

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第12期

Vol.33 No.12

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

特别策划:再生水灌溉利用生态风险研究专题

序 陈卫平(4069)
再生水灌溉利用的生态风险研究进展 陈卫平,张炜铃,潘能,焦文涛(4070)
绿地再生水灌溉土壤微生物量碳及酶活性效应研究 潘能,侯振安,陈卫平,焦文涛,彭驰,刘文(4081)
绿地再生水灌溉土壤盐度累积及风险分析 潘能,陈卫平,焦文涛,赵忠明,侯振安(4088)
再生水灌溉对土壤性质及重金属垂直分布的影响 赵忠明,陈卫平,焦文涛,王美娥(4094)
模型模拟再生水灌溉对土壤水盐运动的影响 吕斯丹,陈卫平,王美娥(4100)
模型模拟土壤性质和植被种类对再生水灌溉水盐运移的影响 吕斯丹,陈卫平,王美娥(4108)
再生水灌溉农田土壤镉累积规律模拟研究 赵忠明,陈卫平,焦文涛,王美娥(4115)
再生水灌溉土壤人工合成麝香累积模型模拟 王美娥,陈卫平,焦文涛(4121)
城市绿化草坪再生水灌溉对地下水水质影响研究 王巧环,陈卫平,王效科,任玉芬,张烨(4127)
北京市再生水的公众认知度评估 张炜铃,陈卫平,焦文涛(4133)

研究报告

北京地区臭氧时空分布特征的飞机探测研究 陈鹏飞,张蕾,权建农,高扬,黄梦宇(4141)
世博会期间上海市大气挥发性有机物排放强度及污染源研究 王红丽,陈长虹,黄海英,王倩,陈宜然,黄成,李莉,张钢锋,陈明华,楼晟荣,乔利平(4151)
贡嘎山本底站大气中 VOCs 的研究 张军科,王跃思,吴方堃,孙杰(4159)
区域大气环境风险源识别与危险性评估 张晓春,陈卫平,马春,詹水芬,焦文涛(4167)
稻草烟尘中正构烷烃和正构脂肪酸的碳同位素 刘刚,孙丽娜,李久海,徐慧(4173)
汽油轿车 NEDC 循环超细颗粒物排放特性 胡志远,李金,谭丕强,楼狄明(4181)
城市道路绿化带不同植物叶片附尘对大气污染的磁学响应 隆茜,周菊珍,孟颖,达良俊(4188)
闽江口养殖塘水-大气界面温室气体通量日进程特征 杨平,仝川,何清华,黄佳芳(4194)
模拟增温对冬小麦-大豆轮作农田土壤呼吸的影响 刘艳,陈书涛,胡正华,任景全,沈小帅(4205)
广西大石围天坑中多环芳烃的大气传输与分异 孔祥胜,祁士华,孙莺,黄保健(4212)
松花江流域冰封期水体中多环芳烃的污染特征研究 马万里,刘丽艳,齐虹,白杨,刘吉敏,陈忠林,李一凡(4220)
温州城市河流中多环芳烃的污染特征及其来源 周婕成,陈振楼,毕春娟,吕金刚,许世远,潘琪(4226)
温州城市河流河岸带土壤中 PAHs 的污染特征与来源 周婕成,毕春娟,陈振楼,王璐,许世远,潘琪(4237)
辽河水系沉积物中 PAHs 的分布特征及风险评估 武江越,刘征涛,周俊丽,高富(4244)
某炼油厂退役场地土壤与浅层地下水酚类污染特征研究 裴芳,罗泽娇,彭进进,祁士华(4251)
某大型焦化企业污染场地中多环芳烃空间分布的分异性特征 刘庚,郭观林,南锋,魏文侠,李发生,毕如田(4256)
太原市市灌区有机氯农药垂直分布特征及源解析 廖小平,张彩香,赵旭,向青清,李佳乐(4263)
上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃分布和生态风险评价 吕金刚,毕春娟,陈振楼,周婕成,韩景超(4270)
近 50 年来深圳湾红树林湿地 Hg、Cu 累积及其生态危害评价 李瑞利,柴民伟,邱国玉,贺蓓(4276)
北运河源头区沙河水库沉积物重金属污染特征研究 张伟,张洪,单保庆(4284)
太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征 秦延文,张雷,郑丙辉,曹伟(4291)
典型季风型温冰川消融期融水化学日变化特征 朱国锋,蒲焘,何元庆,王培震,孔建龙,张宁宁,辛惠娟(4300)
螺-草水质净化系统氮素环境归趋的实验研究 周露洪,谷孝鸿,曾庆飞,毛志刚,高华梅,孙明波(4307)
固定化果胶酶抑制铜绿微囊藻生长研究 沈清清,彭谦,赖泳红,纪开燕,韩秀林(4316)
采用膜污染指数评估天然有机物在低压超滤膜中的污染行为 肖萍,肖峰,赵锦辉,秦潼,王东升,冯金荣,许光(4322)
水体中甲基汞光化学降解特征研究 孙荣国,毛雯,马明,张成,王定勇(4329)
土霉素在乙酸水溶液中的臭氧氧化降解研究 李时银,李小荣,朱怡苹,朱江鹏,王国祥(4335)
酰胺咪唑光降解效能与机制及其影响因素研究 陈超,赵倩,封莉,张立秋(4340)
利用 FeS 去除水中硝基苯的试验研究 王夏琳,李睿华(4346)
地下污水管线泄漏原位自动监测模拟实验研究 郭磊,贾永刚,付腾飞,刘晓磊,赵战坤(4352)
表面活性剂改性沸石对水中酚类化合物吸附性能研究 谢杰,王哲,吴德意,李春杰(4361)
抗生素类制药废水厌氧消化产物急性毒性的检测 季军远,邢雅娟,郑平(4367)
废砖块作为人工湿地填料的除磷能力研究 王振,刘超翔,李鹏宇,董健,刘琳,朱葛夫(4373)
基于生物沸石复合滤料的间歇式脱氨水处理 庆承松,鲍韬,陈天虎,陈冬,谢晶晶(4380)
硝酸盐对厌氧生物膜和颗粒污泥的同时产甲烷反硝化性能影响研究 钟晨宇,叶杰旭,李若愚,陈胜,孙德智(4387)
水平电场作用下活性污泥的脱水研究 季雪元,王毅力,冯晶(4393)
多重环境因子对氟胺磺隆在土壤中降解的影响 宋宁慧,单正军,石利利,郭敏,许静,孔德洋(4400)
碱后处理对互花米草沼渣理化特性的影响研究 陈广银,郑正,常志州,王海芹,叶小梅(4406)
含砷废渣高温烧结过程砷的矿物相结构变化与环境释放行为 王兴润,农泽喜,王琪(4412)
国家大气污染物排放标准体系研究 江梅,张国宁,张明慧,邹兰,魏玉霞,任春(4417)
环境基准向环境标准转化的机制探讨 毕岑岑,王铁宇,吕永龙(4422)
对“有毒重金属”实施 2 种总量控制监管方式的利害分析 傅国伟(4428)
《环境科学》第 33 卷(2012 年)总目录 (4434)
《环境科学》征订启事(4099) 《环境科学》征稿简则(4166) 信息(4180, 4219, 4225, 4275) 专辑征稿通知(4172)

