

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

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

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响 周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)

利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态 黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)

南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究 朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)

北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究 苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)

重庆市主城区 PM_{2.5}时空分布特征 刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)

大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比 庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)

深圳市大气中全氟化合物的残留特征 何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)

北京上甸子站大气 CO₂ 及 δ¹³C(CO₂) 本底变化 夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)

梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布 刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)

城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险 刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)

北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估 曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)

西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析 王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)

PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究 刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)

海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价 张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)

曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究 薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)

滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源 李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)

江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价 李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)

城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究 刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)

我国北方温带水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性 曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)

额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征 韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)

太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析 冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)

铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征 程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)

基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究 马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)

重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算 张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)

山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价 邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)

伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡湖河道脱氮机制的影响 韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)

环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征 高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)

藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律 陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)

扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响 郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)

锆改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响 章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)

电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究 王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)

水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe₃O₄@SiO₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用 赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)

多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除 乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)

污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析 牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)

高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析 李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)

连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制 吴鹏, 张诗颖, 宋吟吟, 徐乐中, 沈耀良 (1472)

反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复 王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)

低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响 何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)

低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究 杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)

短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响 谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)

不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子 崔海, 张亚红 (1507)

塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性 贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)

小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响 刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)

鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析 王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)

水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素 罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)

高温纤维素降解菌群筛选及产酶特性 冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)

基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发 戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)

养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价 金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)

4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响 王兰君, 王金凤, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)

新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应 林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)

水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究 李蕾, 王铁宇, 王晓军, 肖荣波, 李奇峰, 彭驰, 韩存亮 (1584)

《环境科学》征订启事(1218) 《环境科学》征稿简则(1370) 信息(1352, 1412, 1498)

电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究

王岩¹, 施钦¹, 王辉^{1*}, 卞兆勇²

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875)

摘要: 采用紫外光还原法制备了 Pd-Fe/石墨烯催化阴极, 并以 Ti/IrO₂/RuO₂ 为阳极, 构成三电极体系(双阴极)和两电极体系(单阴极)的电化学还原-氧化降解工艺, 分别对 4-氯酚进行降解. 采用离子色谱、高效液相色谱、TOC 仪对 4-氯酚降解过程中中间产物及其浓度进行测定. 根据公式计算降解过程中理论计算毒性值, 应用发光细菌法测定降解过程中的实际毒性值, 对理论计算毒性值与实际毒性值进行比较, 分析不同体系下降解过程中毒性的变化规律. 结果表明, 两种工艺体系在最佳降解条件下, 阴极室毒性均呈下降的趋势, 由于降解过程中在阳极室生成高毒性的苯醌, 阳极室毒性均先升高后降低. 通过相关性分析得到, 两种体系理论计算毒性与实际毒性在 $P=0.01$ 水平下, 相关性系数均为 1, 显著相关, 表明降解过程中实际毒性的测定结果真实可靠. 降解至 120 min 时, 三电极体系毒性小于两电极体系, 表明三电极体系优于两电极体系. 据此提出实际毒性测定方法在电化学还原-氧化工艺降解氯酚类有机废水毒性测试的工业应用中有着广泛的前景.

关键词: 电化学还原氧化; 4-氯酚; Pd-Fe/石墨烯催化阴极; Ti/IrO₂/RuO₂ 阳极; 生物毒性

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1437-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.2016.04.031

Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process

WANG Yan¹, SHI Qin¹, WANG Hui^{1*}, BIAN Zhao-yong²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The Pd-Fe/graphene multi-functional catalytic cathode was prepared by UV-assisted photocatalytic reduction. The catalytic cathode and a Ti/IrO₂/RuO₂ anode consisting of both three-electrode system (two cathodes) and two-electrode system (one cathode) were designed for the degradation of 4-chlorophenol in aid of electrochemical reducing and oxidizing processes. The concentrations of the intermediates and products were monitored by high performance liquid chromatography (HPLC), total organic carbon (TOC), and ion chromatography (IC). The theoretical toxicity was calculated according to the formula. The actual toxicity of the solution during the degradation process was detected using the luminescent bacteria. The comparison of the actual toxicity and theoretical toxicity was performed to analyze the trend of the two systems. The results showed that the toxicity of the solution in anode compartment first increased and then decreased, but the toxicity in cathode compartment decreased during the whole degradation for both systems. This trend could be attributed to the intermediate formed, benzoquinone. Through the analysis of correlation, the correlation coefficient was 1 of the theoretical toxicity and actual toxicity at the level of $P=0.01$, which indicated the result of toxicity was reliable. The toxicity of three-electrode system was lower than that of two-electrode system after 120 min. The three-electrode system was considered to be better than the two-electrode system. Therefore, the detection of actual toxicity in electrochemical reducing and oxidizing process for the degradation of chlorophenols in the actual industry has wide application prospect.

