度对颗粒物浓度和大气能见度的影响	刘凡, 谭钦文, 江霞, 蒋文举, 宋丹林 (1466)
华山地区PM _{2.5} 中无机离子垂直分布特征	曹聪, 王格慧, 吴灿, 李建军, 刘浪, 李瑾, 余兴 (1473)
烟花爆竹集中燃放的大气细颗粒物(PM _{2.5})成分图谱	谢瑞加, 侯红霞, 陈永山 (1484)
长三角地区中小燃煤锅炉PM _{2.5} 成分谱特征	徐健, 黄成, 李莉, 陈勇航, 楼晟荣, 乔利平, 王鸿宇 (1493)
民用燃煤排放分级颗粒物中重金属排放因子	严沁, 孔少飞, 刘海彪, 王伟, 吴剑, 郑明明, 郑淑睿, 杨国威, 吴方琪 (1502)
冬、春季青岛大气气溶胶中乙二酸的分布特征及影响因素	张帅, 石金辉, 姚小红, 高会旺 (1512)
青岛大气降水中微量元素的浓度及溶解度	李茜, 石金辉, 李鹏志, 姚小红, 高会旺 (1520)
辽东湾大气中多环芳烃的含量组成及气粒分配	张玉凤, 宋永刚, 田金, 赵海勃, 杨爽, 吴金浩 (1527)
典型地区大气新型卤代阻燃剂污染特征、来源分析及人体暴露	李琦路, 杨孔, 李军, 张干 (1537)
苏州工业园区室内外颗粒物中多溴联苯醚污染特征及人体暴露水平	王俊霞, 顾海东, 张占恩, 钱飞跃 (1544)
上海市大气污染对感冒疾病相对危险度的影响	杨丝絮, 马玉霞, 周建丁, 周骥 (1552)
城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性:以宁波市北仑区芦江为例	曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 纵亚男, 唐剑锋 (1560)
艾比湖区域景观格局与河流水质关系探讨	曹灿, 张飞, 阿依尼格·亚力坤, 朱世丹, 郭苗, 阿丽米热·塔力甫江, Kung Hsiangte (1568)
三峡澎溪河水华期间水体CH ₄ 浓度及其通量变化特征初探	秦宇, 张渝阳, 李哲, 马健荣 (1578)
漓江段地表水体旱季硝酸盐动态变化特征及其来源	苗迎, 章程, 肖琼, 赵海娟, 李成习 (1589)
柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价	张清华, 韦永著, 曹建华, 于爽 (1598)
黄柏河流域梯级水库沉积物磷形态特征及磷释放通量分析	刘佳, 雷丹, 李琼, 王亮, 张平, 肖尚斌 (1608)
白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估	高秋生, 焦立新, 杨柳, 田自强, 杨苏文, 安月霞, 贾海斌, 崔志丹 (1616)
典型有机氯农药在珠三角地区多介质环境中的归趋模拟	高梓闻, 徐月, 亦如瀚 (1628)
河道水旁路处理中试工艺中PPCPs的去除效果及机制	李力, 朱楦, 白瑶, 赵健, 曹之淇, 郭泓利, 李凌云, 刘剑忠 (1637)
蔡普生在氯消毒过程中的去除、转化与风险评价	樊鑫鑫, 杜尔登, 李佳琦, 赵丽丽, 王聿琳, 彭明国 (1645)
真空紫外/氯处理饮用水典型致嗅物质	孙昕, 张焱, 史路肖, 陈笑涵, 唐晓 (1654)
热活化过硫酸盐降解三氯生	蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 陆鸢鹤 (1661)
水体模拟颗粒物对四环素的吸附特性及基本规律	徐龙凤, 魏群山, 吕强, 唐立朋, 刘亚男, 柳建设 (1668)
海水优化ANAMMOX包埋固定化及其处理含海水污水的脱氮性能	单晓静, 于德爽, 李津, 陈光辉, 冯莉, 吕廷廷, 邵青 (1677)
外源甜菜碱投加增强高盐废水厌氧氨氧化脱氮性能	于德爽, 吴国栋, 李津, 周同, 王晓静 (1688)
硝化污泥富集及其强化高氨氮冲击的中试研究	盛晓琳, 崔灿灿, 王家德, 刘锐, 徐峰, 陈吕军 (1697)
分段进水对改良A ² /O-BAF双污泥系统反硝化除磷脱氮的影响	南彦斌, 彭永臻, 曾立云, 赵智超, 刘宏, 李慧, 陈永志 (1704)
不同温度下应用比值控制实现连续流好氧颗粒污泥短程硝化	梁东博, 卞伟, 阚睿哲, 王文啸, 赵青, 孙艺齐, 李军 (1713)
智能化曝气控制A/O工艺活性污泥特性演化对内源反硝化脱氮的作用机制	徐旻昶, 胡湛波, 张穗生, 李昊航 (1720)
温度对一体式厌氧流化床膜生物反应器运行效能及微生物群落结构的影响	李玥, 胡奇, 高文大 (1731)
污泥臭原位置量工艺中抗生素的去除	汪鲁, 黄伟伟, 李彦刚, 强志民 (1739)
零价铁对污泥厌氧消化过程中四环素抗性基因水平转移的作用影响	杨帆, 徐雯丽, 钱雅洁, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1748)
环境因子对全自养脱氮颗粒污泥功能菌协同效应的影响	陈希, 钱飞跃, 王建芳, 高军军, 沈耀良, 贾珣 (1756)
后置固相反硝化滤池工艺沿程微生物特性	张千, 吉芳英, 徐璇 (1763)
复合菌株YH01+YH02强化SBR好氧反硝化脱氮及菌群结构分析	陈海升, 曹刚, 张迪, 黄郑郑, 莫测辉 (1773)
氮磷失衡下膨胀污泥性能及膨胀菌群落结构变化	贺雪濛, 丁丽丽, 张璐璐, 顾卓江, 任洪强 (1782)
1株铜绿假单胞菌对砷的降解特性及代谢途径	李想, 张雪英, 周俊, 宋军, 王建刚, 雍晓雨, 贾红华 (1794)
铜尾矿库坝面土壤微生物群落动态的驱动因子	李鑫, 景炬辉, 刘晋仙, 柴宝峰 (1804)
垦殖对桂林会仙喀斯特湿地土壤养分与微生物活性的影响	黄科朝, 沈育伊, 徐广平, 黄玉清, 张德楠, 孙英杰, 李艳琼, 何文, 周龙武 (1813)
黄土丘陵区退耕还林还草对土壤细菌群落结构的影响	陈孟立, 曾全超, 黄懿梅, 倪银霞 (1824)
河岸带表层土壤的铁氨氧化(Feammox)脱氮机制的探究	丁帮琛, 李正魁, 朱鸿杰, 陈湜, 覃云斌, 杨建华, 胡优优 (1833)
藏猪扰动作用下的高寒草甸土壤退化特征及微生物群落结构变化	展鹏飞, 肖德荣, 闫鹏飞, 刘振亚, 马金成, 陈志明, 格茸, 田伟, 王行 (1840)
深圳湾典型红树植物根表铁膜及其重金属富集特征	沈小雪, 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉 (1851)
香港周边海域野生鱼体内DDTs和PCBs的含量分布和食用风险评估	苏杨, 鲍恋君, 曾永平 (1861)
偏远高山湿地土壤中PAHs污染特征:以神农架大九湖为例	胡天鹏, 邢新丽, 柯艳萍, 毛瑶, 黎荧, 郑煌, 喻月, 张家泉, 祁士华 (1872)
西南地区典型森林水库土壤和沉积物汞的迁移转化特征	孙涛, 马明, 王永敏, 安思危, 王定勇 (1880)
广西西江流域土壤镉含量特征及风险评估	宋波, 杨子杰, 张云霞, 王佛鹏, 周浪, 李黎, 钟雪梅 (1888)
长期施肥对旱地红壤及作物中砷累积的影响	张蓉, 余光辉, 李亚青 (1901)
三元土壤调理剂对田间水稻镉累积转运的影响	辜娇峰, 周航, 贾润语, 王倩倩, 李虹呈, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (1910)
稻田土壤性质与水稻镉含量的定量关系	王梦梦, 何梦媛, 苏德纯 (1918)
钙基膨润土辅助对堆肥及土壤Cu、Zn形态转化和白菜吸收的影响	赵军超, 王权, 任秀娜, 李荣华, Mukesh Kumar Awasthi, Altaf Hussain Lahori, 张增强 (1926)
外源碳和氮输入对降水变化下土壤呼吸的短期影响	贺云龙, 齐玉春, 彭琴, 董云社, 郭树芳, 闫钟清, 李兆林, 王丽芹 (1934)
模拟降水量减少对大豆-冬小麦轮作农田土壤呼吸的影响	王朝辉, 陈书涛, 孙鹭, 胡正华 (1943)
紫色土丘陵区农田源头沟渠一氧化氮排放的季节差异及影响因素	田琳琳, 任光前, 朱波 (1952)
季节非对称升温对喀斯特土壤CO ₂ 释放的影响	唐国勇, 张春华, 刘方炎, 李昆, 马艳 (1962)
《环境科学》征订启事 (1472)	
《环境科学》征稿简则 (1511)	
信息 (1755, 1839, 1925)	