土霉素在乙酸水溶液中的臭氧氧化降解研究

李时银¹, 李小荣², 朱怡苹², 朱江鹏¹, 王国祥¹

(1. 南京师范大学地理科学学院, 南京 210046; 2. 南京师范大学化学与材料科学学院, 南京 210046)

摘要: 采用乙酸作为臭氧氧化降解土霉素(OTC)的介质, 考察了臭氧/OTC 初始投加量比、臭氧流量、自由基抑制剂叔丁醇(TBA)、金属离子等因素对 OTC 降解效果的影响. 结果表明, 臭氧在乙酸水溶液中有较好的稳定性和溶解度; OTC 在乙酸溶液中具有较高的去除率和反应降解速率; 随着 OTC/臭氧初始投加量比的增加, OTC 在乙酸中去除率明显减小; 适当的臭氧流量, 有利于 OTC 去除率的提高; 添加叔丁醇能够明显抑制 OTC 在乙酸体系中的氧化降解, 表明乙酸中同时存在直接臭氧氧化和间接臭氧氧化反应; 当反应体系中存在 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 时, OTC 的氧化降解明显受到抑制.

关键词: 乙酸; 有机溶剂; 土霉素; 臭氧氧化; 降解

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)12-4335-05

Degradation of Oxytetracycline with Ozonation in Acetic Acid Solvent

LI Shi-yin¹, LI Xiao-rong², ZHU Yi-ping², ZHU Jiang-peng¹, WANG Guo-xiang¹

(1. School of Geographical Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China; 2. School of Chemistry and Material Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

Abstract: Use acetic acid as the media of ozone degradation of oxytetracycline (OTC), and effects of the initial dosing ratio of ozone/OTC, ozone flow, free radical scavenger, metal ions on the removal rate of OTC were investigated respectively. The results showed that acetic acid had a high ozone stability and solubility. OTC had a high removal rate and degradation rate in acetic acid solution. With the increase of OTC dosage, the removal rate of OTC decreased in acetic acid. Removal rate of OTC was increased distinctly when ozone flow increased properly. It was also observed that free radical scavenger had a significantly negative effect on OTC ozonation degradation in acetic acid. Furthermore the main reactions of OTC ozone oxidation were direct oxidation and indirect oxidation in acetic acid. When Fe^{3+} and Co^{2+} were existent in acetic acid, the degradation of OTC was inhibited significantly.