Key words: electrochemical reducing and oxidizing; 4-chlorophenol; Pd-Fe/graphene catalytic cathode; Ti/IrO₂/RuO₂ anode; biological toxicity

随着经济和工业的迅猛发展, 由于人类没有注重环境的保护, 导致环境污染越来越严重. 氯酚类有机物广泛应用于农药、造纸等工业领域中^[1, 2], 导致含氯酚类有机废水的大量排放, 其具有“三致”性^[3-5], 对环境具有很大的危害. 研究发现, 处理氯酚类有机废水的传统方法(如物理法、生物法、化学法)效率不高^[6, 7]. 而近年来, 许多研究者深入研究了电化学氧化技术, 并取得很好处理效果^[8-10]. 电化学氧化技术具有处理效率高、操作简单等特点^[11, 12], 但是在处理氯酚类有机物方面, 难以实现彻底脱氯去毒^[13, 14]. 另一方面, 电化学还原技术能

够有效降低氯代有机废水的毒性, 生成低毒甚至无毒的产物^[15-19], 但无法进一步降解后续产物.

研究表明电化学降解氯酚过程中可能会生成一些比母体毒性更强的中间产物^[20, 21], 导致废水的毒性升高, 不利于后续生物处理. 因此, 电化学工艺作为预处理工艺时, 分析降解过程中废水的毒性变化趋

收稿日期: 2015-10-15; 修订日期: 2015-12-04

基金项目: 北京高等学校青年英才计划项目(YETP0773); 国家自然科学基金项目(51278053, 21373032)

作者简介: 王岩(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: 863968333@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: wanghui@bjfu.edu.cn

势具有重要的意义. 毒性测定方法主要有传统理化分析法和生物测试法^[22, 23], 传统理化分析法不能够对毒性进行综合评估, 生物测试法中鱼类、藻类以及水蚤毒性试验都容易受到生物新陈代谢的影响^[24, 25]. 发光细菌法是一种能够快速而灵敏地监测和评价废水毒性的方法^[26], 但是在实际降解过程中直接进行毒性的测定, 可能会存在很多因素影响测定结果, 比如降解过程中中间产物的浓度是非线性的. 本研究通过测定中间产物的浓度和单独毒性计算理论毒性值, 可为评价和分析电化学还原-氧化工艺降解氯酚类有机废水过程中的毒性变化提供理论依据.

针对以上问题, 本研究选用阴极为 Pd-Fe/石墨烯, 阳极为 Ti/IrO₂/RuO₂ 的电化学还原-氧化工艺装置(三电极体系和两电极体系), 利用阴极还原脱氯和阴阳极同时氧化的作用降解 4-氯酚(模型污染物), 分析降解过程中理论毒性和实际毒性的变化规律, 并对比不同体系的毒性和降解率, 由此筛选出对于处理氯酚类有机废水实际应用较优的电化学工艺装置.

1 材料与方 法

1.1 实验装置

1.1.1 催化剂制备和阴极制备

以改进的 Hummer 法制备的氧化石墨为载体, 异丙醇作还原剂, 磷钨酸为光催化剂, 在紫外光(300 W)照射 3 h 下制得载 Pd 和 Fe 含量分别为 0.5%、0.5% 的 Pd-Fe/石墨烯催化剂, 催化剂金属粒子在载体上负载均匀, 粒径为 6.6 nm, 再采用冷压法制备 Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极^[14].

1.1.2 实验装置和实验条件

实验装置为阴极为 Pd-Fe/石墨烯、阳极为 Ti/IrO₂/RuO₂ 的三电极体系和两电极体系的电解装置^[27]. 使用涤纶 729 滤布将阴极室和阳极室隔开, 极间距为 2 cm, 总有效体积为 150 mL. 阴阳电极的有效面积为 17.2 cm². 以 4-氯酚(100 mg·L⁻¹) 的模拟废水作为电解对象, 初始 pH 值为 7, 电解质 Na₂SO₄ 的浓度为 0.03 mol·L⁻¹, 电流密度为 25 mA·cm⁻², 反应时间为 120 min, 电解过程中, 前 60 min 向阴极室通入 H₂, 后 60 min 通空气, 通气速率为 310 mL·min⁻¹.

1.2 分析方法

1.2.1 4-氯酚及其中间产物的测定

利用高效液相色谱(Waters2695HPLC, 美国 Waters 公司)测定降解过程中的 4-氯酚及大分子中

间产物. 测定条件: 分离柱为 ODS-SP C18 柱, 紫外工作波长 245 nm 和 280 nm, 进样体积 20 μL, 流速为 1.0 mL·min⁻¹, 柱温 35℃, 洗脱液通过 0.22 μm PVDF 膜过滤后超声脱气, 流动相为体积比为 4:1 的甲醇与水.

利用离子色谱(IC-3000, 戴安公司)测定降解过程中的有机酸, 测试条件: 分离柱为 AS11-HC 阴离子柱. 流动相为水和 250 mmol·L⁻¹ NaOH, 流速为 1.2 mL·min⁻¹, 进样体积 30 μL, 柱温为 35℃, 在 0~41 min 流动相为 0.5% NaOH 和 99.5% 的水, 41~42 min 流动相中 NaOH 体积为 12%, 42~50 min 流动相中 NaOH 体积降低为 0.5%.