真空紫外/氯处理饮用水典型致嗅物质

孙昕¹, 张焱¹, 史路肖¹, 陈笑涵¹, 唐晓²

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 西安扬水源环境科技有限公司, 西安 710075)

摘要: 为有效去除常规水处理工艺难以去除的典型致嗅物质二甲基异莰醇(2-MIB)和土臭素(GSM), 采用真空紫外/氯高级氧化技术, 探讨该技术降解致嗅物质的效能, 研究在不同紫外光强、氯浓度、pH、重碳酸盐浓度、腐殖酸浓度条件下致嗅物质的降解效果, 分析羟基自由基在致嗅物质降解中起到的作用, 目标物浓度采用吹扫捕集-气质联用法(GC/MS)测定。结果表明, 真空紫外/氯高级氧化技术可以有效去除饮用水典型致嗅物质, 相比紫外/氯高级氧化技术而言, 在30 min内2-MIB和GSM的去除率分别提高15%和8%; 随着氯浓度和紫外光强度的增加, 致嗅物质的降解速率加快; 在弱酸性条件下, 致嗅物质的去除效果明显, 在pH为5时, 2-MIB和GSM的去除率在反应10 min后分别可以达到95%和96%; 水体中重碳酸盐和腐殖酸的存在, 竞争消耗反应体系中的自由基, 对致嗅物质的降解起到抑制作用; 在反应体系中投加1 mmol·L⁻¹羟基自由基抑制剂叔丁醇后, 2-MIB和GSM的去除率下降明显, 分别下降40%和31%, 表明羟基自由基在致嗅物质的去除中起到主要作用。

关键词: 真空紫外/氯; 二甲基异莰醇; 土臭素; 影响因素; 羟基自由基

中图分类号: X131.2; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)04-1654-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201707208

Removing Typical Odorants in Drinking Water by Vacuum Ultraviolet Combined with Chlorine

SUN Xin¹, ZHANG Yi¹, SHI Lu-xiao¹, CHEN Xiao-han¹, TANG Xiao²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Xi'an Jumping Water Environment Technology Co., Ltd., Xi'an 710075)

Abstract: For the effective removal of two typical odorants found in drinking water, 2-methylisoborneol (2-MIB) and geosmin (GSM), which cannot be effectively removed by the conventional water treatment processes, the advanced oxidation process of vacuum ultraviolet combined with chlorine (VUV/chlorine) was studied. The efficiency of this technology in the removal of these typical odorants was investigated; the effects of ultraviolet intensity, chlorine concentration, pH, bicarbonate concentration, and humic acid concentration on the degradation of these typical odorants were examined, and the role of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) in the degradation of these typical odorants was analyzed. The purge and trap method coupled with gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS) was used to determine the concentrations of the typical odorants. The results showed that the VUV/chlorine technology removed typical odorants effectively, and the removal rates of 2-MIB and GSM increased by 15% and 8%, respectively, in 30 minutes, compared with that by the UV/chlorine technology. With the increase in chlorine concentration and ultraviolet intensity, the degradation rates of the typical odorants was accelerated. The removal of the typical odorants was obvious under weak acid condition, and the removal rates of 2-MIB and GSM reached 95% and 96%, respectively, in 10 minutes under the condition of pH 5. Bicarbonate and humic acid competed with free radicals in the reaction system to inhibit the degradation of the typical odorants. The removal rates of 2-MIB and GSM decreased appreciably by 40% and 31%, respectively, when 1 mmol·L⁻¹ *tert*-butanol was added to the reaction mixture, which indicated that hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) played a major role in the removal of these typical odorants.

Key words: VUV/chlorine; 2-methylisoborneol; geosmin; influence factors; hydroxyl radicals

目前, 饮用水安全问题日益受到重视, 人们对饮用水的水质要求逐渐提高, 其中嗅味问题已经成为全球关注的热点之一。致嗅物质会使水体产生令人厌恶的臭味, 影响水的感官指标和可饮性, 引起消费者对饮用水安全性的顾虑, 导致消费者对水质抱怨的呼声日渐强烈^[1,2]。土臭素(GSM)和二甲基异莰醇(2-MIB)因其分布最广泛、最普遍, 被认为是水体中两种典型的致嗅物质; 其主要来源于蓝藻和放线菌的新陈代谢作用和生物降解作用, 在温度较高的夏秋季节极易产生^[3~5]。韩国和日本的饮用

水水质标准中对两者的要求限值为20 ng·L⁻¹和10 ng·L⁻¹^[6]; 我国将这两种致嗅物质列入饮用水水质参考指标, 且规定其阈值为10 ng·L⁻¹^[7]。另外据研究表明, GSM和2-MIB会成为三卤甲烷(THMs)的前驱物^[8]。因此, 去除这两种典型的致嗅物质对提高水质具有重要意义。

收稿日期: 2017-07-24; 修订日期: 2017-09-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51178379); 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2015KTCL-03-15)