Key words: acetic acid; organic solvent; oxytetracycline(OTC); ozonation; degradation

臭氧氧化作为一种实用、高效的高级氧化技术,具有氧化能力强、反应时间短、无二次污染、设备简单等优点,目前已在饮用水处理、废水深度处理等领域进行了广泛的研究和应用^[1-3],但在常规的水/O₃ 氧化体系中, O₃ 溶解度低、稳定性差、氧化选择性差,特别是针对低浓度难降解有毒有机物,臭氧利用率偏低、能耗高等问题,成为制约臭氧氧化法水处理技术大规模应用的瓶颈^[4]. 鉴于水体中许多有机污染物具有憎水性,在水中溶解度较低,虽然采用常规吸附剂对其进行吸附、富集处理,但这些有机污染物回收利用价值较低,易形成二次污染. 采用环境友好有机溶剂对吸附有机污染物饱和的常规吸附剂进行洗脱,并在有机溶剂中进行臭氧氧化,有机溶剂循环利用,该处理技术已成为近年来废水深度处理的研究热点之一.

随着抗生素的大量使用,抗生素由于低浓度、“假持久性”等特点,对水生生物和陆生生物构成潜在生态威胁^[5-7]. 因此,研究含低浓度抗生素废水高效处理技术,具有良好的应用前景. 目前国内外对含抗生素废水多采用 Fenton 试剂法^[8]、催化氧化

法^[9]、微生物法^[10]等技术,但基于抗生素在水体中浓度低,采用这些技术存在投资和成本高的问题,因此,需要寻找新型、高效的低浓度抗生素废水处理方法与技术. 基于抗生素在乙酸溶液中有较大的溶解度,且在 pH < 7 时,乙酸难以被臭氧氧化的特点^[11],而以乙酸作为臭氧氧化反应介质仅有零星报道^[12, 13]. 因此,本研究采用乙酸水溶液作为臭氧氧化反应介质,探索土霉素(oxytetracycline, OTC)在乙酸水溶液中臭氧氧化降解效果及其主要影响因素,以为低浓度抗生素废水治理提供理论和实践依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

乙酸(AR, 国药集团化学试剂有限公司)、甲醇(HPLC 级, TEDIA 公司)、OTC(南京博全科技有限

收稿日期: 2012-02-27; 修订日期: 2012-05-09

基金项目: 浅水湖泊重点实验室开放基金项目(408127); 江苏高等教育优势学科建设项目

作者简介: 李时银(1972~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制理论与技术, E-mail: lishiyin7@yahoo.com.cn

公司,纯度 >95%),其它试剂均为分析纯. WH-H-Y 型臭氧发生器(3 ~ 10 g·h⁻¹,南京沃环科技有限公司),以工业氧(99.5%)作为臭氧产生的气源; HPLC 色谱仪(LC-100P,上海伍丰仪器).

1.2 实验装置

实验工艺流程如图 1 所示,采用纯氧为气源生产臭氧气体,将预先配置好的一定浓度的 OTC 装进反应柱(底部采用 G3 玻璃砂芯布气),有效容积 1 L. 对反应液直接通臭氧曝气进行氧化反应. 整个反应过程中进行密闭遮光.

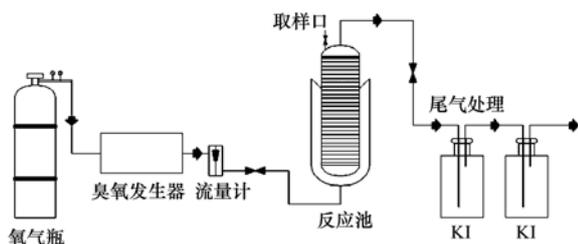


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Diagram of experimental apparatus

1.3 实验方法

产生的臭氧气体经流量计调节气速为 0.05 m³·h⁻¹后,通入底部有 G₃ 玻璃砂芯的玻璃反应器,与反应柱中含 OTC 的溶液进行气/液臭氧氧化反应. 反应过程中每隔一定时间取样,并立即向样品中加入 5 μL 0.025 mol·L⁻¹ 的 Na₂S₂O₃ 终止氧化反应,然后进行 HPLC 法测定.

1.4 分析方法

水中的 O₃ 浓度采用靛蓝法测定;色谱条件:流动相为乙腈:水(体积比) = 1:1(用甲酸溶液调节 pH 至 4.0),流速为 1.0 mL·min⁻¹,柱温为 30℃,紫外检测器,检测波长 355 nm.

2 结果与讨论

2.1 臭氧在乙酸水溶液中稳定性

在本实验中,在 20℃ 下,臭氧产生量为 4.81 mg·min⁻¹时,臭氧在乙酸中最大饱和浓度为 225 mg·L⁻¹,而在水中仅为 9.5 mg·L⁻¹,臭氧在乙酸中的溶解度约是水中溶解度的 24 倍,表明臭氧在乙酸中有较高的溶解度. 当臭氧产生量为 4.81 mg·min⁻¹时,对 10% 乙酸溶液进行饱和曝气 30 min 后,测定臭氧在乙酸溶液中的稳定性,如图 2 所示,经 30 min 静置后,此时臭氧在乙酸溶液中的浓度降至初始浓度的 26.97%,而在水中,臭氧浓度降至初始浓度的 5.65%;在水、乙酸水溶液中,臭氧分解

符合一级反应动力学模型^[14],其分解反应动力学常数分别为 0.044 1 min⁻¹和 0.091 9 min⁻¹,结果表明与水作为介质相比,臭氧在乙酸水溶液中具有较高的稳定性.