利用 TOC 分析仪(TOC5000, 岛津公司)测定降解过程中的总有机碳, 设定气体流速 130 mL·min⁻¹、气压 200 Pa.

1.2.2 毒性测定方法

毒性测定采用发光细菌法, 测定仪器为 DXY-3 型生物毒性测定仪, 所用细菌为明亮发光杆菌 T₃ 小种冻干粉, 均购自中国科学院南京土壤研究所. 细菌的复苏和预实验参照文献[28]. 根据预实验选定浓度范围, 选 6~8 个点, 设定平行样和空白对照^[29], 测定相对发光度, 然后绘制曲线, 再根据拟合方程计算得到 EC₅₀ 值. 应用 SPSS Statistics 17.0 软件对理论毒性数据与降解模拟废水毒性数据进行相关性分析.

1.2.3 毒性评价方法

理论计算毒性值的评价方法: 通过对 4-氯酚及其中间产物毒性的测定, 得到了它们的 EC₅₀ 值. f 为毒性因素, 其中 $f = 1/EC_{50}$. 综合毒性因素 f_{mix} 定义如公式(1)^[30]:

$$f_{\text{mix}} = \sum f_i \times c_i / \sum c_i \quad (1)$$

式中, f_{mix} 为综合毒性因素, 单位为 L·mg⁻¹; f_i 为每种物质单独的毒性因素, 单位为 L·mg⁻¹; c_i 为每种物质的浓度, 单位为 mg·L⁻¹.

实际降解过程毒性的评价方法: 用 EC₅₀(%) 表示, 由于测定样品为模拟废水, 测定过程中将水样进行稀释, 所以 EC₅₀ 值以样品的稀释浓度表示, 一般用百分浓度.

2 结果与讨论

2.1 理论毒性值测定及计算

2.1.1 反应过程中间产物浓度测定

电化学降解 4-氯酚过程中, 在阳极室检测产生

苯醌、苯酚、对苯二酚、甲酸、乙酸、丁二酸和反丁烯二酸等有机中间产物,在阴极室产生苯酚、甲酸、乙酸、丁二酸和反丁烯二酸等有机中间产物. 两种体系降解 4-氯酚过程中,将阴阳极室中 4-氯酚和测得的中间产物的碳总量浓度比值与 TOC 比值进行比较,如果 4-氯酚及中间产物的碳总量浓度比值与 TOC 的比值接近,则表明降解过程中的中间产物基本已经被检测出. 实验结果表明,三电极体系阳极室碳总量浓度比值达到 TOC 的 90%,阴极室达到 TOC 的 85%;两电极降解 4-氯酚过程中,阳极室碳总量浓度比值与 TOC 的比值为 90%,阴极室比值为 80%,说明已检测出两种体系降解 4-氯酚过程中大部分的中间产物. 三电极体系降解 4-氯酚过程中中

间产物的浓度随反应时间变化结果如图 1 所示.

由图 1(a)~1(b)可以看出,阳极室内产生苯酚、苯醌和对苯二酚,其浓度先升高后降低,这是由于 Ti/IrO₂/RuO₂ 阳极催化产生的强氧化物质 HO· 与 Cl 发生的取代反应生成对苯二酚,对苯二酚又转化为苯醌,苯醌继而在强氧化作用下开环生成小分子酸. 对于阴极室,由于前 60 min 通入 H₂ 发生电催化加氢脱氯作用,4-氯酚被还原脱氯生成苯酚,苯酚的浓度不断增加. 后 60 min,苯酚浓度不断降低,因为通入 O₂ 在 Pd-Fe/石墨烯催化阴极发生还原反应生成 H₂O₂,H₂O₂ 在碱性条件下进一步分解为强氧化物 HO· 和 O²⁻,苯酚在强氧化剂的作用下被迅速氧化降解为有机酸^[31]. 反应达 120 min 时,阳极室、