作者简介: 孙昕(1971~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水质污染控制与模拟, E-mail: xinsunn@163.com

通常水体中致嗅物质的含量很低, 混凝、沉淀、过滤等水厂常规处理工艺对这两种致嗅物质的去除效果微乎其微^[9], 研究并开发经济高效的处理方法具有重大的现实意义. 国外对饮用水中嗅味物质处理的研究较早, 活性炭吸附技术^[10,11]、高级氧化技术^[12-15]、生物处理技术^[16,17]已经广泛应用于致嗅物质的去除, 并取得了一定的效果. 基于羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的高级氧化技术在饮用水处理中应用较为广泛, 但由于该技术 $\cdot\text{OH}$ 产率低, 且容易受到水体中天然有机物的干扰, 在实际操作中往往需要投加过量的过氧化氢, 额外加入的用于去除过氧化氢的试剂也会使得处理成本增加^[18]. 当水中存在自由氯时, 经紫外光照射, 可以生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{Cl}$, 有效地降解水中的有机物, 且自由氯具有紫外吸收效率高, $\cdot\text{OH}$ 产率高的特点, 可以作为一种去除有机物的节能型新型工艺^[19]. 目前紫外/氯技术主要应用在饮用水联合消毒方面, 对于饮用水中有机物的去除方面关注较少. Watts 等^[18]研究了低压紫外/氯高级氧化技术对致嗅物质的去除, 在 pH 为 6 的弱酸性条件下去除效果最好, 且成本较 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 技术减少一半; Kim 等^[20]研究了 $\text{UV}/\text{氯}$ 技术去除致嗅物质的效果, 表明在 pH 为 5~7 时去除效果最好, 对降解过程的中间产物以及降解途径进行分析, 确定了降解产物. 虽然目前有学者研究了紫外/氯技术对致嗅物质的去除, 但研究主要集中在 $\text{UV}/\text{氯}$ 技术方面, 对于真空紫外/氯高级氧化技术研究较少.

本文进行了紫外(UV)和真空紫外(VUV)降解致嗅物质的效能对比, 研究了影响真空紫外/氯技术降解致嗅物质的不同因素, 初步分析了致嗅物质降解的机制, 以期对真空紫外/氯技术的实际应用提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验材料

(1) 仪器与设备

气相色谱质谱联用仪(7890A/7000B, 美国 Agilent 公司); 吹扫捕集浓缩仪(Stratum PTC, 美国 Tekmar 公司); 超纯水系统(pure-lab Option R7 + Ultra Genetic, 美国 ELGA); 磁力搅拌器(84-1A, 常州市晨阳电子仪器厂).

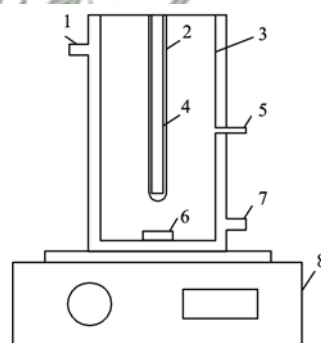
(2) 标准物质与试剂

土臭素(GSM)和二甲基异莰醇(2-MIB): 标准物质, $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (混标, 甲醇溶液, Sigma-

Aldrich 公司); 次氯酸钠(分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司); 腐殖酸(Sigma-Aldrich 公司, 溶于超纯水后经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 玻璃纤维膜过滤得到溶液); 磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、碳酸氢钠、叔丁醇(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司).

1.2 实验方法

采用自制筒型反应器如图 1 所示, 反应器有效容积为 5 L, 在其内部布置紫外灯管, 通过改变紫外灯数量调节紫外光强度, 反应器外围用锡箔纸覆盖, 增大光源的利用率, 减少其他光源的影响; 紫外灯在反应前提前预热 30 min, 保证反应过程中的稳定性. 反应器底部放置磁力搅拌器, 在反应开始时同步开启, 保证实验过程中溶液混合均匀. 用蒸馏水配制 $400\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的致嗅物质混标溶液, 根据不同的实验条件调节需要投加的其他物质的相应浓度后搅拌均匀, 在室内常温下进行反应. 分别取反应 2、5、8、10、15、20、30 min 时水样 40 mL, 加入过量的硫代硫酸钠终止反应, 测定致嗅物质浓度. 实验中紫外光强度用紫外辐射计进行测定, 次氯酸钠浓度用滴定法测定, 溶液的 pH 通过氢氧化钠和盐酸进行调节.



1. 恒温循环水出口; 2. 石英套管; 3. 反应器外壁; 4. 紫外灯; 5. 取样口; 6. 磁力搅拌子; 7. 恒温循环水入口; 8. 磁力搅拌器

图 1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up

1.3 分析方法

致嗅物质的定量分析采用外标法, 用吹扫捕集-气质联用法进行测定.

吹扫条件: 样品温度 60°C ; 吹扫温度 20°C , 时间 11 min, 流量 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 解吸温度 250°C , 时间 3 min, 流量 $300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 烘烤温度 280°C , 时间 2 min, 流量 $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

色谱条件: 色谱柱型号 AgilentHP-5MS, 尺寸 $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$; 进样口温度 280°C ; 进样采用分流模式, 分流比 5:1; 柱箱升温程序: 50°C 保

持 1 min, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 200°C 保持 1 min, 以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升到 220°C 保持 1 min.

2 结果与讨论

2.1 紫外降解致嗅物质的效能

在 pH 为 7, 2-MIB 和 GSM 浓度均为 $400\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 研究单独 UV、单独 VUV、单独氯氧化以及紫外/氯技术降解致嗅物质的效

果, 结果如图 2 所示. 单独氯化氧化和单独 UV 对 2-MIB 和 GSM 的去除效果不明显, 在 30 min 内去除率不到 10%; 相同条件下, 单独 VUV 比单独 UV 有更好的去除效果, 在 30 min 内对 2-MIB 和 GSM 的去除率分别可以达到 67% 和 78%. 相比 UV 光源的直接光解作用, VUV 光源可以照射水分子产生具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 可以加快有机物的降解^[21].

