

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

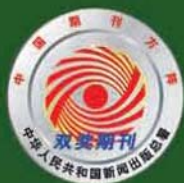
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

**2016**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

2015年北京市两次红色预警期间PM<sub>2.5</sub>浓度特征 ..... 程念亮, 张大伟, 陈添, 石爱军, 孙峰, 刘保献, 邹本东, 王琴, 李倩, 王小菊, 姜磊, 孟凡 (2409)

北京市冬季雾霾天人体呼吸高度PM<sub>2.5</sub>变化特征对气象因素的响应 ..... 张南, 熊黑钢, 葛秀秀, 段鹏程, 毛先如, 王亚龙 (2419)

兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析 ..... 李英红, 饶志国, 谭吉华, 段晋春, 马永亮, 贺克斌 (2428)

南京北郊冬季PM<sub>2.5</sub>中芳香酸的测定及来源解析 ..... 张亚飞, 马嫣, 亓鲁, 王振, 王利朋, 朱麟 (2436)

海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响 ..... 孔亚文, 盛立芳, 刘寿, 李秀镇 (2443)

新疆准东煤田降尘重金属污染及健康风险评价 ..... 杨春, 塔西甫拉提·特依拜, 侯艳军, 高宇潇, 刘芳, 夏楠 (2453)

重庆地区大气场降水中氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系 ..... 温艳茹, 王建力 (2462)

湖水氢氧同位素组分的时间变化特征及影响因素分析 ..... 徐敬争, 肖薇, 肖启涛, 王伟, 温学发, 胡诚, 刘诚, 刘寿东, 李旭辉 (2470)

河水-地下水侧向交互带地球化学特征: 以重庆市马鞍溪为例 ..... 张宇, 杨平恒, 王建力, 谢世友, 陈峰, 詹兆君, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 孟元可 (2478)

亚热带典型岩溶溪流水气界面CO<sub>2</sub>交换通量变化过程及其环境影响 ..... 李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 于爽, 肖琼, 张陶 (2487)

淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放DOM的光谱特征: 紫外-可见吸收光谱 ..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2496)

淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放DOM的光谱特征: 荧光光谱 ..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2506)

华东地区某水源水中13种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价 ..... 金磊, 姜蕾, 韩琪, 薛佳怡, 叶辉, 曹国民, 林匡飞, 崔长征 (2515)

北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平 ..... 张华方, 杨军, 杜鹏, 王琮淙, 李喜青 (2522)

输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险 ..... 昌盛, 赵兴茹, 付青, 郭睿, 王山军 (2530)

卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征 ..... 何明靖, 李琦, 赵佳渊, 王登祥 (2539)

岩溶地下水多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析 ..... 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 廖昱, 江泽利, 王尊波, 梁作兵 (2547)

哈尔滨主城区不同下垫面融雪径流污染特性 ..... 孙夕涵, 刘硕, 万鲁河, 王宏 (2556)

降水对泃河水质和水体微生物的影响 ..... 卢思丹, 孙寓姣, 赵轩, 王蕾, 郑丹阳 (2563)

不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对磷酸盐的响应 ..... 王振红, 张汉鹏, 罗专溪 (2570)

布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究 ..... 景瑞瑛, 杨扬, 戴玉女, 万翔, 邹义萍, 樊静静 (2577)

化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响 ..... 蔡广强, 傅学敏, 刘丽君, 卢小艳, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (2586)

活性炭负载Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>活化过一硫酸盐降解金橙G ..... 王忠明, 陈家斌, 张黎明, 李文卫, 黄天寅 (2591)

碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙G过程及动力学 ..... 张黎明, 陈家斌, 李文卫, 王忠明, 黄天寅 (2601)

碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素 ..... 邓飞, 唐柏彬, 张进忠, 汤民, 刘江 (2610)

铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中AOX、色度和TOC的去除效果研究 ..... 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 朱静娜, 赵远, 刘锐, 陈吕军 (2618)

Fenton氧化去除制药企业活性污泥中AOX的效果研究 ..... 陈思, 徐灿灿, 刘锐, 李国华, 陈吕军, 郑炜 (2625)

中试规模微气泡曝气生物膜反应器运行性能评估 ..... 刘春, 张晶, 张静, 陈晓轩, 张磊, 曹丽亚 (2632)

基于CANON工艺的新型HABR反应器生物脱氮性能研究 ..... 鲍林林, 陈婉秋 (2639)

异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究 ..... 李祥, 马航, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵, 朱强 (2646)

基于高通量测序的ABR厌氧氨氧化反应器各隔室细菌群落特征分析 ..... 陈重军, 张海芹, 汪瑶琪, 喻徐良, 王建芳, 沈耀良 (2652)

NUA-DAS生态滤池脱氮效果与反硝化菌特征研究 ..... 汪龙眠, 仇皓雨, 车昱晓, 张松贺, 郭照冰, 张毅敏 (2659)

葡萄藻生物膜贴壁培养处理含钴工业废水与烃类生产的耦合 ..... 程鹏飞, 王艳, 杨期勇, 汤明, 刘天中 (2666)

拉乌尔菌sari01的分离及其异养硝化好氧反硝化特性 ..... 颜薇芝, 郝健, 孙俊松, 史吉平 (2673)

海水异养硝化-好氧反硝化芽孢杆菌SLWX<sub>2</sub>的筛选及脱氮特性 ..... 成钰, 李秋芬, 费聿涛, 张艳 (2681)

焦化废水活性污泥中降解硫氰化物细菌种群多样性分析 ..... 徐伟超, 蒙小俊, 尹莉, 张玉秀, 李海波, 曹宏斌 (2689)

浮游微型真核生物群落对电厂温排水增温的响应 ..... 戴文芳, 阳石页, 阙治家, 熊金波 (2696)

磷脂脂肪酸(PLFA)法检测蒙古沙冬青根围土壤微生物群落结构 ..... 左易灵, 贺学礼, 王少杰, 赵丽莉 (2705)

半干旱区土壤微生物呼吸对极端降水的响应 ..... 赵慢, 王蕊, 李如剑, 杜兰兰, 吴得峰, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (2714)

三峡库区消落带N<sub>2</sub>O排放及其影响因素 ..... 李睿, 雷利国, 江长胜, 柴雪思, 黄哲, 范志伟, 郝庆菊 (2721)

不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与N<sub>2</sub>O排放研究 ..... 高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 夏永秋 (2731)

冬季污泥堆肥过程温室气体排放特征 ..... 易建婷, 杨雨洽, 张成, 陈宏, 赵秀娟, 木志坚 (2738)

藏东南春季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析 ..... 罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强 (2745)

基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析 ..... 宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 刘潇威, 张铁亮 (2756)