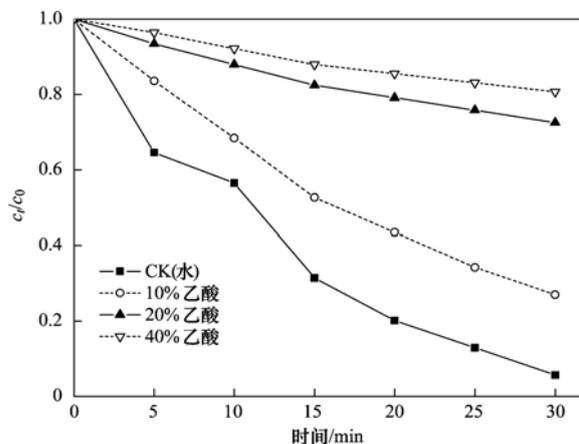


图 2 臭氧在水和乙酸水溶液中稳定性的比较

Fig. 2 Comparison of ozone stability in water and acetic acid aqueous solution

2.2 乙酸浓度对 OTC 臭氧氧化降解效果的影响

由图 3 可知,在 OTC 初始浓度为 200 mg·L⁻¹、臭氧流量 0.05 m³·h⁻¹、臭氧产生量为 4.81 mg·min⁻¹条件下,OTC 在乙酸溶液中的降解效果明显优于水中 OTC 的降解,这是由于乙酸的存在,降低了臭氧的分解速率,同时,臭氧在乙酸溶液中具有较大的溶解度,因此,乙酸中 OTC 去除率较高,低浓度乙酸溶液中(10% 和 20%) OTC 臭氧氧化降解效果略优于 30% 和 40% 乙酸溶液中的降解效果,这可能是由于臭氧在酸性介质中同时存在直接和间接臭氧氧化反应^[15],乙酸浓度增加的同时,也增加了臭

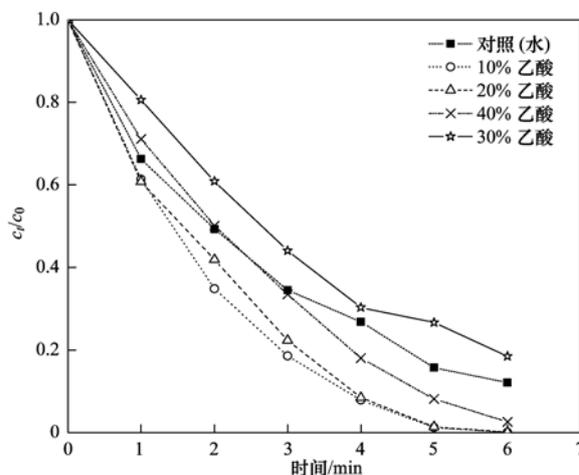


图 3 乙酸浓度对 OTC 臭氧氧化降解的影响

Fig. 3 Effects of concentration of acetic acid on the OTC ozonation degradation

氧的稳定性,降低了间接臭氧氧化反应速率,进而导致总反应速率降低。

2.3 OTC 与臭氧初始摩尔比对乙酸溶液中 OTC 臭氧氧化降解的影响

在 10% 乙酸水溶液,臭氧流量 $0.05 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、臭氧产生量为 $4.81 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$,改变 OTC 与臭氧初始摩尔比,考察其对 OTC 降解效果的影响,结果如图 4 所示,在 10% 乙酸水溶液中,当 OTC 与 O_3 初始摩尔比为 1.07:1、1.61:1 和 2.14:1 时,随着 OTC 与臭氧初始摩尔比增大,OTC 在乙酸溶液中的去除率逐渐降低,这是因为随着 OTC 与臭氧初始摩尔比增加,需要消耗更多的臭氧^[16,17],同时,OTC 氧化中间产物浓度也相应增加,需进一步消耗臭氧^[18,19]。

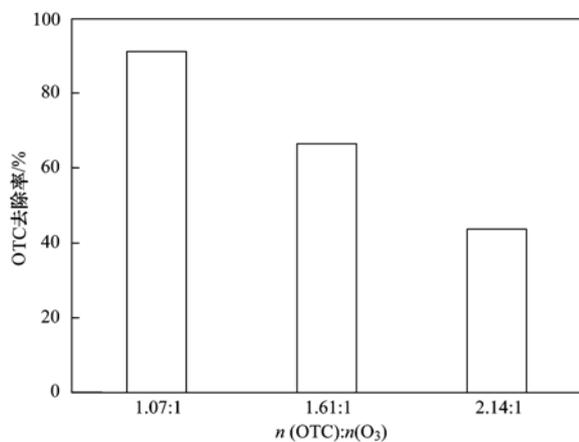


图 4 OTC 与 O_3 初始摩尔比对其降解的影响

Fig. 4 Effects of initial molar ratio of OTC and O_3 on the OTC degradation in acetic acid