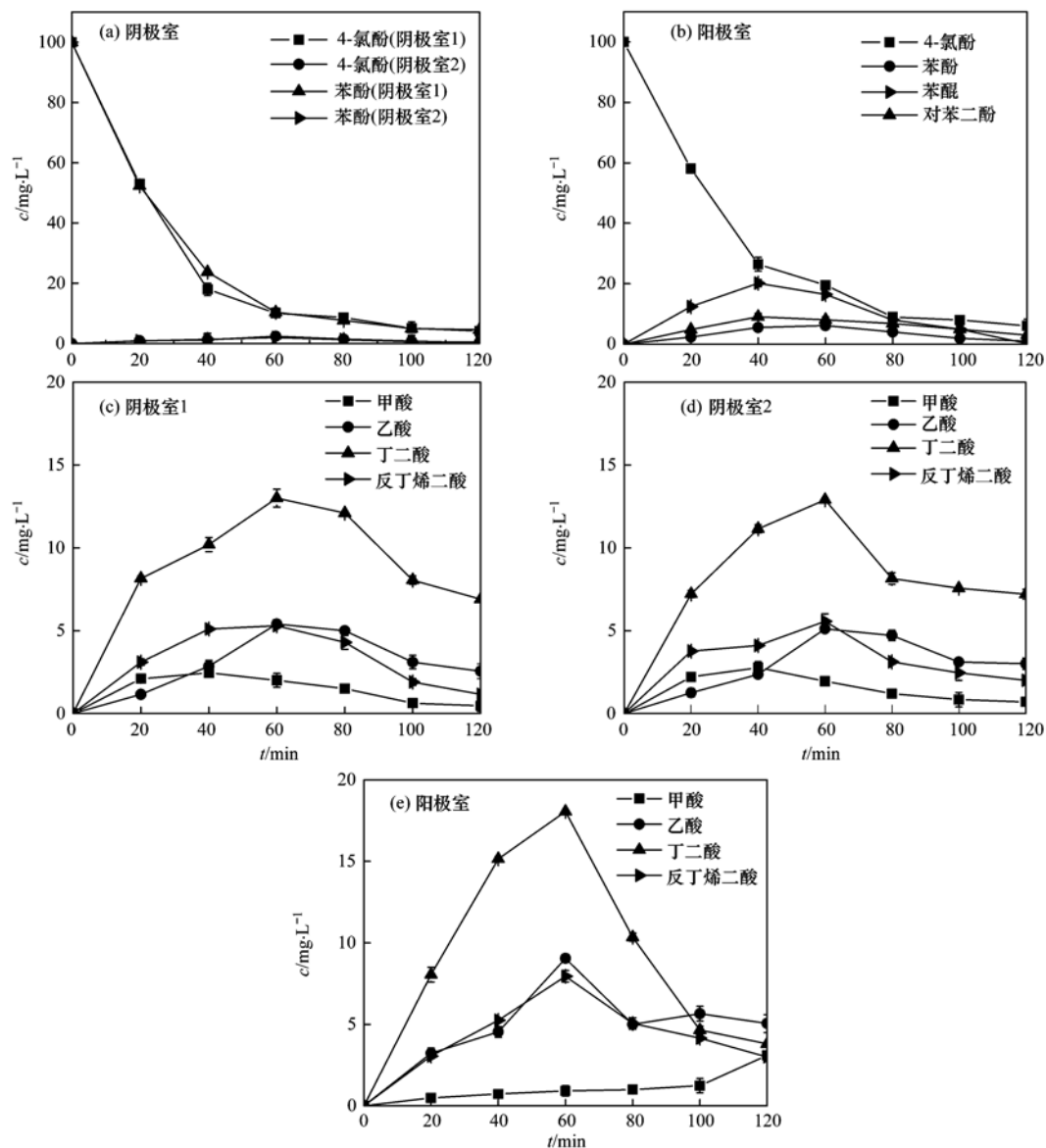


图 1 三电极体系降解 4-氯酚中间产物的浓度随反应时间变化

Fig. 1 Variation of intermediates concentration of 4-chlorophenol in the three-electrode system with reaction time

阴极室 1 和阴极室 2 的 4-氯酚转化率分别为 94.0%、95.9%、95.4%，表明 Ti/IrO₂/RuO₂ 阳极和 Pd-Fe/石墨烯催化阴极均发挥了极强的降解作用。

由图 1(c)~1(e)可以看出,阴极室和阳极室中均出现甲酸、乙酸、丁二酸和反丁烯二酸。在阳极室内,前 60 min 丁二酸浓度增大速度较快,降解至 60 min 时其浓度达到 18.0 mg·L⁻¹。这是因为 4-氯酚在降解过程中先被降解为大分子有机酸,再被降解为小分子有机酸,都需要氧化作用的降解,导致小分子有机酸的生成速率大于降解速率。随着反应的进行(后 60 min),大分子有机酸被不断降解使得小分子有机酸的生成速率小于降解速率。在阴极室内,甲酸、乙酸、丁二酸和反丁烯二酸的浓度都保持在一个稳定的范围内,这是由于在通入 H₂ 的条件下(前 60 min)主要发生还原反应,而氧化作用较

弱导致小分子有机酸的浓度变化不明显;在通入空气的条件下(后 60 min),大分子有机酸在 HO·和 O₂²⁻的强氧化作用下转化为小分子有机酸,并进一步转化为 CO₂ 和 H₂O^[31]。

两电极体系降解 4-氯酚过程中中间产物的浓度随反应时间变化结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,两电极体系降解过程中产生的中间产物及其降解趋势与三电极体系(图 1)的相同。降解至 120 min 时,阳极室和阴极室的 4-氯酚转化率分别为 90.9% 和 91.0%。

2.1.2 中间产物毒性值的测定

为分析 4-氯酚及其降解中间产物的毒性大小,分别测定了 4-氯酚、甲酸、乙酸、丁二酸、反丁烯二酸的毒性值(苯酚、对苯二酚、苯醌的 EC₅₀ 参见文献[30]),实验结果如表 1 所示,根据线性方程得到 4-氯酚及其中间产物的 EC₅₀ 值。