水热变化对三峡水库消落带紫色土有机碳矿化的影响 ..... 丁长欢, 王莲阁, 唐江, 慈恩, 谢德体 (2763)

减磷施肥有机肥对紫色土早坡地磷素流失的消减效应 ..... 韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳, 陈晨 (2770)

水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律 ..... 杜光辉, 饶伟, 李鑫, 张亚楠, 王代长, 杨军, 化党领, 刘世亮, 李培培, 刘红恩 (2779)

组配改良剂对污染稻田中Pb、Cd、Cu和Zn钝化效果持续性比较 ..... 吴玉俊, 周航, 杨文骏, 邹紫今, 朱维, 辜娇峰, 彭佩钦, 张平, 曾敏, 廖柏寒 (2791)

生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制 ..... 商儒, 朱能武, 康乃馨, 石超宏 (2799)

热处理天然褐铁矿制备γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及其NH<sub>3</sub>-SCR活性探究 ..... 徐彬, 陈天虎, 刘海波, 朱承驻, 陈冬, 邹雪华, 蒋阳 (2807)

《环境科学》征订启事(2569) 《环境科学》征稿简则(2576) 信息(2744, 2769, 2790)

# Fenton 氧化去除制药企业活性污泥中 AOX 的效果研究

陈思<sup>1,2</sup>, 徐灿灿<sup>2</sup>, 刘锐<sup>2\*</sup>, 李国华<sup>1</sup>, 陈吕军<sup>2,3\*</sup>, 郑炜<sup>2</sup>

(1. 浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014; 2. 浙江清华长三角研究院生态环境研究所, 浙江省水质科学与技术重点实验室, 嘉兴 314006; 3. 清华大学环境学院, 北京 100084)

**摘要:** 用 Fenton 氧化处理合成制药企业活性污泥混合液, 考察了不同  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量和不同反应时间下污泥与上清液中 AOX(可吸附有机卤代物) 的去除效果, 优化了反应条件, 探讨了氧化机制. 结果表明, Fenton 氧化的最佳条件为  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量  $0.90 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  投加量  $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  [物质的量比为:  $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1:20$ ], 反应 2 h, 污泥和上清液中 AOX 可分别去除 70.7% 和 78.5%. GC-MS 分析结果显示, 污泥中含有 11 种有机卤代物, Fenton 氧化后有 8 种不再检出; 3 种仍有检出, 但浓度有所降低, 去除率约为 40%~50%. 与此同时, 污泥中对二甲苯、邻苯二甲酸二异丁酯等非有机卤代物类有毒有害有机物也得到有效去除.

**关键词:** AOX; Fenton; 活性污泥; 制药业; 有机污染物

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2625-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.07.027

## Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation

CHEN Si<sup>1,2</sup>, XU Can-can<sup>2</sup>, LIU Rui<sup>2\*</sup>, LI Guo-hua<sup>1</sup>, CHEN Lü-jun<sup>2,3\*</sup>, ZHENG Wei<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Water Science and Technology, Department of Ecological Environment, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** This study aimed to remove AOX (adsorbable organic halogens) with Fenton oxidation from activated sludge in a chemical pharmaceutical industry. The influences of  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage,  $\text{Fe}^{2+}$  dosage and reaction time were investigated, based on which the reaction conditions for AOX removal were optimized, and the reaction mechanism was discussed. The optimized reaction conditions were as follows:  $0.90 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  of  $\text{Fe}^{2+}$  [ $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{H}_2\text{O}_2)$  of 1:20] and reaction time of 2 h. Under the optimized conditions, 70.7% of AOX in the sludge and 78.5% of AOX in the supernatant were removed. GC-MS analysis revealed that eleven organic halides were detectable in the original sludge. After Fenton reaction, only three organic halides were detectable, and their peak areas were reduced by 40%-50%. Toxic and hazardous non-AOX organic matters such as xylene, diisobutyl phthalate were also effectively removed.

**Key words:** adsorbable organic halogens (AOX); Fenton; activated sludge; pharmaceutical industry; organic pollutants

可吸附有机卤代物 (adsorbable organic halogens, AOX) 包括氯化物、溴化物、碘化物, 不包括氟化物<sup>[1]</sup>. 大部分有机卤代物难生物降解、毒性强、具有生物积累性, 对环境和人体健康造成直接破坏和潜在威胁<sup>[2]</sup>, 因此多国先后对废水中 AOX 的排放浓度进行了限制<sup>[3]</sup>. 有机卤代物是制药行业常见的生产原料、中间体或产品, 所以制药废水中有机卤代物的检出浓度往往非常高. 这些有机卤代物亲脂性强, 在废水生物处理过程中容易因吸附而积累到污泥中<sup>[4,5]</sup>, 致使污泥中也含有高浓度的有机卤代物, 若处置不当, 具有较高生态风险<sup>[6,7]</sup>.

高级氧化可以产生具有强氧化能力的羟基自由基, 使难降解的有机物转化为低毒或无毒的小分子有机物, 甚至使一些有机物直接氧化为二氧化碳, 所以利用高级氧化技术去除难生物降解的有机物可以

取得很好的实际效果<sup>[8,9]</sup>. Fenton 试剂作为高级氧化剂的一种, 和其他高级氧化剂相比具有氧化能力强、反应速度快、操作简单、容易控制的特点. 有研究表明<sup>[10~13]</sup>, 强氧化性的 Fenton 试剂可以有效破解活性污泥, 释放出有机物、重金属并氧化分解胞外聚合物, 从而使污泥中难降解有机物、重金属得到有效去除并促进污泥脱水. 目前利用 Fenton 试剂进行污泥脱水<sup>[14~18]</sup>和重金属处理方面<sup>[19~21]</sup>的研究较多, 而利用 Fenton 试剂处理工业污泥中有毒有

收稿日期: 2015-11-15; 修订日期: 2016-02-07

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2013AA06A305); 浙江省环保科研计划项目(2013B006); 南湖区科技计划项目(2015QS01); 浙江省科技计划项目(2013C31107)

作者简介: 陈思(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染防治, E-mail: xucan523127@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: liuruitsinghuazj@gmail.com; chenlj@tsinghua.edu.cn

害难降解有机物的研究相对较少。

本研究旨在利用 Fenton 试剂去除制药污泥中的 AOX,考察不同  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量、 $\text{Fe}^{2+}$  投加量和不同反应时间等条件对污泥和上清液中 AOX 去除的影响,得出 Fenton 氧化去除污泥中 AOX 的最佳反应条件;结合 GC-MS 分析污泥中 AOX 与其它有毒有害污染物的成分变化,解析 Fenton 氧化对不同类型有机物的降解效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验用污泥