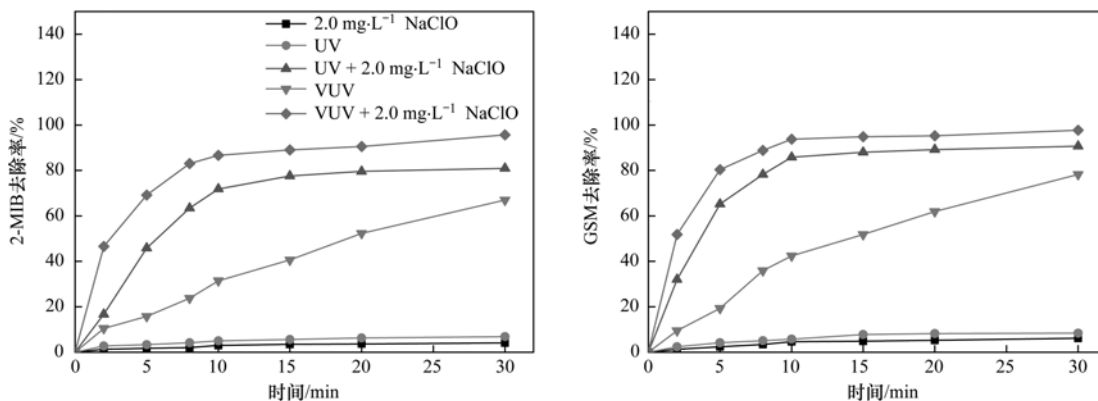
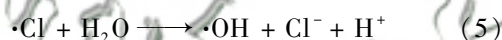
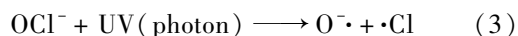
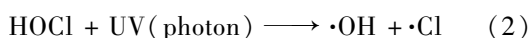
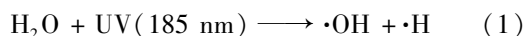


图 2 真空紫外/氯技术去除 2-MIB 和 GSM 的效能

Fig. 2 Efficiency of removing 2-MIB and GSM with VUV/chlorine

在紫外/氯技术中, UV 光源与氯协同作用在 30 min 内 2-MIB 和 GSM 的去除率分别达到 81% 和 90%, VUV 光源与氯协同作用在 30 min 内 2-MIB 和 GSM 的去除率分别提高至 96% 和 98%. 单独处理和协同处理效果的差异可以归结于强氧化性自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{Cl}$)的作用, 在 VUV 光源照射下, 体系中的水分子和自由氯可生成大量 $\cdot\text{OH}$, 使得效果优于 UV 光源与氯协同作用, 如反应方程式(1)~(5)所示^[20,22].



2.2 影响真空紫外/氯降解致嗅物质的因素

2.2.1 次氯酸钠浓度的影响

在控制紫外光强 $115.8\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, pH 为 7, 2-MIB 和 GSM 浓度均为 $400\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 分别研究在次氯酸钠浓度为 0.5、1.0、2.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时降解致嗅物质的效果, 结果如图 3 所示. 随着次氯酸钠浓度的增加, 2-MIB 和 GSM 的去除率明显增加, 说明次氯酸钠投加量是影响真空紫外/氯高级氧化效果的重要因素. 当次氯酸钠浓度从 0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 2.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 在 30 min 内 2-MIB 和 GSM 的

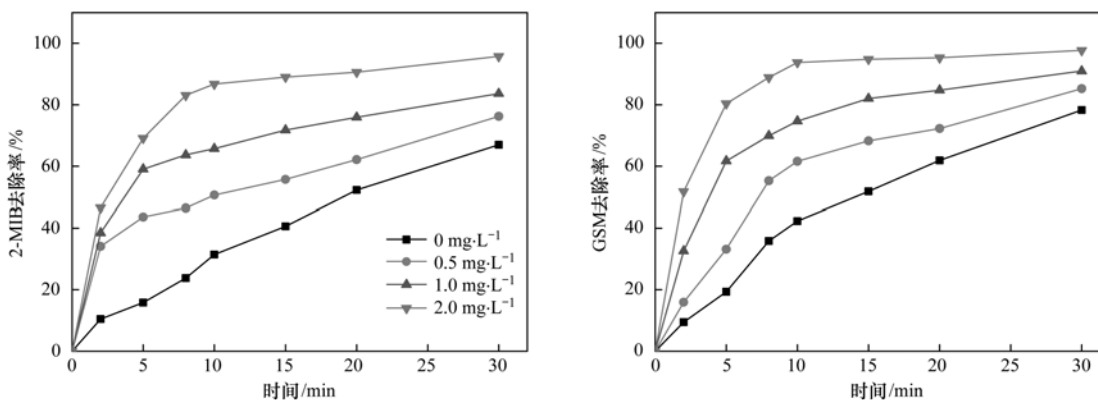


图 3 不同次氯酸钠浓度条件下 2-MIB 和 GSM 的去除效果

Fig. 3 Efficiency of removing 2-MIB and GSM under different chlorine concentrations

去除率分别从 76% 和 85% 增加到 96% 和 98%; 在次氯酸钠浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 10 min 内 2-MIB 和 GSM 的去除已经达到很好的去除效果, 去除率分别为 87% 和 94%. 随着氯投加量的增加, 反应体系中 HOCl 的量子产率增加^[19], 从而提高致嗅物质的平均降解速率.

2.2.2 溶液 pH 的影响

在控制紫外光强 $115.8 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 次氯酸钠浓度 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 2-MIB 和 GSM 浓度均为 $400 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 分别研究不同 pH 条件下致嗅物质的降解效果, 结果如图 4 所示. 在 pH 为 3 和 7 的条件下, 2-MIB 和 GSM 的去除率相差不多; 在 pH 为 5 的条件下, 2-MIB 和 GSM 的去除率最高, 在反应 10 min 后分别达到 95% 和 96%, 反应 30

min 后分别为 98% 和 99%; 在 pH 为 9 的条件下, 2-MIB 和 GSM 的去除率最低, 仅为 71% 和 79%. 表明酸性条件下更利于真空紫外/氯高级氧化对致嗅物质的降解. Kim 等^[20]研究了在不同 pH 条件下自由氯的形态, 表明随着 pH 升高, HOCl 比例下降, OCl^- 比例上升; 在 pH 为 5 左右时, 反应体系中的自由氯主要以 HOCl 为主, 而在碱性条件下主要以 OCl^- 为主. 由于自由氯可以作为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂, 且 HOCl 和 OCl^- 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率分别为 $8.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $8.0 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[23]. 因此随着溶液 pH 的升高, 自由氯对 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭作用增强, 减少体系中 $\cdot\text{OH}$ 的含量, 从而使得真空紫外/氯高级氧化对致嗅物质的降解速率减慢.

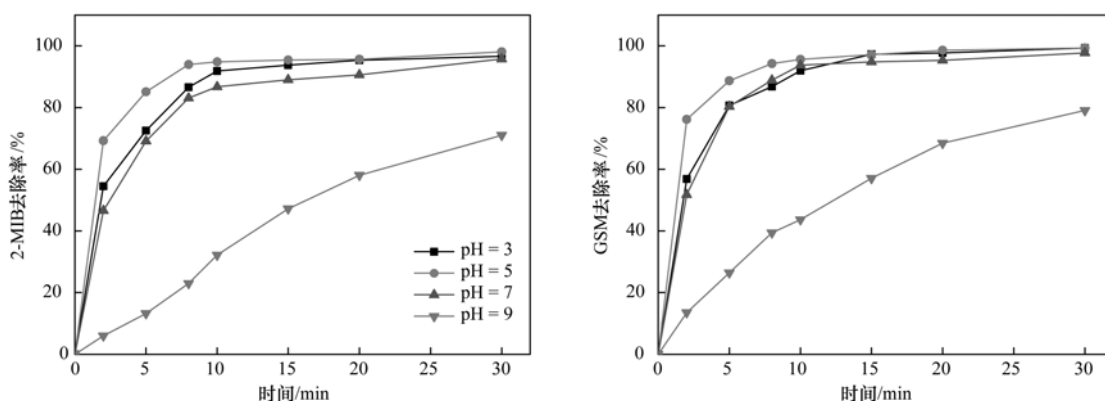


图 4 不同 pH 条件下 2-MIB 和 GSM 的去除效果

Fig. 4 Efficiency of removing 2-MIB and GSM under different pH conditions

2.2.3 紫外光强度的影响

在控制次氯酸钠浓度 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 9, 2-MIB 和 GSM 浓度均为 $400 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 分别研究紫外光强度为 115.8 、 332.6 、 $498.7 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时降解致嗅物质的效果, 结果如图 5 所示. 随紫外光强度增加, 30 min 内 2-MIB 的去除率从 71% 增加

到 97%, GSM 的去除率从 79% 增加到 98%, 说明增大紫外光辐射强度可以促进致嗅物质的降解. 在相同时间内, 随着紫外光强度的增加, 反应体系中的光子流量增加, 单位体积内水分子和自由氯吸收紫外产生的自由基数量增加^[24], 使得反应进程加快.