表 1 4-氯酚及其中间产物的线性方程和毒性值

Table 1 Linear equation and toxicity of 4-chlorophenol and the intermediates

化合物	线性回归方程	R ²	EC ₅₀ /mg·L ⁻¹	文献
4-氯酚	$y = -78.88x + 81.13$	0.938 3	0.39	本研究
甲酸	$y = -0.23x + 78.38$	0.962 4	123	本研究
乙酸	$y = -2.20x + 98.49$	0.964 0	22 000	本研究
丁二酸	$y = -0.10x + 83.15$	0.980 5	331	本研究
反丁烯二酸	$y = -22.16x + 90.75$	0.960 0	1 800	本研究
苯醌	—	—	0.01	[30]
对苯二酚	—	—	0.50	[30]
苯酚	—	—	2.67	[30]

由表 1 可知,4-氯酚及其中间产物对 T₃ 杆菌的相对发光度与浓度有较好的线性关系。大分子有机物毒性的大小为苯醌 > 4-氯酚 > 对苯二酚 > 苯酚,这是由于芳香烃类有机物的毒性大小与取代基的类型和位置有关,其中相应取代基毒性贡献顺序为:—Cl > —OH^[32]。对于两个取代基的化合物,其毒性比相应单取代基化合物的毒性大,且对位取代基比其它位置的取代基毒性大^[33,34]。所以中间产物中苯醌的毒性最大,小分子酸的毒性比芳香类大分子有机物的毒性小。

2.1.3 理论毒性值的计算

两电极体系和三电极体系下阴极室和阳极室 f_{mix} 随时间变化的曲线如图 3 所示。

由图 3(a)可以看出阴极室内毒性大体呈减小的趋势,由于 4-氯酚在 Pd-Fe/石墨烯催化阴极还原作用下脱氯生成苯酚,继而苯酚在阴极室生成 HO·和 O₂²⁻的强氧化性作用下被氧化降解,因此阴极室内产生的中间产物主要为毒性较小的苯酚和小分子

酸,而毒性较大的对苯二酚和苯醌在阴极室没有发生积累^[10]。降解至 120 min 时,三电极体系下两个阴极室 f_{mix} 均为 0.6 L·mg⁻¹,两电极体系下阴极室 f_{mix} 为 0.7 L·mg⁻¹。

由图 3(b)可以看出阳极室内毒性先增大后减小。反应 40 min 时阳极室内废水毒性达到最大值,三电极体系下 f_{mix} 值为 24.2 L·mg⁻¹,两电极体系下 f_{mix} 值为 24.7 L·mg⁻¹,这是由于在降解的过程中阳极室产生毒性比 4-氯酚更大的中间产物苯醌,而随着降解的进行,苯醌开环生成有机酸,然后生成 CO₂ 和 H₂O,导致毒性逐渐减小。降解至 120 min 时,三电极体系下阳极室 f_{mix} 为 1.7 L·mg⁻¹,两电极体系下阳极室 f_{mix} 为 2.0 L·mg⁻¹。在整个电解过程中,两电极体系的阳极室和阴极室的 f_{mix} 均比三电极体系的大,说明两电极体系内的毒性比三电极体系的大,由此提出三电极体系优于两电极体系。

2.2 国标法测定实际毒性

三电极体系模拟废水实际降解 4-氯酚过程中

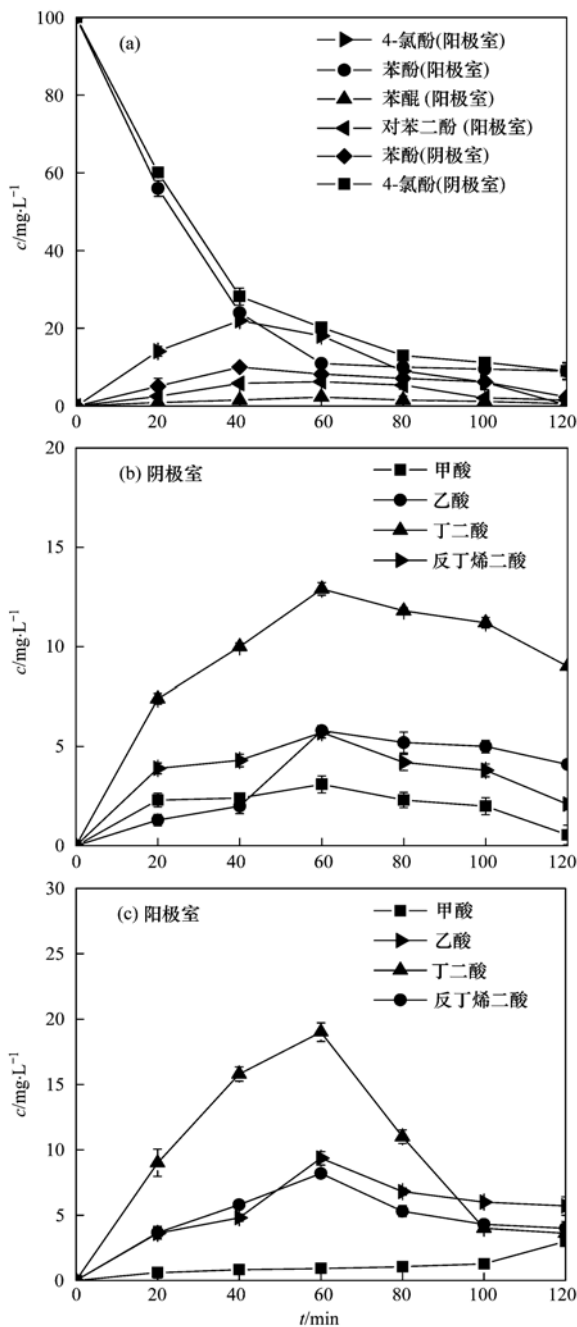


图 2 两电极体系降解 4-氯酚中间产物的浓度随反应时间变化
Fig. 2 Variation of intermediates concentration of 4-chlorophenol in the two-electrode system with reaction time