某大型合成制药企业的生产废水采用厌氧-好氧组合工艺进行处理。实验用污泥采自该企业废水生物处理系统的好氧池,当天带回实验室后  $4^\circ\text{C}$  冷藏。使用前先静置沉淀弃去上清液,然后调

整混合液悬浮物浓度 (MLSS) 约为  $15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,供 Fenton 氧化实验使用。供试用污泥基本特征如表 1 所示。

### 1.2 Fenton 氧化实验方法

40 mL 污泥置于 100 mL 锥形瓶中,首先投加  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (分析纯),待  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  完全溶解后,按既定物质的质量比添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  (质量分数为 30%,分析纯)作为氧化剂,放置于 HJ-6A 数显恒温磁力加热搅拌器上,边搅拌边在常温下反应,控制反应时间。反应结束后取样,转速  $3\ 500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,离心 3 min。考虑 Fenton 具有破解污泥的作用,取上清液测试 AOX 浓度变化;沉淀部分使用冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司,FD-1A-50 型)冷冻干燥、研磨过 100 目筛后测试 AOX 浓度并进行 GC-MS 分析。

表 1 供试污泥基本特征

Table 1 Basic characteristics of the tested activated sludge

污泥中 AOX / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	上清液 AOX / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	混合液悬浮物浓度 (MLSS) / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	混合液挥发性悬浮固体浓度 (MLVSS) / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	pH
3 592.86	2.14	15.94	9.56	7.16

由于此制药企业活性污泥不易调 pH,耗费大量的酸会导致处理成本过高,所以选择在不调污泥 pH 的条件下进行实验条件的探索。

### 1.3 上清液和污泥中 AOX 检测方法

微库仑法检测上清液和污泥中 AOX,使用仪器为 Multi X 2500 总有机卤素分析仪(德国耶拿分析仪器股份公司)。测试上清液时<sup>[22]</sup>采用的容器为 250 mL 磨口带塞锥形瓶,量取 5 mL 水样稀释至 100 mL,加入 5 mL 浓度为  $17\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的硝酸钠储备液,并用浓硝酸调节 pH 值至 2.0 以下,加入 50 mg 活性炭(德国耶拿分析仪器股份公司,粒径在  $30\sim 63\ \mu\text{m}$ )。在  $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  速度下振荡 1 h,使活性炭充分吸附水样中的 AOX。使用 AFU3 过滤系统(德国耶拿分析仪器股份公司)过滤振荡结束后的水样,收集活性炭到 AFU3 系统配套的石英柱中,用 25 mL 浓度为  $0.85\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的硝酸钠洗脱液冲洗两遍,去除活性炭表面的无机卤化物,再用微库仑法测定活性炭上吸附的 AOX。

测试污泥样品时<sup>[23]</sup>,污泥经冷冻干燥、100 目研磨过筛后,称取 10 mg 放入 25 mL 磨口带塞锥形瓶中,加入 20 mg 活性炭和 10 mL 硝酸钠储备液,在  $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  转速下振荡 1 h。后续处理步骤同上清液方法。

### 1.4 污泥中有机物的 GC-MS 分析方法

污泥萃取方法参考可萃取有机卤代物 (EOX)

前处理方法<sup>[24]</sup>,污泥冷冻干燥后,研磨过 100 目筛,称取 0.5 g 过筛污泥在 FOSS 全自动索氏抽提系统(瑞典 FOSS 公司,Soxtec<sup>TM</sup> 8000)中进行索氏提取,有机溶剂使用正己烷(色谱纯)。萃取后的溶液在 TurboVap II 型全自动定量浓缩仪(瑞典 Biotage 公司)中氮气吹脱浓缩至 1 mL 以下,再用正己烷定容至 1 mL,使用无菌注射器和  $0.22\ \mu\text{m}$  有机相针式滤器将有机相过滤至进样瓶中,用于 GC-MS 分析。

GC-MS 分析条件<sup>[25]</sup>,Agilent 7890A 色谱仪,Agilent 5975C 质谱仪。气相色谱柱:DB-5, $0.25\text{ mm}\times 30\text{ m}$ ,毛细管柱。载气:氦气( $30\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )。升温程序如下:初始炉温  $50^\circ\text{C}$ ,保温 2.5 min,接着以  $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至  $110^\circ\text{C}$ ,以  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升至  $320^\circ\text{C}$ ,并保温 1.1 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同芬顿反应条件对污泥和上清液中 AOX 去除的影响

#### 2.1.1 不同 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量影响

Fenton 氧化反应中,保持  $\text{Fe}^{2+}$  投加量为  $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应时间为 2 h,不同  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量( $0.24\sim 2.82\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )下污泥和上清液中 AOX 的去除情况如图 1 所示。

$\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $0.24\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,污泥 AOX 去

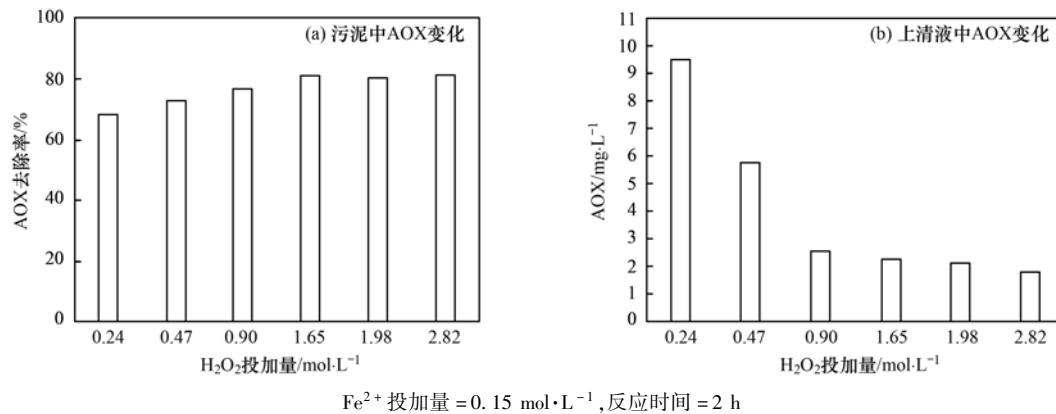


图1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对活性污泥中 AOX 去除的影响

Fig. 1 Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on AOX removal in activated sludge

除率为 68.4%。随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增大,污泥中 AOX 去除率明显增加,至投加量为 0.9 mol·L<sup>-1</sup>、1.65 mol·L<sup>-1</sup>时污泥 AOX 去除率分别达到 76.9%、81.0%;此后继续增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对污泥 AOX 去除率的提高作用不大,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 2.82 mol·L<sup>-1</sup>时,污泥 AOX 去除率为 81.4%。污泥中 AOX 去除率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量增大而迅速增加,这是由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量增加后引起反应体系中·OH 的量迅速增加,从而使氧化能力提高。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的增多有利于·OH 的产生,但是过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会自我分解甚至可以成为·OH 的捕捉剂,不会再对 Fenton 反应起到促进作用<sup>[26-28]</sup>。因此继续增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量时,污泥 AOX 去除率的提高作用不大。