2.4 臭氧流量对乙酸溶液中 OTC 臭氧氧化降解的影响

在乙酸浓度 10%、OTC 初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,考察臭氧流量分别为 0.04 、 0.05 、 $0.08 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (相应的臭氧产生量分别为 4.13 、 4.81 、 $5.99 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$) 时,对 OTC 降解的影响。由图 5 可知,随着臭氧流量增加,臭氧浓度增大,OTC 去除率明显增加,但继续增加臭氧氧化时间,对 OTC 去除率增加不明显,结果表明,乙酸水溶液中 OTC 臭氧氧化降解受气液界面传质速度控制,实际应用中需考虑适当的臭氧浓度和臭氧流量。

2.5 自由基抑制剂对乙酸溶液中 OTC 臭氧氧化降解的影响

在 OTC 初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、臭氧流量 $0.05 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、臭氧产生量为 $4.81 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下,考察了自由基抑制剂叔丁醇 (TBA) 对乙酸溶液

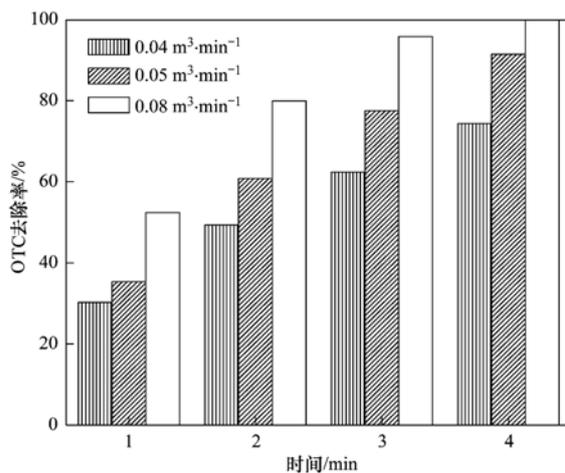


图 5 臭氧流量对 OTC 降解的影响

Fig. 5 Effects of O_3 gas flow on the OTC degradation in acetic acid

中臭氧氧化降解 OTC 的影响。由图 6 可知,与水作为溶剂的反应体系相比,乙酸溶液中的 OTC 臭氧氧化降解速度明显增加;TBA 明显抑制了水和乙酸溶液中 OTC 的臭氧氧化降解,但对乙酸水溶液中 OTC 臭氧降解抑制程度较小。这是由于 TBA 与 $\text{HO} \cdot$ 亲和力很强 [$k_{\text{tert-butanol}} = 5 \times 10^8 \text{ mol} \cdot (\text{dm}^3 \cdot \text{s})^{-1}$],能够明显抑制 $\text{HO} \cdot$ 的产生,也同时抑制了间接臭氧氧化反应^[20]。结果表明以水作为溶剂的臭氧反应体系中,OTC 氧化降解反应以间接臭氧氧化反应为主^[21],而在乙酸溶液中,OTC 氧化降解反应同时存在直接臭氧氧化反应和间接臭氧氧化反应。

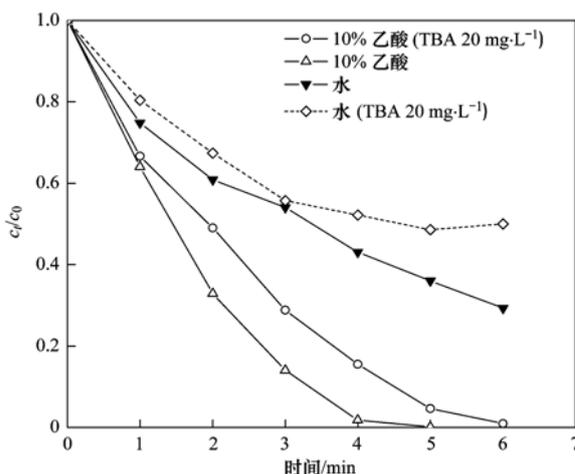


图 6 自由基抑制剂对 OTC 在水中和乙酸中降解的影响

Fig. 6 Effects of free radical scavenger on OTC degradation in acetic acid and aqueous phases

2.6 金属离子对乙酸溶液体系中 OTC 臭氧氧化降解的影响

前人研究认为,常规不可变价金属对臭氧氧化反应几乎不起催化作用,而当体系中存在可变价金

属时体系的臭氧氧化反应速率才能发生明显变化^[13],乙酸溶液的实际应用中也会带来各种金属,因此,为考察乙酸水溶液作为臭氧氧化反应介质的特性,选择铁和钴作为2种典型的可变价金属,探索可变金属对乙酸溶液体系中OTC臭氧氧化降解的影响.在OTC初始浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、臭氧流量 $0.05\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 、臭氧产生量为 $4.81\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,向反应体系中投加 Fe^{2+} 和 Co^{2+} ,考察金属离子对乙酸溶液中OTC臭氧氧化降解的影响.由图7可知,与不加金属离子反应体系相比,金属离子明显降低乙酸溶液体系中OTC臭氧氧化降解速率,表明当反应体系中存在 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 等金属离子时,四环素很容易与二价/三价金属离子形成稳定的络合物^[22,23],直接影响OTC臭氧氧化反应,从而导致OTC降解速度下降;同时金属离子类型、络合物的配比均不同程度影响OTC臭氧氧化降解.这一实验结果与水溶剂反应体系中金属离子促进臭氧氧化反应相反^[24],也从而间接证明:在乙酸溶液反应体系中臭氧氧化反应机制与常规水系中臭氧氧化反应机制不同.