阳极室的实际毒性测定结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出阳极室内实际毒性先增加后降低. 反应至 40 min 时, 阳极室内 EC_{50} 值从 5.7% 降低至 3.5%, 但反应从 40 ~ 120 min, EC_{50} 值从 3.5% 升高至 67.8%, 水样的最终毒性低于初始毒性. 这是由于在降解过程中阳极室产生了比 4-氯酚毒性更大的苯醌导致废水的毒性升高, 随着苯醌等中间产物逐渐被降解为小分子酸, 废水毒性降低.

三电极体系模拟废水实际降解 4-氯酚过程中阴极室的实际毒性测定结果如表 3 所示.

表 2 三电极体系降解过程中阳极室的实际毒性

时间/min	线性回归方程	R^2	$EC_{50}/\%$
20	$y = -0.26x + 51.48$	0.8847	5.7
40	$y = -0.26x + 50.90$	0.9513	3.5
60	$y = -0.25x + 51.02$	0.9452	4.0
80	$y = -0.26x + 51.13$	0.8812	4.4
100	$y = -0.27x + 51.72$	0.9121	6.3
120	$y = -0.58x + 89.35$	0.9836	67.8

由表 3 可以看出阴极室降解过程中毒性大体呈下降的趋势. 前 40 min 时阴极室 1 的 EC_{50} 值由 39.4% 升高至 84.1%, 阴极室 2 的 EC_{50} 值从 49.8% 升高至 69.0%. 反应 60 min 后, 两个阴极室的 EC_{50} 均大于 100.0%. 这是因为阴极产生的主要中间产物的毒性都比 4-氯酚小, 不会导致毒性增大.

模拟废水实际降解过程中, 两电极体系阴阳极室的实际毒性测定结果如表 4 所示.

由表 4 可以看出, 两电极体系下阳极室内实际毒性同样是先增加后降低. 反应由 20 ~ 40 min 时, 阳极室 EC_{50} 值从 5.5% 降低至 3.3%, 毒性增加. 再随着反应的进行, 阳极室 EC_{50} 值从 3.3% 升高至 67.4%, 毒性逐渐降低. 阴极室内实际毒性大体呈下降的趋势. 降解至 20 min 和 40 min 时, 阴极室的 EC_{50} 值分别为 32.7% 和 71.0%, 反应 60 min 后, EC_{50} 值一直大于 100.0%.

表 3 三电极体系降解过程中阴极室的实际毒性

Table 3 Actual toxicity of cathode compartment in the degradation process of the three-electrode system

时间/min	阴极室 1			阴极室 2		
	线性回归方程	R^2	$EC_{50}/\%$	线性回归方程	R^2	$EC_{50}/\%$
20	$y = -0.35x + 63.78$	0.8193	39.4	$y = -0.43x + 71.40$	0.9101	49.8
40	$y = -0.55x + 96.24$	0.9852	84.1	$y = -0.58x + 90.31$	0.9866	69.0
60	—	—	> 100.0	—	—	> 100.0
80	—	—	> 100.0	—	—	> 100.0
100	—	—	> 100.0	—	—	> 100.0
120	—	—	> 100.0	—	—	> 100.0

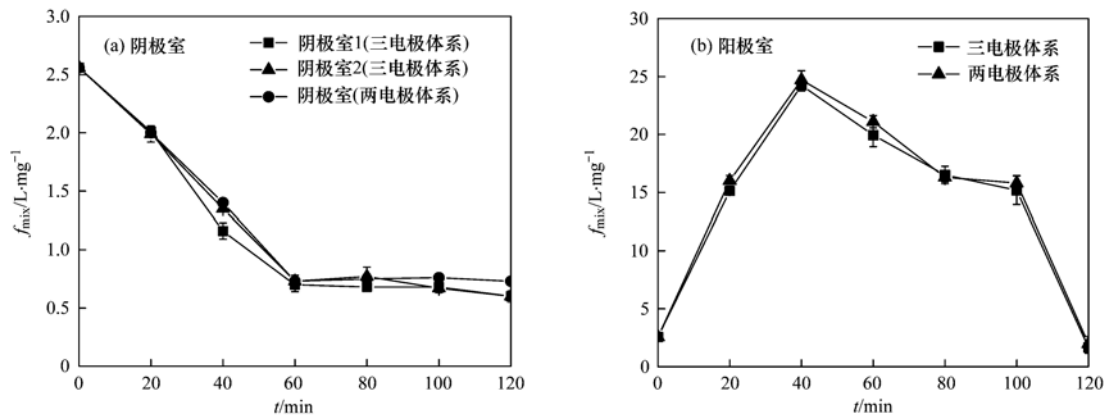
图3 降解过程中 f_{mix} 随反应时间变化曲线

Fig. 3 Variation of toxicity of 4-chlorophenol degradation during the degradation process