上清液中的 AOX 氧化前为 2.14 mg·L<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 0.24 mol·L<sup>-1</sup> 时骤然增加至 9.53 mg·L<sup>-1</sup>。此后随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增大,上清液中 AOX 的浓度迅速降低,至投加量 0.9 mol·L<sup>-1</sup> 时上清液 AOX 已降低至 2.60 mg·L<sup>-1</sup>,接近氧化前的浓度水平。继续增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量至 1.65 ~ 2.82 mol·L<sup>-1</sup> 时,上清液 AOX 浓度继续有所下降,不过幅度微小,至 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 2.82 mol·L<sup>-1</sup> 时,上清液中 AOX 的浓度仅降低至 1.86 mg·L<sup>-1</sup>。

在较低 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量条件下,上清液中 AOX 的浓度相比反应前有所上升,这可能是由于 Fenton 氧化造成污泥解体,从而使污泥中的各类有机物包括吸附在污泥中的 AOX 类物质被释放至上清液中,导致上清液 AOX 浓度上升<sup>[12]</sup>。继续提高 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量,·OH 的浓度增加有利于上清液中 AOX 的去除,所以随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的增加,上清液 AOX 的浓度逐渐降低。

提高 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量会使污泥中 AOX 降低,但也

相应地增加了处理成本,综合考虑污泥 AOX 的去除率、上清液中 AOX 浓度和处理成本,在接下来的实验中选择 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 0.90 mol·L<sup>-1</sup>。

### 2.1.2 Fe<sup>2+</sup> 投加量影响

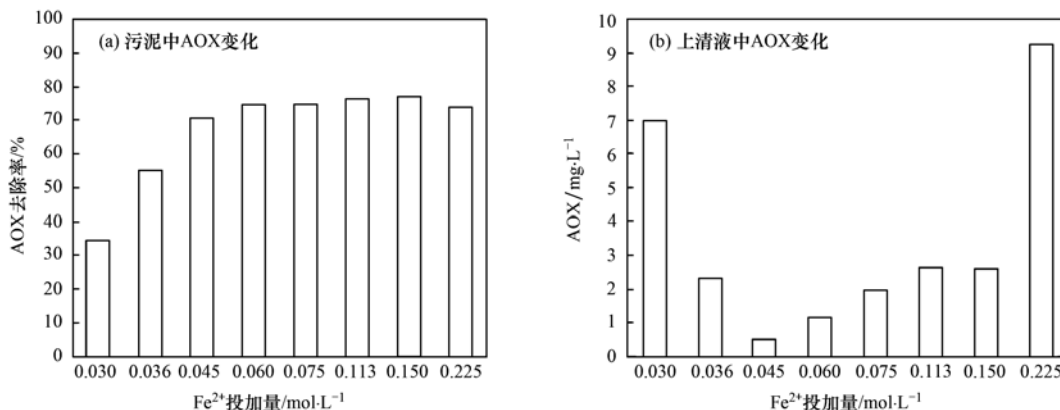
固定 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量 0.90 mol·L<sup>-1</sup>,反应时间 2 h, Fe<sup>2+</sup> 投加量由 0.03 mol·L<sup>-1</sup> 逐步提高至 0.225 mol·L<sup>-1</sup>,不同 Fe<sup>2+</sup> 投加量下污泥和上清液中 AOX 的去除情况如图 2 所示。

Fe<sup>2+</sup> 投加量为 0.03 mol·L<sup>-1</sup> 时,污泥 AOX 去除率为 34.5%。随着 Fe<sup>2+</sup> 投加量的增加,污泥中 AOX 去除率先迅速增大,在 0.045 mol·L<sup>-1</sup> 下达到 70.7%;继续升高 Fe<sup>2+</sup> 投加量,污泥中 AOX 去除率提高不大。提高 Fe<sup>2+</sup> 投加量有利于 Fenton 反应产生更多的·OH,污泥中 AOX 被有效降解,但过量的 Fe<sup>2+</sup> 会捕捉·OH,从而不能进一步促进 AOX 的去除<sup>[26]</sup>。

上清液中 AOX 浓度先随 Fe<sup>2+</sup> 投加量的增加而迅速降低,在投加量为 0.045 mol·L<sup>-1</sup> 时达到最低值 0.46 mg·L<sup>-1</sup>;此后,继续增加 Fe<sup>2+</sup> 投加量,上清液中 AOX 浓度逐步升高,在投加量为 0.225 mol·L<sup>-1</sup> 时达到 9.27 mg·L<sup>-1</sup>。Fe<sup>2+</sup> 投加量较低时,反应体系中的·OH 浓度较低,使污泥解体,但不足以使上清液中 AOX 分解,所以在 Fe<sup>2+</sup> 投加量为 0.03 mol·L<sup>-1</sup> 时,上清液中 AOX 的浓度为 7.01 mg·L<sup>-1</sup>,高于反应前的 2.14 mg·L<sup>-1</sup>。Fe<sup>2+</sup> 投加量由 0.03 mol·L<sup>-1</sup> 增加至 0.045 mol·L<sup>-1</sup>,反应体系中的·OH 浓度升高,上清液中 AOX 被有效降解,所以 AOX 浓度降低至 0.46 mg·L<sup>-1</sup>。继续提高 Fe<sup>2+</sup> 投加量,由于 Fe<sup>2+</sup> 过量,反应体系中的·OH 被 Fe<sup>2+</sup> 捕捉<sup>[28]</sup>,上清液中 AOX 的氧化受抑制,所以在 Fe<sup>2+</sup> 投加量由 0.06 mol·L<sup>-1</sup> 提高到 0.225 mol·L<sup>-1</sup> 时上清液中 AOX 浓度处于上升趋势,且过量的 Fe<sup>2+</sup> 投加也增加了处理

成本.