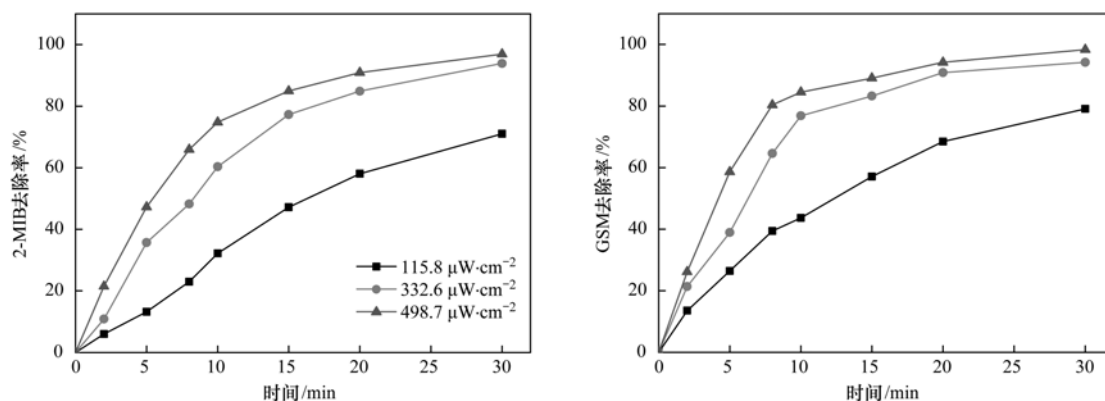
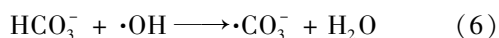


图 5 紫外光强对 2-MIB 和 GSM 去除效果的影响

Fig. 5 Effects of ultraviolet intensity on the efficiency of removing 2-MIB and GSM

2.2.4 重碳酸盐的影响

重碳酸盐是天然水体中常见的阴离子,可与 $\cdot\text{OH}$ 反应而消耗部分自由基,如反应方程式(6)所示^[25]:



在控制紫外光强 $498.7 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 次氯酸钠浓度 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 9, 2-MIB 和 GSM 浓度均为 $400 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 分别研究重碳酸盐浓度为 10、50、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时降解致嗅物质的效果, 结果如图 6 所示. 随着重碳酸盐浓度的增加, 2-MIB 和 GSM 的去除率逐渐减小. 当重碳酸盐浓度为 10

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对 2-MIB 和 GSM 的去除影响较小, 去除率分别为 95% 和 96%; 当重碳酸盐浓度增加到 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 抑制效果明显, 去除率分别减小到 78% 和 83%. HCO_3^- 对反应的影响主要体现在两方面: 一方面如反应方程式(6)所示, HCO_3^- 会捕获反应体系中的羟基自由基, 与目标物产生竞争, 随着 HCO_3^- 浓度的增加, 从而消耗更多的 $\cdot\text{OH}$, 反应体系中的 $\cdot\text{OH}$ 浓度降低, 使得反应速率降低; 另一方面, HCO_3^- 的存在使得反应体系的 pH 增大, 不利于目标物的降解.

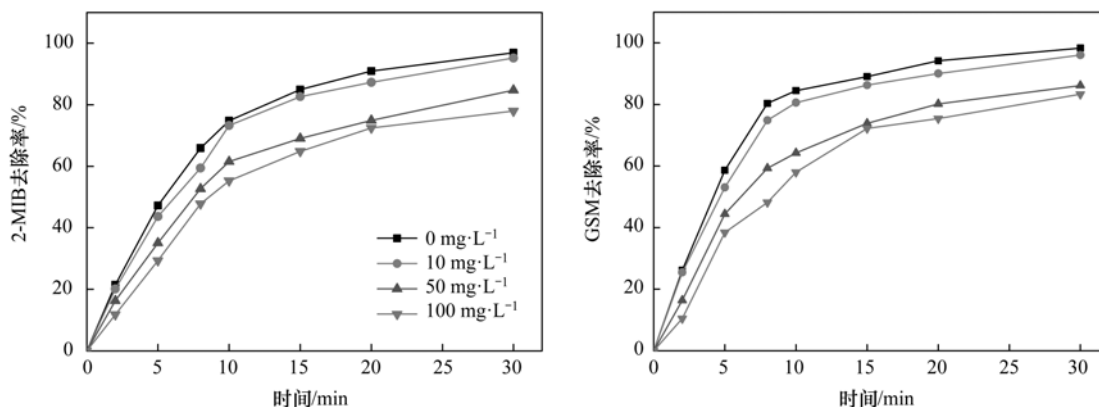


图 6 不同重碳酸盐浓度条件下 2-MIB 和 GSM 的去除效果

Fig. 6 Efficiency of removing 2-MIB and GSM under different bicarbonate concentrations

2.2.5 腐殖酸的影响

天然水体中的自然有机物分布广泛, 成分复杂, 对水处理过程会产生一定的影响. 在控制紫外光强 $498.7 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 次氯酸钠浓度 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 9, 2-MIB 和 GSM 浓度均为 $400 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 分别研究腐殖酸浓度为 1.0、2.0、5.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时降解致嗅物质的效果, 结果如图 7 所示. 随着腐殖酸浓度的增加, 2-MIB 和 GSM 的去除率有减小的趋势. 当腐殖酸浓度为 5.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 2-MIB 和 GSM 的去除率比未投加腐殖酸时分别下

降 13% 和 12%. 可见腐殖酸的加入在一定程度上抑制致嗅物质的降解效果. 腐殖酸对反应的影响比较复杂: 一方面腐殖酸能够吸收紫外光跃迁到激发态, 能够与周围物质反应产生羟基自由基、氧自由基等活性物质, 增加反应体系中的自由基浓度; 另一方面腐殖酸会与目标物产生竞争, 消耗反应中的活性物质, 降低反应速率, 而且腐殖酸会使溶液色度增加, 降低紫外光的穿透性^[1,26]. 实验结果表明, 在本实验中腐殖酸对反应的抑制作用大于促进作用.