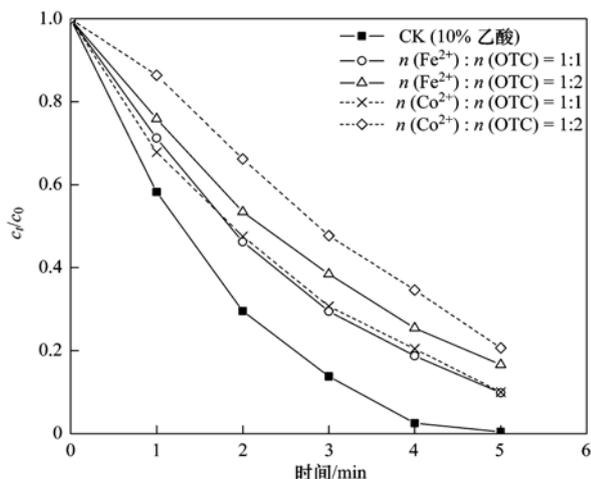


图7 金属离子对OTC在10%乙酸中降解的影响

Fig. 7 Effects of metal ions on OTC degradation in acetic acid

3 结论

(1)臭氧在10%乙酸溶液中最大饱和浓度为 $225\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($t=20^\circ\text{C}$),臭氧在水中和10%乙酸溶液中分解的一级反应动力学常数分别为 0.044 min^{-1} 和 0.0919 min^{-1} ,比在水中分解约慢50%,表明臭氧在乙酸中有较高的溶解度和稳定性.

(2)OTC在乙酸溶液中的降解效果明显优于水中,10%乙酸中OTC臭氧降解效果优于20%、30%和40%乙酸中的降解效果,表明乙酸水溶液可作为

良好的OTC臭氧氧化反应介质.

(3)随着臭氧与OTC初始投加量之比减少,OTC在乙酸溶液中的去除率逐渐降低.

(4)与水反应体系相比,自由基抑制剂对乙酸溶液中臭氧氧化降解OTC的影响较小,表明在乙酸溶液中OTC与臭氧之间同时存在直接臭氧氧化和间接臭氧氧化反应.

(5) Fe^{2+} 和 Co^{2+} 金属离子对乙酸溶液中OTC臭氧氧化降解产生抑制作用,表明在乙酸溶液反应体系中臭氧氧化反应机制与常规水系中臭氧氧化反应机制不同.

参考文献:

- [1] Sarayu K, Swaminathan K, Sandhya S. Assessment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and in mixture in aqueous solution by ozonation [J]. *Dyes and Pigments*, 2007, **75**(2): 362-368.
- [2] Broséus R, Vincent S, Aboufadel K, et al. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment [J]. *Water Research*, 2009, **43**(18): 4707-4717.
- [3] Ried A, Mielcke J, Wieland A. The potential use of ozone in municipal wastewater [J]. *Ozone Science & Engineering*, 2009, **31**(6): 415-421.
- [4] Huber M M, Göbel A, Joss A, et al. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(11): 4290-4299.
- [5] Feitosa-Felizzola J, Chiron S. Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France) [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, **364**(1-2): 50-57.
- [6] Minh T B, Leung H W, Loi I H, et al. Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, **58**(7): 1052-1062.
- [7] Mompelat S, Le Bot B, Thomas O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water [J]. *Environment International*, 2009, **35**(5): 803-814.
- [8] Elmolla E S, Chaudhuri M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**(2-3): 666-672.
- [9] Elmolla E S, Chaudhuri M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **173**(1-3): 445-449.
- [10] Yang S F, Lin C F, Wu C J, et al. Fate of sulfonamide antibiotics in contact with activated sludge-sorption and biodegradation [J]. *Water Research*, 2012, **46**(4): 1301-