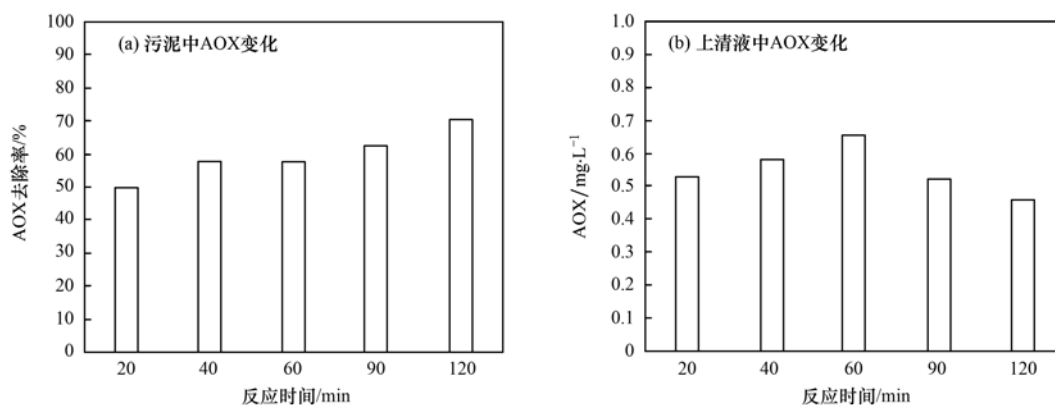
综合污泥中 AOX 的去除率、上清液中 AOX 的浓度和经济性,选择  $\text{Fe}^{2+}$  投加量  $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  作为最佳条件.



$\text{H}_2\text{O}_2$  投加量 =  $0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 反应时间 = 2 h

图 2  $\text{Fe}^{2+}$  投加量对活性污泥中 AOX 去除的影响

Fig. 2 Influence of  $\text{Fe}^{2+}$  dosage on AOX removal in activated sludge



$\text{H}_2\text{O}_2$  投加量 =  $0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  投加量 =  $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 3 反应时间对活性污泥中 AOX 去除的影响

Fig. 3 Influence of reaction time on AOX removal in activated sludge

Fenton 反应产生  $\cdot\text{OH}$  的速度很快,在 20 min 时污泥中 AOX 的去除率就达到了 50.0%. 随着反应时间的增加,污泥中 AOX 的去除率持续提高,反应 120 min 去除率升至 70.7%. 上清液 AOX 浓度随着反应时间增加有着先上升后下降的趋势. 反应时间从 20 min 延长到 60 min 时,上清液中 AOX 由  $0.53 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到  $0.66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应时间继续增加上清液中 AOX 浓度持续降低,反应时间为 120 min 时上清液中 AOX 浓度降低至  $0.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

反应时间在 60 min 之前,污泥中 AOX 去除率持续升高,上清液中 AOX 浓度随之上升,这可能是由于污泥被破解释放 AOX 至上清液中的速

### 2.1.3 反应时间影响

固定  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $0.90 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  投加量为  $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,改变反应时间,污泥和上清液中 AOX 的去除情况如图 3 所示.

率大于上清液中 AOX 被氧化的速率. 反应时间从 60 min 延长到 120 min 时污泥中 AOX 去除率依然持续升高,可能是由于 Fenton 将污泥分解为较小的颗粒<sup>[12]</sup>,使污泥与 Fenton 试剂接触面积增大,从而促进了 AOX 的氧化去除. 反应 60 min 后可能污泥被破解得比较完全,后续释放至上清液的 AOX 较少,而释放到上清液中的 AOX 又被 Fenton 试剂氧化降解,所以上清液中 AOX 的浓度呈降低趋势,在 120 min 时上清液中 AOX 去除率达到 78.5%.

综上所述,延长反应时间有利于 Fenton 降解污泥中的 AOX,但反应时间的延长也会增加污泥处理

的成本,所以综合考虑 AOX 去除效率和经济性,反应时间选为 120 min.

#### 2.1.4 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 对污泥中 AOX 去除的影响

$\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、Fenton [ $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )] 这 3 种试剂对污泥中 AOX、上清液中 AOX 去除效果的影响如图 4 所示.

单独  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  对污泥中 AOX 去除率分别为 11.7% 和 12.2%. 单独加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应后虽然污泥中 AOX 有所降低,但是上清液中 AOX 的

浓度上升至  $6.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,表明  $\text{H}_2\text{O}_2$  并不能有效去除污泥体系中 AOX, AOX 只是发生了相的转移,由泥中转移至上清液中. 单独  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  加入反应后上清液中 AOX 浓度降低至  $1.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,表明单独的  $\text{Fe}^{2+}$  加入后可能发生混凝沉淀反应对上清液中 AOX 有一定去除效果,由于混凝物对污泥有一定的稀释作用,所以测出反应后泥中的 AOX 值略有降低. 而 Fenton 反应后,污泥中的 AOX 去除率大大提升(去除率为 70.7%),上清液中的 AOX 也由初始的  $2.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  降低为  $0.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

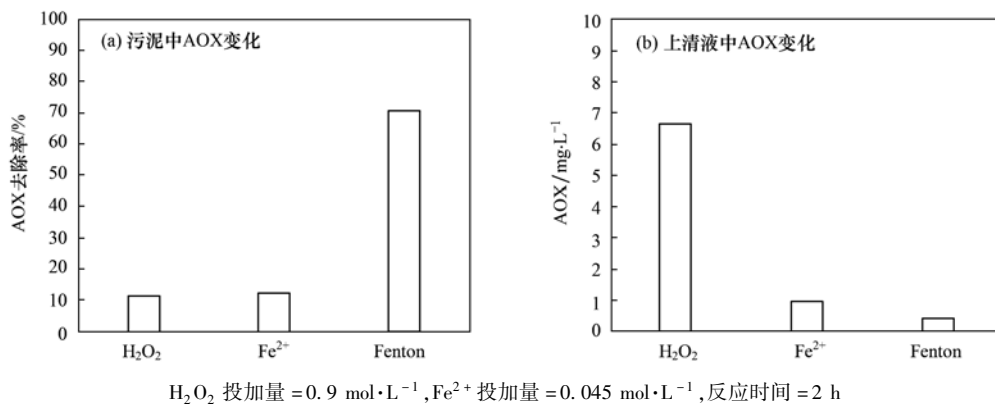


图 4 不同反应试剂对活性污泥中 AOX 去除的影响

Fig. 4 Influence of different reaction reagents on AOX removal in activated sludge

所以单独的  $\text{H}_2\text{O}_2$  或  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  并不能使污泥体系中 AOX 有效去除, Fenton 反应产生的具有强氧化作用的  $\cdot\text{OH}$  自由基才能有效去除污泥体系中的 AOX.

#### 2.2 GC-MS 的定性分析

Fenton 反应前后 GC-MS 检测的主要物质如表 2 所示,以峰面积的形式表示各物质的增减情况. 污泥中共检出 11 种有机卤代物,包括 5 种氯代烷烃类,两种含氯含氟苯乙酮类物质,两种氯代酯类,一种氯代烯烃和一种磺酰氯类物质. 反应后,污泥中 8 种有机卤代物不再检出,而 3 种有机卤代物仍有不同程度检出,不过相比反应前其浓度都有降低,检出峰面积分别减少了 41.7%、50.0%、43.1%. 对比反应前后 GC-MS 检出的有机卤代物可知大部分氯代烷烃类和氯代酯类等比较容易去除,而氯氟苯乙酮可能比较稳定, Fenton 试剂难以将其完全去除.