表4 两电极体系降解过程中阳极室和阴极室的实际毒性

Table 4 Actual toxicity of anode and cathode compartment in the degradation process of the two-electrode system

时间/min	阳极室			阴极室		
	线性回归方程	R^2	$EC_{50}/\%$	线性回归方程	R^2	$EC_{50}/\%$
20	$y = -0.25x + 51.38$	0.927 9	5.5	$y = -0.34x + 62.66$	0.841 0	32.7
40	$y = -0.26x + 50.84$	0.897 8	3.3	$y = -0.42x + 71.36$	0.905 4	71.0
60	$y = -0.26x + 50.97$	0.913 8	3.7	—	—	>100.0
80	$y = -0.25x + 51.09$	0.923 5	4.4	—	—	>100.0
100	$y = -0.24x + 51.30$	0.968 6	5.1	—	—	>100.0
120	$y = -0.58x + 89.11$	0.987 1	67.4	—	—	>100.0

2.3 2种毒性测定方法对比

根据 SPSS Statistics 17.0 软件分别对两种体系理论毒性值和实际毒性值进行相关性分析,结果表明:两种体系在 $P = 0.01$ 水平下,理论毒性值和实际毒性值相关性系数均为 1,显著相关.说明本研究对理论毒性和实际毒性的测定结果真实可靠,两种毒性的测定方法均具有可行性.同时也表明,电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的中间产物已基本检测出,且降解途径的分析过程是合理的.因此,在电化学还原-氧化工艺降解氯酚类有机废水的过程中进行毒性测定及分析,对优化反应工艺、筛选反应装置具有重要的意义.

3 结论

(1)通过对电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性分析得到,阳极室和阴极室的理论毒性、实际毒性变化趋势相似.阳极室的理论毒性和实际毒性均先升高后降低,因为阳极室产生的中间产物含有高毒性的苯醌.阴极室的理论毒性和实际毒性均大体呈下降趋势,由于阴极室降解过程中主要产生毒性较小的苯酚和有机酸,不会导致毒性增加.

(2)反应 120 min 时,三电极体系阳极室的实

际毒性 EC_{50} 值为 67.4%,两电极体系阳极室的实际毒性 EC_{50} 值为 67.8%.三电极体系阳极室的理论毒性 f_{mix} 值为 $1.7 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$,阴极室 1 和阴极室 2 均为 $0.6 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$.两电极体系阳极室和阴极室的理论毒性 f_{mix} 值为 $2.0 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ 和 $0.7 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$.通过对比可以看出,反应结束后三电极体系降解废水的毒性比两电极体系小.并且三电极体系下 4-氯酚的降解率达到 95.0% 左右,高于两电极体系 (91.0% 左右),因此三电极体系优于两电极体系.

(3)根据相关性分析得到实际毒性接近于理论计算毒性值,说明理论毒性和实际毒性的测定结果真实可靠,两种毒性的测定方法均具有可行性.

参考文献:

- [1] Contreras S, Rodríguez M, Al Momani F, et al. Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol[J]. Water Research, 2003, 37(13): 3164-3171.
- [2] 何艳,徐颖华,马淳安.氯代有机污染物的电化学还原脱氯降解技术研究进展[J].广州化工,2011,39(9):27-30.
- [3] Shi J J, Zhu J J. Sonoelectrochemical fabrication of Pd-graphene nanocomposite and its application in the determination of chlorophenols[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(17): 6008-6013.
- [4] Cañizares P, Sáez C, Lobato J, et al. Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond

- anodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, **49**(26): 4641-4650.
- [5] Xu L J, Wang J L. Fenton-like degradation of 2, 4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **123-124**: 117-126.
- [6] Palanisamy B, Babu C M, Sundaravel B, *et al.* Sol-gel synthesis of mesoporous mixed Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst: Application for degradation of 4-chlorophenol [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **252-253**: 233-242.
- [7] Wang J F, Tsuzuki T, Tang B, *et al.* Reduced graphene oxide/ZnO composite: reusable adsorbent for pollutant management [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, **4**(6): 3084-3090.
- [8] 刘福兴, 李义久. 电化学催化氧化降解有机物的机理及研究进展[J]. *四川环境*, 2005, **24**(1): 52-56.
- [9] Sangeetha V, Sivakumar V, Sudha A, *et al.* Electrochemical degradation of sago wastewater using Ti/PbO₂ electrode: optimisation using response surface methodology [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2015, **10**(2): 1506-1516.
- [10] 王爱民, 曲久辉, 葛建团. 电化学法去除有机污染物机理研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2002, **3**(10): 10-13, 18.
- [11] Pandey P A, Bell G R, Rourke J P, *et al.* Physical vapor deposition of metal nanoparticles on chemically modified graphene: observations on metal-graphene interactions [J]. *Small*, 2011, **7**(22): 3202-3210.
- [12] Christoforidis K C, Louloudi M, Deligiannakis Y. Complete dechlorination of pentachlorophenol by a heterogeneous SiO₂-Fe-porphyrin catalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **95**(3-4): 297-302.
- [13] Shekhar S C, Murthy J K, Rao P K, *et al.* Studies on the modifications of Pd/Al₂O₃ and Pd/C systems to design highly active catalysts for hydrodechlorination of CFC-12 to HFC-32 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, **271**(1-2): 95-101.
- [14] 刘少蕾. Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极制备及多电极降解 4-氯酚的研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2015. 11-14
- [15] Deng H Y, Fan G Y, Wang C Y, *et al.* Aqueous phase catalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol over palladium deposited on reduced graphene oxide [J]. *Catalysis Communications*, 2014, **46**: 219-223.
- [16] Laurenti E, Ghibaudi E, Ardisson S, *et al.* Oxidation of 2, 4-dichlorophenol catalyzed by horseradish peroxidase: characterization of the reaction mechanism by UV-visible spectroscopy and mass spectrometry [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2003, **95**(2-3): 171-176.
- [17] Jin Z, Nackashi D, Lu W, *et al.* Decoration, migration, and aggregation of palladium nanoparticles on graphene sheets [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(20): 5695-5699.
- [18] Chen G, Wang Z Y, Xia D G. Electrochemically reductive dechlorination of micro amounts of 2, 4, 6-trichlorophenol in aqueous medium on molybdenum oxide containing supported palladium [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, **50**(4): 933-937.
- [19] Chen X M, Wu G H, Chen J M, *et al.* Synthesis of "clean" and well-dispersive Pd nanoparticles with excellent electrocatalytic property on graphene oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(11): 3693-3695.
- [20] 吴为中, 冯叶成, 王建龙. 不动杆菌(*Acinetobacter* sp.)降解 4-氯酚的特性及机制研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(11): 3185-3188.
- [21] Zanta C L P S, Michaud P A, Comminellis C, *et al.* Electrochemical oxidation of *p*-chlorophenol on SnO₂-Sb₂O₅ based anodes for wastewater treatment [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, **33**(12): 1211-1215.
- [22] 黄灿克. 发光细菌毒性法在水质评估与预警中的应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014. 4-9
- [23] Mekki A, Dhoubi A, Feki F, *et al.* Assessment of toxicity of the untreated and treated olive mill wastewaters and soil irrigated by using microbiotests [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, **69**(3): 488-495.
- [24] 李红敬, 王雅平, 王婷婷. 铜、锌离子对汤匙华哲水蚤的急性毒性和联合毒性效应[J]. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, 2014, **27**(1): 65-67.
- [25] Kratasyuk V A, Esimbekova E N, Gladyshev M I, *et al.* The use of bioluminescent biotests for study of natural and laboratory aquatic ecosystems [J]. *Chemosphere*, 2001, **42**(8): 909-915.
- [26] Kuczynska A, Wolska L, Namiesnik J. Integrated approach for evaluation of pollution level of underground water in the vicinity of a municipal landfill [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2006, **15**(7): 692-696.
- [27] Liu S L, Wang H, Bian Z Y. Comparative study on electrochemical 4-chlorophenol degradation in different diaphragm systems with combined reduction and oxidation properties [J]. *Water Science and Technology*, 2015, **71**(1): 126-130.
- [28] Lanciotti E, Galli S, Limberti A, *et al.* Ecotoxicological evaluation of wastewater treatment plant effluent discharges: a case study in Prato (Tuscany, Italy) [J]. *Annali Di Igiene: Medicina Preventive E di Comunità*, 2004, **16**(4): 549-558.
- [29] 陈晓维. 明亮发光杆菌毒性试验在生活饮用水水质监测中的应用[J]. *环境科学导刊*, 2009, **28**(4): 91-93.
- [30] Wu Z C, Zhou M H. Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(13): 2698-2703.
- [31] Wang H, Yu X J, Sun D Z. Degradation mechanism of phenol in C/PTFE O₂-fed cathode by determining the product of oxygen electroreduction [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2005, **16**(8): 1129-1132.
- [32] 翟丽华. 部分取代苯化合物对发光菌的急性毒性研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2003. 27-29
- [33] 邢军. 苯、氯苯、苯酚、4-氯酚对斑马鱼、孔雀鱼、剑尾鱼的急性毒性[J]. *生态环境学报*, 2011, **20**(11): 1720-1724.
- [34] 吴淑杭. 发光细菌法快速检测农产品中主要污染物联合毒性技术研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2007. 5-20.

CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} in Chongqing Urban Areas	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO ₂ and δ ¹³ C(CO ₂) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caofeidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea natallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiahua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanoparticles Functionalized with Hydrated Aluminum Oxide	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppe	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources; Method Proposed and Case Demonstration	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

《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4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 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