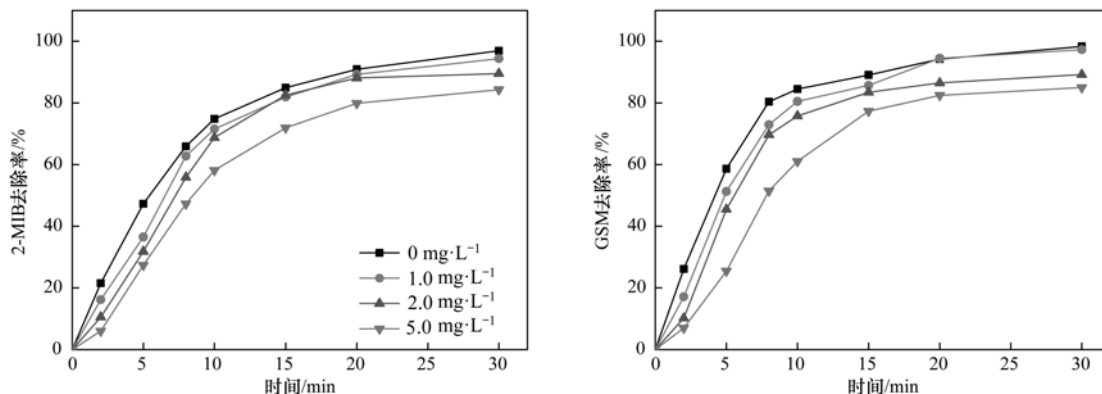


图 7 不同腐殖酸浓度条件下 2-MIB 和 GSM 的去除效果

Fig. 7 Efficiency of removing 2-MIB and GSM under different humic acid concentrations

2.2.6 叔丁醇的影响

叔丁醇是典型的羟基自由基抑制剂, 对 $\cdot\text{OH}$ 有很强的抑制和捕捉作用^[27], 常用来探究高级氧化的机制. 在控制紫外光强 $498.7 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 次氯酸钠浓度 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 9, 2-MIB 和 GSM 浓度均为 $400 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 分别研究叔丁醇浓度为 0.2、0.5、1.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时降解致嗅物质的效果, 结果如图 8 所示. 随着叔丁醇浓度的增加, 2-MIB

和 GSM 的去除受到明显的抑制作用. 当叔丁醇浓度为 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 2-MIB 和 GSM 的去除率仅达到 57% 和 67%, 表明叔丁醇对反应的抑制作用明显. 叔丁醇加入反应体系后, 捕捉体系中的 $\cdot\text{OH}$, 降低 $\cdot\text{OH}$ 浓度, 使得反应速率减慢, 可见 $\cdot\text{OH}$ 在反应中起到主要作用. 但可以发现 2-MIB 和 GSM 还存在一定的去除效果, 主要归结于其他自由基(氧自由基、氯自由基等)的作用.

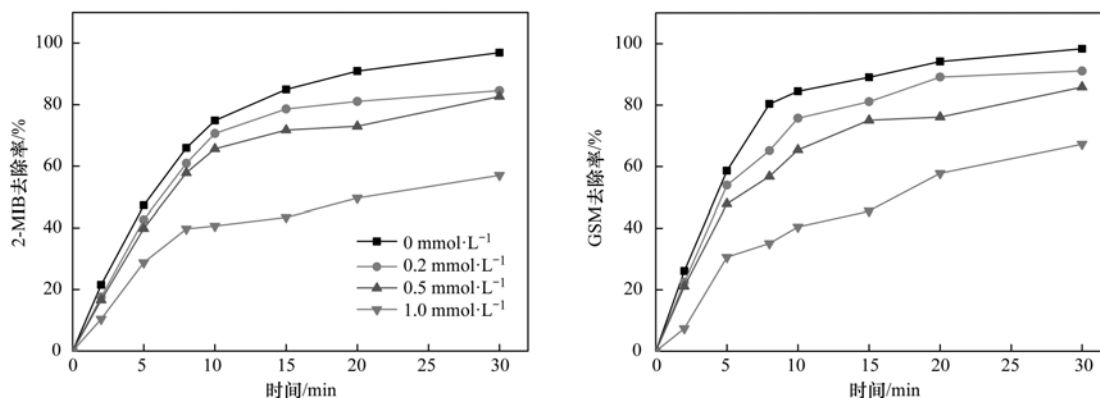


图 8 不同叔丁醇浓度条件下 2-MIB 和 GSM 的去除效果

Fig. 8 Efficiency of removing 2-MIB and GSM under different tert-butanol concentrations

3 结论

(1) 单独紫外和单独氯氧化基本不能去除饮用水典型致嗅物质, 紫外与氯联用可以有效去除水体中的致嗅物质, 且真空紫外与氯联用效果更好, 短时间可达到更理想的去除效果.

(2) 真空紫外/氯高级氧化技术在酸性条件下对致嗅物质去除效果较好; 增加紫外光强度和氯投加量可以提高反应速率; 水中重碳酸盐和腐殖酸会抑制反应的进行. 在实际操作中, 可以通过调整不同条件, 使致嗅物质达到最佳去除效果.

(3) 真空紫外/氯高级氧化技术中, 羟基自由基对致嗅物质的去除起主要作用, 其他自由基(氧自由基、氯自由基等)起到的作用相对较小.

参考文献:

- [1] Ho L, Newcombe G, Croue J P. Influence of the character of NOM on the ozonation of MIB and geosmin[J]. *Water Research*, 2002, **36**(3): 511-518.
- [2] Jüttner F, Watson S B. Biochemical and ecological control of geosmin and 2-methylisoborneol in source waters[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, **73**(14): 4395-4406.
- [3] Son M, Cho D G, Lim J H, *et al.* Real-time monitoring of geosmin and 2-methylisoborneol, representative odor compounds in water pollution using bioelectronic nose with human-like performance[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, **74**: 199-206.
- [4] Dietrich A M. Aesthetic issues for drinking water[J]. *Journal of*

- Water and Health*, 2006, **4**(S1): 11-16.
- [5] Antonopoulou M, Evgenidou E, Lambropoulou D, *et al.* A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media[J]. *Water Research*, 2014, **53**: 215-234.
- [6] Ministry of Environment. South Korea. Water Treatment Plant Algae Control Guideline[S]. 2015.
- [7] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
GB 5749-2006, Standards for drinking water quality[S].
- [8] Sagehashi M, Shiraishi K, Fujita H, *et al.* Ozone decomposition of 2-methylisoborneol (MIB) in adsorption phase on high silica zeolites with preventing bromate formation[J]. *Water Research*, 2005, **39**(13): 2926-2934.
- [9] Bruce D, Westerhoff P, Brawley-Chesworth A. Removal of 2-methylisoborneol and geosmin in surface water treatment plants in Arizona[J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 2002, **51**(4): 183-198.
- [10] Srinivasan R, Sorial G A. Adsorption of geosmin and MIB on activated Carbon fibers-single and binary solute system [J]. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 2009, **9**(3-4): 223-235.
- [11] Yu J W, Yang M, Lin T F, *et al.* Effects of surface characteristics of activated Carbon on the adsorption of 2-methylisoborneol (MIB) and geosmin from natural water [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, **56**(3): 363-370.
- [12] Jo C H, Dietrich A M, Tanko J M. Simultaneous degradation of disinfection byproducts and earthy-musty odorants by the UV/ H_2O_2 advanced oxidation process[J]. *Water Research*, 2011, **45**(8): 2507-2516.
- [13] Klausen M M, Grønberg O. Pilot scale testing of advanced