Fenton 反应对污泥中非卤代有机物也显示了较好的去除效果. 对二甲苯和邻苯二甲酸二异丁酯这两种含有苯环的毒性比较高的有机物被完全去除; 烷烃类物质不易被完全去除,但是通过 Fenton 反应浓度有所降低. 有机酸类如十二烷酸、硬脂酸在反

应后浓度有所升高.

综上, GC-MS 分析表明 Fenton 试剂可以氧化去除大部分的有机卤代物,而且由于 Fenton 试剂产生的  $\cdot\text{OH}$  自由基具有非选择性氧化的特性,对其它有毒有害的有机物也能起到较为高效的去除效果.

Fenton 氧化处理废水时最大问题是会产生大量的化学污泥,显著增加污泥处理的难度和成本. 但近年也有很多研究表明, Fenton 氧化用于污泥处理时,在污泥脱水和减量方面有很好的效果<sup>[29~35]</sup>. Fenton 氧化能使污泥减量的原理在于, Fenton 试剂能使活性污泥的细胞壁破解,氧化分解胞外聚合物等有机物,进而使污泥中细胞内部水和结合水大量释放出来,提高污泥的脱水性能; 此外氧化过程中生成的亚铁、铁的氢氧化物或氧化物,能对破解的污泥碎片及释放出的大分子物质起到很好的絮凝作用,也能进一步提高污泥的脱水性能. 在实际工程应用中,也经常大量使用污泥调理剂  $\text{FeCl}_3$  来调理剩余活性污泥,促进污泥脱水<sup>[36~39]</sup>. 本研究中着重探讨了 Fenton 氧化对制药企业活性污泥和上清液中 AOX 的去除效果,即对工业污泥减毒或无害化处置方面的效果,尚未来得及对污泥脱水性能的改善

表 2 GC-MS 检测反应前后化合物的种类和峰面积变化结果

Table 2 Numbers and peak areas of the compounds in the sludge before and after Fenton reaction as detected by GC-MS

卤代物	物质类别	保留时间/min	峰面积(反应前)	峰面积(反应后)
有机卤代物	3-氯-4-氟苯乙酮	6.823	394 939	0
	2,4-二氯-5-氟苯乙酮	8.438	2 138 369	1 217 866
	廿二烷基三氯硅烷	10.299	151 282	0
	1-十八烷基磺酰氯	11.017	336 275	0
	三氯乙酸十五烷基酯	12.668	1 349 456	0
	1,54-二溴-五十四烷	14.571	469 554	234 428
	1-氯-7-十七碳烯	16.783	5 743 358	0
	1-氯-二十一碳烷	17.968	1 962 778	1 144 621
	2-氯丙酸-十六酯	18.083	7 668 864	0
	1-溴-11-碘-十一烷	18.985	1 512 391	0
非有机卤代物	1-氯-二十七烷	23.115	2 617 371	0
	对二甲苯	4.37	429 676	0
	十四烷	9.329	1 157 249	369 796
	十二烷酸	11.148	545 715	1 103 854
	十六烷	11.635	1 544 744	1 222 573
	邻苯二甲酸二异丁酯	14.471	20 282 006	0
	二十烷	15.845	2 174 204	1 918 821
	硬脂酸	17.365	9 413 940	11 561 374

和减量效果做出系统的定量评价。不过,初步实验表明, $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量  $0.90 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  投加量  $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 反应 2 h 后, 污泥 MLSS 由初始的  $15.94 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  增至  $16.52 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 但活性污泥的毛细吸水时间(CST)大大降低。显微镜观察显示, Fenton 氧化处理后污泥比处理前更松散, 这和其他的报道相似<sup>[32,33]</sup>, 表明经过 Fenton 氧化处理后, 制药企业活性污泥脱水性能明显改善。

### 3 结论

(1) Fenton 氧化可以高效去除污泥中的 AOX。在 pH 为 7.16、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量  $0.90 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  投加量  $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  [物质的量比为:  $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1:20$ ]、反应时间为 2 h 条件下, 污泥中 AOX 去除 70.7%, 上清液中 AOX 去除 78.5%。

(2) Fenton 试剂在较低剂量下能使污泥解体, 污泥中 AOX 释放到上清液中, 从而使污泥中 AOX 浓度迅速降低的同时, 上清液中 AOX 浓度增加; Fenton 试剂浓度增加后, 不仅污泥中 AOX 浓度迅速降低, 上清液中的 AOX 也得以高效去除。

(3) GC-MS 分析结果显示, Fenton 氧化后, 污泥中的 8 种有机卤代物和二甲苯、邻苯二甲酸二异丁酯等非有机卤代物类有毒有害有机物被有效去除, 而仍能检出的 3 种卤代有机物的去除率也达到了 40% ~ 50%。

### 参考文献:

- [1] El-Hadj T B, Dosta J, Torres R, *et al.* PCB and AOX removal in mesophilic and thermophilic sewage sludge digestion [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2007, **36**(3): 281-287.
- [2] Müller G. Sense or no-sense of the sum parameter for water soluble “adsorbable organic halogens” (AOX) and “absorbed organic halogens” (AOX-S18) for the assessment of organohalogenes in sludges and sediments [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(2): 371-379.
- [3] 余杰, 陈同斌, 高定, 等. 中国城市污泥土地利用关注的典型有机污染物[J]. *生态学杂志*, 2011, **30**(10): 2365-2369.
- [4] Tunçal T, Uslu O. Industrial sludge remediation with photonic treatment using Ti-Ag nano-composite thin films: persistent organic pollutant removal from sludge matrix [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, **149**: 37-45.
- [5] Goi D, Tubaro F, Dolcetti G. Analysis of metals and EOX in sludge from municipal wastewater treatment plants: a case study [J]. *Waste Management*, 2006, **26**(2): 167-175.
- [6] 唐国民, 赵光磊, 王双. 纸浆漂白废水中可吸附有机氯化物的特性研究进展[J]. *工业水处理*, 2012, **32**(8): 15-19.
- [7] 张贺飞, 徐燕, 曾正中, 等. 国外城市污泥处理处置方式研究及对我国的启示[J]. *环境工程*, 2010, **28**(S1): 434-438.
- [8] Höfl C, Sigl G, Specht O, *et al.* Oxidative degradation of aox and cod by different advanced oxidation processes: a comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater [J]. *Water Science and Technology*, 1997, **35**(4): 257-264.
- [9] Peternel I, Koprivanac N, Grcic I. Mineralization of p-chlorophenol in water solution by AOPs based on UV irradiation [J]. *Environmental Technology*, 2012, **33**(1): 27-36.
- [10] 洪晨, 邢奕, 司艳晓, 等. 芬顿试剂氧化对污泥脱水性能的影响