- 1308.
- [11] Avramescu S M, Bradu C, Udrea I, *et al.* Degradation of oxalic acid from aqueous solutions by ozonation in presence of Ni/Al₂O₃ catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2008, **9**(14): 2386-2391.
- [12] Freshour A R, Mawhinney S, Bhattacharyya D. Two-phase ozonation of hazardous organics in single and multicomponent systems[J]. *Water Research*, 1996, **30**(9): 1949-1958.
- [13] Kiyokazu O, Tsung-Yueh T, Yoichi N, *et al.* Effect of metal ions on decomposition of chlorinated organic substances by ozonation in acetic acid[J]. *Chemosphere*, 2005, **58**(4): 523-527.
- [14] Okawa K, Nakano Y, Nishijima W, *et al.* Effect of humic substances on the decomposition of 2, 4-dichlorophenol by ozone after extraction from water into acetic acid through activated carbon[J]. *Chemosphere*, 2004, **57**(9): 1231-1235.
- [15] Arslan-Alaton I, Dogruel S. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, **112**(1-2): 105-113.
- [16] Qiang Z M, Adams C. Potentiometric determination of acid dissociation constants (pK_a) for human and veterinary antibiotics [J]. *Water Research*, 2004, **38**(12): 2874-2890.
- [17] Goi A, Veressina Y, Trapido M. Combination of Ozonation and the Fenton processes for landfill Leachate treatment; evaluation of treatment efficiency[J]. *Ozone Science & Engineering*, 2009, **31**(1): 28-36.
- [18] Mahmoodi N M, Arami M. Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium(IV) oxide nanoparticles[J]. *Journal Photochemistry and Photobiology A*, 2006, **182**(1): 60-66.
- [19] Mahmoodi N M, Arami M, Limaee N Y, *et al.* Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide[J]. *Colloid and Surfaces A*, 2006, **290**(1-3): 125-131.
- [20] Von Gunten U. Ozonation of drinking water; Part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. *Water Research*, 2003, **37**(7): 1443-1467.
- [21] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions [J]. *Environmental Science and Technology*, 1985, **19**(12): 1206-1213.
- [22] Blackwood R K, Hlavka J J, Boothe J H. *The Tetracyclines* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1985. 59.
- [23] Albert A, Rees C W. Avidity of the tetracyclines for the cations of metals[J]. *Nature*, 1956, **177**(4505): 433-434.
- [24] Cortés S, Sarasa J, Ormad P, *et al.* Comparative efficiency of the systems O₃/high pH and O₃/catalyst for the oxidation of chlorobenzenes in water [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2000, **22**(4): 415-426.