- oxidation processes for degradation of geosmin and MIB in recirculated aquaculture[J]. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2010, **10**(2): 217-225.
- [14] Elsellami L, Vocanson F, Dappozze F, *et al.* Kinetic of adsorption and of photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **380**(1-2): 142-148.
- [15] Bamuza-Pemu E E, Chirwa E M N. Photocatalytic degradation of geosmin: Reaction pathway analysis[J]. *Water SA*, 2012, **38**(5): 689-696.
- [16] Ho L, Hoefel D, Bock F, *et al.* Biodegradation rates of 2-methylisoborneol (MIB) and geosmin through sand filters and in bioreactors[J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(11): 2210-2218.
- [17] Elhadi S N, Huck P M, Slawson R M. Factors affecting the removal of geosmin and MIB in drinking water biofilters[J]. *Journal (American Water Works Association)*, 2006, **98**(8): 108-119.
- [18] Watts M J, Hofmann R, Rosenfeldt E J. Low-pressure UV/Cl₂ for advanced oxidation of taste and odor[J]. *Journal (American Water Works Association)*, 2012, **104**(1): E58-E65.
- [19] Feng Y G, Smith D W, Bolton J R. Corrigendum; Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light[J]. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 2010, **37**(1): 179-180.
- [20] Kim T K, Moon B R, Kim T, *et al.* Degradation mechanisms of geosmin and 2-MIB during UV photolysis and UV/Chlorine reactions[J]. *Chemosphere*, 2016, **162**: 157-164.
- [21] Xing R, Zheng Z Y, Wen D H. Comparison between UV and VUV photolysis for the pre-and post-treatment of coking wastewater[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **29**: 45-50.
- [22] 岳思阳. 真空紫外处理水中难降解微量有机污染物[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012. 11.
Yue S Y. Degradation of recalcitrant organic micropollutants by vacuum-ultraviolet in water[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012. 11.
- [23] Nam S W, Yoon Y, Choi D J, *et al.* Degradation characteristics of metoprolol during UV/chlorination reaction and a factorial design optimization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **285**: 453-463.
- [24] Watts M J, Linden K G. Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water[J]. *Water Research*, 2007, **41**(13): 2871-2878.
- [25] Bhatkhande D S, Pangarkar V G, Beenackers A A C M. Photocatalytic degradation for environmental applications-a review[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2002, **77**(1): 102-116.
- [26] Razavi B, Abdelmelek S B, Song W H, *et al.* Photochemical fate of atorvastatin (lipitor) in simulated natural waters[J]. *Water Research*, 2011, **45**(2): 625-631.
- [27] Guo H G, Gao N Y, Li L, *et al.* Degradation of chlorothalonil by ultrasonic irradiation: Kinetics and impact factors[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2011, **18**(4): 1068-1073.

CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory from Iron and Steel Industry in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and Its Impact on PM _{2.5}	DUAN Wen-jiao, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (1445)
Simulation of the Spatio-temporally Resolved PM _{2.5} Aerosol Mass Concentration over the Inland Plain of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	HAO Jing, SUN Cheng, GUO Xing-yu, <i>et al.</i> (1455)
Effect of Relative Humidity on Particulate Matter Concentration and Visibility During Winter in Chengdu	LIU Fan, TAN Qin-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1466)
Vertical Distributional Characteristics of Inorganic Ions of PM _{2.5} at Mt. Huashan, Inland China	CAO Cong, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> (1473)
Analysis of the Composition of Atmospheric Fine Particles (PM _{2.5}) Produced by Burning Fireworks	XIE Rui-jia, HOU Hong-xia, CHEN Yong-shan (1484)
Chemical Composition Characteristics of PM _{2.5} Emitted by Medium and Small Capacity Coal-fired Boilers in the Yangtze River Delta Region	XU Jian, HUANG Cheng, LI Li, <i>et al.</i> (1493)
Emission Factors of Heavy Metals in Size-resolved Particles Emitted from Residential Coal Combustion	YAN Qin, KONG Shao-fei, LIU Hai-biao, <i>et al.</i> (1502)
Distribution of Oxalate in Atmospheric Aerosols and the Related Influencing Factors in Qingdao, During Winter and Spring	ZHANG Shuai, SHI Jin-hui, YAO Xiao-hong, <i>et al.</i> (1512)
Concentrations and Solubility of Trace Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	LI Qian, SHI Jin-hui, LI Peng-zhi, <i>et al.</i> (1520)
Occurrence and Gas-particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air of Liaodong Bay	ZHANG Yu-feng, SONG Yong-gang, TIAN Jin, <i>et al.</i> (1527)
Analysis of Sources, Pollution Characteristics, and Human Exposure to Atmospheric New Halogenated Flame Retardants in Selected Areas	LI Qi-lu, YANG Kong, LI Jun, <i>et al.</i> (1537)
Contamination Characterization and Human Exposure Levels to Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor and Outdoor Air in Industrial Park of Suzhou City	WANG Jun-xia, GU Hai-dong, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Air Pollution on the Cold Disease in Shanghai	YANG Si-xu, MA Yu-xia, ZHOU Jian-ding, <i>et al.</i> (1552)
Fluorescent Dissolved Organic Matter and Its Correlation with Water Quality in a Urban River: A Case Study of the Lujiang River in Beilun, Ningbo	CAO Chang-li, LIANG Meng-qi, HE Gui-ying, <i>et al.</i> (1560)
Relationship Between Landscape Pattern and Water Quality in the Ebinur Lake Region	CAO Can, ZHANG Fei, Ayinigeer·Yalikun, <i>et al.</i> (1568)
CH ₄ Fluxes During the Algal Bloom in the Pengxi River	QIN Yu, ZHANG Yu-yang, LI Zhe, <i>et al.</i> (1578)
Dynamic Variations and Sources of Nitrate During Dry Season in the Lijiang River	MIAO Ying, ZHANG Cheng, XIAO Qiong, <i>et al.</i> (1589)
Heavy Metal Pollution of the Drinking Water Sources in the Lujiang River Basin, and Related Health Risk Assessments	ZHANG Qing-hua, WEI Yong-zhu, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (1598)
Characteristics of Phosphorus Fractions and Phosphate Diffusion Fluxes of Sediments in Cascade Reservoirs of the Huangbai River	LIU Jia, LEI Dan, LI Qiong, <i>et al.</i> (1608)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, JIAO Li-xin, YANG Liu, <i>et al.</i> (1616)
Simulating the Fate of Typical Organochlorine Pesticides in the Multimedia Environment of the Pearl River Delta	GAO Zi-wen, XU Yue, YI Ru-han (1628)
Mechanisms and Efficiencies of Removal of PPCPs by Pilot River Water Bypass Treatment Process	LI Li, ZHU Bing, BAI Yao, <i>et al.</i> (1637)
Chlorination of Naproxen: Removal, Transformation and Risk Assessment	FAN Xin-xin, DU Er-deng, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (1645)
Removing Typical Odorants in Drinking Water by Vacuum Ultraviolet Combined with Chlorine	SUN Xin, ZHANG Yi, SHI Lu-xiao, <i>et al.</i> (1654)
Degradation of Triclosan by Heat Activated Persulfate Oxidation	JIANG Meng-di, ZHANG Qing-yue, JI Yue-fei, <i>et al.</i> (1661)
Adsorption of Tetracycline on Simulated Suspended Particles in Water	XU Long-feng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (1668)
Characteristics and Performance of Embedded ANAMMOX Bacteria in Treating Saline Wastewater	SHAN Xiao-jing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1677)
Enhanced Nitrogen Removal of ANAMMOX Treating Saline Wastewater With Betaine Addition	YU De-shuang, WU Guo-dong, LI Jin, <i>et al.</i> (1688)
Pilot-scale Experiment on Enrichment of Nitrifying Activated Sludge and Its Application in Enhancing a Wastewater Biological Treatment System Against Ammonia Shocking Loads	SHENG Xiao-lin, CUI Can-can, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (1697)
Effect of Step Feed on Denitrifying Phosphorus and Nitrate Removal in a Modification of the Two Sludge A ² /O-BAF System	NAN Yan-bin, PENG Yong-zhen, ZENG Li-yun, <i>et al.</i> (1704)
Achieving Partial Nitrification in a Continuous-flow Aerobic Granular Sludge Reactor at Different Temperatures Through Ratio Control	LIANG Dong-bo, BIAN Wei, KAN Rui-zhe, <i>et al.</i> (1713)
Mechanism of Action of Activated Sludge Properties in Nitrogen Removal by Endogenous Denitrification Through an Intelligent Aeration-controlled A/O Process	XU Min-yang, HU Zhan-bo, ZHANG Sui-sheng, <i>et al.</i> (1720)
Effect of Temperature on the Performance and Microbial Community Structure in an Integrated Anaerobic Fluidized-bed Membrane Bioreactor Treating Benzothiazole Wastewater	LI Yue, HU Qi, GAO Da-wen (1731)
Removal of Antibiotics During In-situ Sludge Ozone-reduction Process	WANG Lu, BEN Wei-wei, LI Yan-gang, <i>et al.</i> (1739)
Effect of Zero Valent Iron on the Horizontal Gene Transfer of Tetracycline Resistance Genes During Anaerobic Sludge Digestion Process	YANG Fan, XU Wen-li, QIAN Ya-jie, <i>et al.</i> (1748)
Effects of Environmental Factors on the Synergy of Functional Bacteria in Completely Autotrophic Granular Sludge	CHEN Xi, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (1756)
Microbiological Characteristics of a Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process	ZHANG Qian, JI Fang-ying, XU Xuan (1763)
Aerobic Denitrification and Microbial Community Shift in SBR Bioaugmented with Strains YH01 and YH02	CHEN Hai-sheng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (1773)
Performance, Sludge Characteristics, and the Microbial Community Dynamics of Bulking Sludge Under Different Nitrogen and Phosphorus Imbalances	HE Xue-meng, DING Li-li, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1782)
Degradation Characteristics and Metabolic Pathway of a Pyrene-Degrading <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain	LI Xiang, ZHANG Xue-ying, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (1794)
Driving Factors of the Dynamics of Microbial Community in a Dam of Copper Mine Tailings	LI Cui, JING Ju-hui, LIU Jin-xian, <i>et al.</i> (1804)
Effects of Reclamation on Soil Nutrients and Microbial Activities in the Huixian Karst Wetland in Guilin	HUANG Ke-chao, SHEN Yu-yi, XU Guang-ping, <i>et al.</i> (1813)
Effects of the Farmland-to-Forest/Grassland Conversion Program on the Soil Bacterial Community in the Loess Hilly Region	CHEN Meng-li, ZENG Quan-chao, HUANG Yi-mei, <i>et al.</i> (1824)
Insight into the Mechanism of Feammox in the Surface Soils of a Riparian Zone	DING Bang-jing, LI Zheng-kui, ZHU Hong-jie, <i>et al.</i> (1833)
Soil Degradation-Associated Microbial Community Structure Changes in an Alpine Meadow Under Tibetan Pig Herding	ZHAN Peng-fei, XIAO De-rong, YAN Peng-fei, <i>et al.</i> (1840)
Characteristics of Iron Plaque and Its Heavy Metal Enrichment in Typical Mangrove Plants in Shenzhen Bay, China	SHEN Xiao-xue, LI Rui-li, CHAI Min-wei, <i>et al.</i> (1851)
Spatial Distribution of DDTs and PCBs in Wild Fish from Hong Kong Coastal Areas and Potential Human Health Risk Assessment	SU Yang, BAO Lian-jun, ZENG Eddy Y (1861)
Pollution Characteristics of PAHs in Soil from a Remote Mountain Wetland-Dajiu Lake, Shengnongjia	HU Tian-peng, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1872)
Migration and Transformation of Mercury in Unsubmerged Soil and Sediment at One Typical Forest Reservoir in Southwest China	SUN Tao, MA Ming, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (1880)
Accumulation of Cd and Its Risks in the Soils of the Xijiang River Drainage Basin in Guangxi	SONG Bo, YANG Zi-jie, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (1888)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on As Accumulation in Upland Red Earth and the Crops Growing on It	ZHANG Rong, YU Guang-hui, LI Ya-qing (1901)
Effects of a Tribasic Amendment on Cadmium and Arsenic Accumulation and Translocation in Rice in a Field Experiment	GU Jiao-feng, ZHOU Hang, JIA Run-yu, <i>et al.</i> (1910)
Quantitative Relationship Between Paddy Soil Properties and Cadmium Content in Rice Grains	WANG Meng-meng, HE Meng-yuan, SU De-chun (1918)
Effect of Ca-bentonite on Cu and Zn Forms in Compost and Soil, and Their Absorption by Chinese Cabbage	ZHAO Jun-chao, WANG Quan, REN Xiu-na, <i>et al.</i> (1926)
Effects of Short-term Exogenous Nitrogen and Carbon Input on Soil Respiration Under Changing Precipitation Pattern	HE Yun-long, QI Yu-chun, PENG Qin, <i>et al.</i> (1934)
Effects of Simulated Precipitation Reduction on Soil Respiration in a Soybean-Winter Wheat Rotation Cropland	WANG Zhao-hui, CHEN Shu-tao, SUN Lu, <i>et al.</i> (1943)
Seasonal Variation in Nitric Oxide Emission from an Agricultural Headwater Ditch in the Hilly Purple Soil Area and the Factors Influencing Emission	TIAN Lin-lin, REN Guang-qian, ZHU Bo (1952)
Effects of Seasonal Asymmetric Warming on Soil CO ₂ Release in Karst Region	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (1962)