- 影响[J]. 环境科学研究, 2014, **27**(6): 615-622.
- [11] 邢奕, 王志强, 洪晨, 等. 芬顿试剂与 DDBAC 联合调理污泥的工艺优化[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(4): 1164-1172.
- [12] 李娟, 张盼月, 曾光明, 等. Fenton 氧化破解剩余污泥中的胞外聚合物[J]. 环境科学, 2009, **30**(2): 475-479.
- [13] 李小平, 张健, 洗萍, 等. Fenton 氧化破解污水处理厂污泥[J]. 环境工程学报, 2013, **7**(12): 4709-4713.
- [14] Tony M A, Zhao Y Q, Fu J F, *et al.* Conditioning of aluminium-based water treatment sludge with Fenton's reagent: effectiveness and optimising study to improve dewaterability [J]. Chemosphere, 2008, **72**(4): 673-677.
- [15] Buyukkamaci N. Biological sludge conditioning by Fenton's reagent[J]. Process Biochemistry, 2004, **39**(11): 1503-1506.
- [16] Lu M C, Lin C J, Liao C H, *et al.* Dewatering of activated sludge by Fenton's reagent [J]. Advances in Environmental Research, 2003, **7**(3): 667-670.
- [17] 马俊伟, 刘杰伟, 曹芮, 等. Fenton 试剂与 CPAM 联合调理对污泥脱水效果的影响研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(9): 3538-3543.
- [18] 王现丽, 王世峰, 吴俊峰, 等. 光电 Fenton 技术处理污泥深度脱水液研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(1): 208-213.
- [19] Andrews J P, Asaadi M, Clarke B, *et al.* Potentially toxic element release by Fenton oxidation of sewage sludge[J]. Water Science and Technology, 2006, **54**(5): 197-205.
- [20] Neyens E, Baeyens J, Weemaes M, *et al.* Pilot-scale peroxidation ( $H_2O_2$ ) of sewage sludge[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **98**(1-3): 91-106.
- [21] 宋相国. 生物酸化联合类 Fenton 氧化去除城市污泥中重金属[D]. 长沙: 湖南大学, 2008. 21-33.
- [22] Barroca M J M C, Seco I M, Fernandes P M M, *et al.* Reduction of AOX in the bleach plant of a pulp mill[J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(21): 4390-4393.
- [23] 胡雄星, 王文华. 固体样品中可吸附有机卤化物(AOX)的测定[A]. 见: 中国环境科学学会. 中国环境科学学会 2006 年学术年会优秀论文集(下卷)[C]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006. 2915-2917.
- [24] Niemiryca E, Kaczmarczyk A, Błazejowski J. Extractable organic halogens (EOX) in sediments from selected Polish rivers and lakes—a measure of the quality of the inland water environment [J]. Chemosphere, 2005, **61**(1): 92-97.
- [25] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [26] Bouasla C, Samar M E H, Ismail F. Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process[J]. Desalination, 2010, **254**(1-3): 35-41.
- [27] Méndez-Arriaga F, Esplugas S, Giménez J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton[J]. Water Research, 2010, **44**(2): 589-595.
- [28] Li Y M, Zhang A. Removal of steroid estrogens from waste activated sludge using Fenton oxidation: influencing factors and degradation intermediates [J]. Chemosphere, 2014, **105**: 24-30.
- [29] Skinner S J, Studer L J, Dixon D R, *et al.* Quantification of wastewater sludge dewatering [J]. Water Research, 2015, **82**: 2-13.
- [30] Zhang W J, Yang P, Yang X Y, *et al.* Insights into the respective role of acidification and oxidation for enhancing anaerobic digested sludge dewatering performance with Fenton process[J]. Bioresource Technology, 2015, **181**: 247-253.
- [31] Zhang H, Yang J K, Yu W B, *et al.* Mechanism of red mud combined with Fenton's reagent in sewage sludge conditioning [J]. Water Research, 2014, **59**: 239-247.
- [32] Mo R S, Huang S S, Dai W C, *et al.* A rapid Fenton treatment technique for sewage sludge dewatering [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **269**: 391-398.
- [33] Liu H, Yang J K, Zhu N R, *et al.* A comprehensive insight into the combined effects of Fenton's reagent and skeleton builders on sludge deep dewatering performance [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **258-259**: 144-150.
- [34] He D Q, Wang L F, Jiang H, *et al.* A Fenton-like process for the enhanced activated sludge dewatering [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **272**: 128-134.
- [35] Wang Z W, Yu H G, Ma J X, *et al.* Recent advances in membrane bio-technologies for sludge reduction and treatment [J]. Biotechnology Advances, 2013, **31**(8): 1187-1199.
- [36] Guo J, Ma J. Bioflocculant from pre-treated sludge and its applications in sludge dewatering and swine wastewater pretreatment [J]. Bioresource Technology, 2015, **196**: 736-740.
- [37] Lin Q T, Peng H L, Zhong S X, *et al.* Synthesis, characterization, and secondary sludge dewatering performance of a novel combined silicon-aluminum-iron-starch flocculant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **285**: 199-206.
- [38] Chen Z, Zhang W J, Wang D S, *et al.* Enhancement of activated sludge dewatering performance by combined composite enzymatic lysis and chemical re-flocculation with inorganic coagulants: kinetics of enzymatic reaction and re-flocculation morphology [J]. Water Research, 2015, **83**: 367-376.
- [39] Contin M, Malev O, Izosimova A, *et al.* Flocculation of sewage sludge with  $FeCl_3$  modifies the bioavailability of potentially toxic elements when added to different soils [J]. Ecological Engineering, 2015, **81**: 278-288.