CONTENTS

Preface	CHEN Wei-ping (4069)
Ecological Risks of Reclaimed Water Irrigation: A Review	CHEN Wei-ping, ZHANG Wei-ling, PAN Neng, <i>et al.</i> (4070)
Study on Soil Enzyme Activities and Microbial Biomass Carbon in Greenland Irrigated with Reclaimed Water	PAN Neng, HOU Zhen-an, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4081)
Soil Salinity in Greenland Irrigated with Reclaimed Water and Risk Assessment	PAN Neng, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4088)
Effect of Reclaimed Water Irrigation on Soil Properties and Vertical Distribution of Heavy Metal	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4094)
Simulation of Effect of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Water-Salt Movement by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4100)
Simulation of Effects of Soil Properties and Plants on Soil Water-salt Movement with Reclaimed Water Irrigation by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4108)
Modeling the Cd Accumulation in Agricultural Soil Irrigated with Reclaimed Water	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4115)
Model Simulation of the Transportation, Transformation and Accumulation of Synthetic Musk in Soils Input Through Recycle Water Irrigation	WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4121)
Impacts of Reclaimed Water Irrigation of Urban Lawn on Groundwater Quality	WANG Qiao-huan, CHEN Wei-ping, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (4127)
Public Awareness Assessment of Water Reuse in Beijing	ZHANG Wei-ling, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4133)
Temporal and Spatial Distribution of Ozone Concentration by Aircraft Sounding over Beijing	CHEN Peng-fei, ZHANG Qiang, QUAN Jian-nong, <i>et al.</i> (4141)
Emission Strength and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Shanghai During 2010 EXPO	WANG Hong-li, CHEN Chang-hong, HUANG Hai-ying, <i>et al.</i> (4151)
Study on Atmospheric VOCs in Gongga Mountain Base Station	ZHANG Jun-ke, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (4159)
Regional Atmospheric Environment Risk Source Identification and Assessment	ZHANG Xiao-chun, CHEN Wei-ping, MA Chun, <i>et al.</i> (4167)
Carbon Isotopic Compositions of <i>n</i> -Alkanes and <i>n</i> -Alkanoic Acids in the Smoke from Combustion of Rice Straw	LIU Gang, SUN Li-na, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (4173)
Research on NEDC Ultrafine Particle Emission Characters of a Port Fuel Injection Gasoline Car	HU Zhi-yuan, LI Jin, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (4181)
Magnetic Response of Street Tree Leaves to Particulate Pollution in Shanghai	LONG Qian, ZHOU Ju-zhen, MENG Jie, <i>et al.</i> (4188)
Diurnal Variations of Greenhouse Gas Fluxes at the Water-Air Interface of Aquaculture Ponds in the Min River Estuary	YANG Ping, TONG Chuan, HE Qing-hua, <i>et al.</i> (4194)
Effects of Simulated Warming on Soil Respiration in a Cropland Under Winter Wheat-Soybean Rotation	LIU Yan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (4205)
Transport and Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air from Dashiwei Karst Sinkholes in Guangxi, China	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, SUN Qian, <i>et al.</i> (4212)
Pollution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water of Songhua River Basin During the Icebound Season	MA Wan-li, LIU Li-yan, QI Hong, <i>et al.</i> (4220)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (4226)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Riparian Soils Along Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4237)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Partial Surface Sediments of Liaohe River	WU Jiang-yue, LIU Zheng-tao, ZHOU Jun-li, <i>et al.</i> (4244)
Phenols Pollutants in Soil and Shallow Groundwater of a Retired Refinery Site	PEI Fang, LUO Ze-jiao, PENG Jin-jin, <i>et al.</i> (4251)
Heterogeneous Characteristic of PAHs' Spatial Distribution in a Large Coking Site of China	LIU Geng, GUO Guan-lin, NAN Feng, <i>et al.</i> (4256)
Vertical Distribution and Source Analysis of Organochlorine Pesticides in Sewage Irrigation Area, Taiyuan City	LIAO Xiao-ping, ZHANG Cai-xiang, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (4263)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soil of the Chongming Island in Shanghai	LÜ Jin-gang, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4270)
Mercury and Copper Accumulation During Last Fifty Years and Their Potential Ecological Risk Assessment in Sediment of Mangrove Wetland of Shenzhen, China	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (4276)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in the Sediments from Shahe Reservoir, the Upper Reach of the North Canal River	ZHANG Wei, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing (4284)
Speciation and Pollution Characteristics of Heavy Metals in the Sediment of Taihu Lake	QIN Yan-wen, ZHANG Lei, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (4291)
Chemical Composition and Daily Variation of Melt Water During Ablation Season in Monsoonal Temperate Glacier Region; A Case Study of Baishui Glacier No. 1	ZHU Guo-feng, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (4300)
Experimental Study on the Environmental Fate of Nitrogen in Snail-Macrophyte Ecosystem for Water Purification	ZHOU Lu-hong, GU Xiao-hong, ZENG Qing-fei, <i>et al.</i> (4307)
Growth Inhibition Effect of Immobilized Pectinase on <i>Microcystis aeruginosa</i>	SHEN Qing-qing, PENG Qian, LAI Yong-hong, <i>et al.</i> (4316)
A Novel Approach of Using Fouling Index to Evaluate NOM Fouling Behavior During Low Pressure Ultrafiltration Process	XIAO Ping, XIAO Feng, ZHAO Jing-hui, <i>et al.</i> (4322)
Characteristics of Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	SUN Rong-guo, MAO Wen, MA Ming, <i>et al.</i> (4329)
Degradation of Oxytetracycline with Ozonation in Acetic Acid Solvent	LI Shi-yin, LI Xiao-rong, ZHU Yi-ping, <i>et al.</i> (4335)
Photodegradation Performance and Mechanisms of Carbamazepine and Its Impact Factors	CHEN Chao, ZHAO Qian, FENG Li, <i>et al.</i> (4340)
Investigation of Nitrobenzene Removal by Iron Sulfide (FeS)	WANG Xia-lin, LI Rui-hua (4346)
Experimental Research on <i>In-Situ</i> Auto-Monitoring for Underground Sewage Pipeline Leakage	GUO Lei, JIA Yong-gang, FU Teng-fei, <i>et al.</i> (4352)
Adsorption of Phenol Chemicals by Surfactant-Modified Zeolites	XIE Jie, WANG Zhe, WU De-yi, <i>et al.</i> (4361)
Acute Toxicity of Antibiotics and Anaerobic Digestion Intermediates in Pharmaceutical Wastewaters	JI Jun-yuan, XING Ya-juan, ZHENG Ping (4367)
Study on Phosphorus Removal Capability of Constructed Wetlands Filled with Broken Bricks	WANG Zhen, LIU Chao-xiang, LI Peng-yu, <i>et al.</i> (4373)
Denitrification Water Treatment with Zeolite Composite Filter by Intermittent Operation	QING Cheng-song, BAO Tao, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (4380)
Influence of Nitrate on the Simultaneous Methanogenesis and Denitrification Reaction of Anaerobic Biofilm and Granular Sludge	ZHONG Chen-yu, YE Jie-xu, LI Ruo-yu, <i>et al.</i> (4387)
Study on Dewatering of Activated Sludge Under Applied Electric Field	JI Xue-yuan, WANG Yi-li, FENG Jing (4393)
Effects of Multiple Environmental Factors on Trifluorsulfuron-methyl Degradation in Soils	SONG Ning-hui, SHAN Zheng-jun, SHI Li-li, <i>et al.</i> (4400)
Effect of Alkaline Post-Treatment on Physicochemical Property of Digested <i>Spartina alterniflora</i>	CHEN Guang-yin, ZHENG Zheng, CHANG Zhi-zhou, <i>et al.</i> (4406)
Structural Changes in Mineral Phases and Environmental Release Behavior of Arsenic During Sintering of Arsenic-containing Waste	WANG Xing-run, NONG Ze-xi, WANG Qi (4412)
Study on Emission Standard System of Air Pollutants	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZHANG Ming-hui, <i>et al.</i> (4417)
Mechanism for Transformation of Environmental Criteria into Environmental Standards in China	BI Cen-cen, WANG Tie-yu, LÜ Yong-long (4422)
Effect Analysis on the Two Total Load Control Methods for Poisonous Heavy Metals	FU Guo-wei (4428)

《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 汤鸿霄 陈吉宁 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)

2012年12月15日 33卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 12 Dec. 15, 2012

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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行