## CONTENTS

Concentration Characteristics of PM <sub>2.5</sub> in Beijing During Two Red Alert Periods .....	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, CHEN Tian, <i>et al.</i> (2409)
Response of Human Respiratory Height PM <sub>2.5</sub> Variation Characteristics to Meteorological Factors During Winter Haze Days in Beijing .....	ZHANG Nan, XIONG Hei-gang, GE Xiu-xiu, <i>et al.</i> (2419)
Pollution Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City .....	LI Ying-hong, RAO Zhi-guo, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (2428)
Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in PM <sub>2.5</sub> from the Northern Suburb of Nanjing in Winter .....	ZHANG Ya-fei, MA Yan, QI Lu, <i>et al.</i> (2436)
Impact of Marine-atmospheric Process on Aerosol Number Size Distribution in the South China Sea .....	KONG Ya-wen, SHENG Li-fang, LIU Qian, <i>et al.</i> (2443)
Assessment of Heavy Metals Pollution and Its Health Risk of Atmospheric Dust Fall from East Part of Junggar Basin in Xinjiang .....	YANG Chun, Tashpolat Tiyip, HOU Yan-jun, <i>et al.</i> (2453)
Variations of Stable Isotope in Precipitation and Its Atmospheric Circulation Effect in Chongqing .....	WEN Yan-ru, WANG Jian-li (2462)
Temporal Dynamics of Stable Isotopic Composition in Lake Taihu and Controlling Factors .....	XU Jing-zheng, XIAO Wei, XIAO Qi-tao, <i>et al.</i> (2470)
Geochemical Characteristics of Lateral Hyporheic Zone Between the River Water and Groundwater, a Case Study of Maanxi in Chongqing .....	ZHANG Yu, YANG Ping-heng, WANG Jian-li, <i>et al.</i> (2478)
Variations of CO <sub>2</sub> Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China .....	LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (2487)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; UV-Vis Spectrum .....	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2496)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; Fluorescence Spectra .....	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2506)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China .....	JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, <i>et al.</i> (2515)
Concentrations of Ketamine and Norketamine in the Water Environment in Beijing .....	ZHANG Hua-fang, YANG Jun, DU Peng, <i>et al.</i> (2522)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period .....	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, FU Qing, <i>et al.</i> (2530)
Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River .....	HE Ming-jing, LI Qi, ZHAO Jia-yuan, <i>et al.</i> (2539)
Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River .....	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (2547)
Pollution Characteristics of Snowmelt Runoff on Different Underlying Surface in Main Urban Area of Harbin .....	SUN Xi-han, LIU Shuo, WAN Lu-he, <i>et al.</i> (2556)
Impact of Precipitation on Fenghe River Water and Aquatic Microorganisms .....	LU Si-dan, SUN Yu-jiao, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (2563)
Response of <i>Microcystis aeruginosa</i> Growth to Arsenate Under Different Phosphorus Regimes .....	WANG Zhen-hong, ZHANG Han-peng, LUO Zhuan-xi (2570)
Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands .....	JING Rui-ying, YANG Yang, DAI Yu-ni, <i>et al.</i> (2577)
Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine .....	CAI Guang-qiang, FU Xue-min, LIU Li-jun, <i>et al.</i> (2586)
Activated Carbon Supported Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation .....	WANG Zhong-ming, CHEN Jia-bin, ZHANG Li-ming, <i>et al.</i> (2591)
Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes .....	ZHANG Li-ming, CHEN Jia-bin, LI Wen-wei, <i>et al.</i> (2601)
Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrocatalytic Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode .....	DENG Fei, TANG Bo-bin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2610)
Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dye-stuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process .....	SHU Xiao-ming, XU Can-can, WEN Xiao-gang, <i>et al.</i> (2618)
Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation .....	CHEN Si, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (2625)
Performance Evaluation of a Pilot-scale Microbubble-aerated Biofilm Reactor .....	LIU Chun, ZHANG Jing, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2632)
Nitrogen Removal Performance of Novel HABR Reactor over CANON Process .....	BAO Lin-lin, CHEN Wan-qiu (2639)
Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water .....	LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (2646)
Characteristics of Microbial Community in Each Compartment of ABR ANAMMOX Reactor Based on High-throughput Sequencing .....	CHEN Chong-jun, ZHANG Hai-qin, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (2652)
Nitrogen Removal and the Characteristics of Denitrification Bacteria Using NUA-DAS Ecofilter .....	WANG Long-mian, QIU Hao-yu, CHE Yu-xiao, <i>et al.</i> (2659)
Coupling of Hydrocarbon Accumulation and Cobalt Removal During Treatment of Cobalt Enriched Industrial Wastewater with <i>Botryococcus braunii</i> Biofilm Attached Cultivation .....	CHENG Peng-fei, WANG Yan, YANG Qi-yong, <i>et al.</i> (2666)
Isolation of <i>Raoultella</i> sp. sari01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics .....	YAN Wei-zhi, HAO Jian, SUN Jun-song, <i>et al.</i> (2673)
Screening and Nitrogen Removing Characteristics of Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria SLWX <sub>2</sub> from Sea Water .....	CHENG Yu, LI Qiu-fen, FEI Yu-tao, <i>et al.</i> (2681)
Biodiversity of Thiocyanate-degrading Bacteria in Activated Sludge from Coking Wastewater .....	XU Wei-chao, MENG Xiao-jun, YIN Li, <i>et al.</i> (2689)
Responses of Plankton Microeukaryotic Community to Increasing Temperatures Created by Power Plant Thermal Discharges .....	DAI Wen-fang, YANG Shi-ye, QUE Zhi-jia, <i>et al.</i> (2696)
Characteristics of Soil Microbial Community Structure in the Rhizospheric Soil of <i>Ammopiptanthus mongolicus</i> by Phospholipid Fatty Acid (PLFA) .....	ZUO Yi-ling, HE Xue-li, WANG Shao-jie, <i>et al.</i> (2705)
Response of Soil Respiration to Extreme Precipitation in Semi-arid Regions .....	ZHAO Man, WANG Rui, LI Ru-jian, <i>et al.</i> (2714)
Features and Influencing Factors of N <sub>2</sub> O Emissions from Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir .....	LI Rui, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2721)
Denitrification Loss and N <sub>2</sub> O Emission from Different Carbon Inputs in Orchard Drains Sediments .....	GAO Xue-mei, SHE Dong-li, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (2731)
Emissions Characteristics of Greenhouse Gas from Sewage Sludge Composting Process in Winter .....	YI Jian-ting, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (2738)
Distribution and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils from Shergyla Mountain, Southeast Tibetan Plateau .....	LUO Dong-xia, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2745)
Applications of Geostatistical Analyses and Stochastic Models to Identify Sources of Soil Heavy Metals in Wuqing District, Tianjin, China .....	SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, <i>et al.</i> (2756)
Effects of Soil Moisture and Temperature Variations on Organic Carbon Mineralization of Purple Soil in the Hydro-fluctuation Belt of the Three Gorges Reservoir .....	DING Chang-huan, WANG Lian-ge, TANG Jiang, <i>et al.</i> (2763)
Reduction Effect of Reduced Phosphorus Fertilizer and Combining Organic Fertilizers on Phosphorus Loss of Purple Soil Sloping Field .....	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2770)
Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil .....	DU Guang-hui, RAO Wei, LI Xin, <i>et al.</i> (2779)
Comparison of the Persistence of a Combined Amendment Stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in Polluted Paddy Soil .....	WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (2791)
Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism .....	SHANG Ru, ZHU Neng-wu, KANG Nai-xin, <i>et al.</i> (2799)
Preparation of $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH <sub>3</sub> .....	XU Bin, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (2807)

# 《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7月15日 第37卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 7 Jul. 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