

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第4期

Vol.34 No.4

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

唐山大气颗粒物中水溶性无机盐的观测研究 苗红妍,温天雪,王丽,李杏茹,王跃思(1225)

鼎湖山 PM_{2.5} 中水溶性离子浓度特征分析 赵亚南,王跃思,温天雪,刘全(1232)

北京夏冬季霾天气下气溶胶水溶性离子粒径分布特征 黄怡民,刘子锐,陈宏,王跃思(1236)

深圳市 PM_{2.5} 化学组成与时空分布特征 云慧,何凌燕,黄晓峰,兰紫娟,李响,曾立武(1245)

福州城市及郊区冬、夏两季大气中多环芳烃特征研究 易志刚,黄幸然,毕峻奇,郭萍萍,郑丽丽(1252)

河西走廊及兰州地区典型有机氯农药的大气残留及时空分布特征 丁中原,毛潇萱,马子龙,田慧,郭强,黄韬,高宏,李军,张干(1258)

淄博市大气污染特征模型模拟及环境容量估算 薛文博,王金南,杨金田,雷宇,燕丽,贺晋瑜,韩宝平(1264)

香溪河秋季水-气界面温室气体通量日变化观测及影响因素分析 黄文敏,朱孔贤,赵玮,余博识,袁希功,冯瑞杰,毕永红,胡征宇(1270)

变异系数法评价人类活动对地下水环境的影响 赵微,林健,王树芳,刘记来,陈忠荣,寇文杰(1277)

基于 ArcSWAT 模型的长乐江流域非点源氮素污染源识别和分析 邓欧平,孙嗣咏,吕军(1284)

西安周边河流溶解无机碳浓度及同位素组成初探 郭威,李祥忠,刘卫国(1291)

滇池流域宝象河暴雨径流初始冲刷效应 郭怀成,向男,周丰,王永华,李发荣,朱翔,毛国柱,于书霞,李娜,盛虎,杨永辉,何成杰,王翠榆(1298)

三峡库区沉积物秋冬初的磷释放通量估算 牛凤霞,肖尚斌,王雨春,刘德富,黎国育,王亮,纪道斌,杨正健(1308)

海南东部河流、河口及近岸水域颗粒态重金属的分布及污染状况 辛成林,任景玲,张桂玲,郭亚平,张国玲,刘素美(1315)

黄河口表层沉积物中重金属的环境地球化学特征 吴斌,宋金明,李学刚(1324)

扎龙湿地沉积物重金属空间分布特征及其潜在生态风险评价 叶华香,臧淑英,张丽娟,张玉红(1333)

上海市典型疏浚泥重金属生态风险评价 唐庆丽,程金平,高昊旻,姚磊,蒋真毅,吴旻,谢翠松,梁海,王鹤,皮帅帅,余朝毅(1340)

我国沿海地区城镇污水处理厂污泥重金属污染状况及其处置分析 张灿,陈虹,余忆玄,王立军,韩建波,陶平(1345)

江苏某地长江、太湖水源水及出厂水中有机物雌激素活性的比较 金涛,吕学敏,曾一凡,张冰冰,马鲲鹏,姜朴,唐非(1351)

北京市污水处理厂中邻苯二甲酸酯污染水平及其归趋 周益奇,刘云霞(1357)

降解 DMF 引起污泥毒性及其毒性空间分布特性研究 胡园园,杨娜,丁毅,徐文璐,陈秀荣,艾奇峰,陈善佳,王利鹏,黄华(1363)

渤海湾有机锡污染对野生脉红螺的生态风险 安立会,张燕强,宋双双,刘玥,高俊敏,陈浩,赵兴茹,雷坤,郑丙辉(1369)

巨牡蛎(*Crassostrea* sp.)对燃煤电厂脱硫海水中汞的生物累积 刘锡尧,袁东星,陈耀瑾(1374)

咪唑氯盐离子液体对蚯蚓急性毒性及体重影响研究 黄若男,范军杰,涂宏志,谭凌燕,刘惠君,徐冬梅(1380)

铝盐混凝除砷影响因素及机制研究 陈桂霞,胡承志,朱灵峰,童华卿(1386)

混凝和活性炭吸附去除微污染源水中 DON 的研究 刘冰,余国忠,古励,赵承美,李清飞,翟慧敏(1392)

活性炭催化臭氧氧化扑热息痛的机制研究 王佳裕,戴启洲,鱼杰,颜亦舟,陈建孟(1402)

氯酚溶液的 γ 辐照还原降解研究 彭云霞,何仕均,龚文琪,王建龙(1411)

C/N 比对反硝化过程中亚硝酸盐积累的影响分析 袁怡,黄勇,邓慧萍,盛学敏,潘杨,李祥(1416)

以甲醇为碳源生物反硝化过程释放一氧化二氮的试验研究 翟晓峰,蒋成爱,吴光学,曾运涛(1421)

固体纤维素类废物作为反硝化碳源滤料的比选 李斌,郝瑞霞(1428)

基于能源回收的城市污水厌氧氨氧化生物脱氮新工艺 卢健聪,高大文,孙学影(1435)

多模式厌氧/缺氧/好氧污水处理工艺的稳态与动态模拟 周振,吴志超,王志伟,杜兴庄,蒋玲燕,邢灿(1442)

高氨氮废水与城市生活污水短程硝化系统菌群比较 赵志瑞,马斌,张树军,李滨,白志辉,王晓辉,庄国强,张洪助(1448)

活性污泥絮体的分形结构分析 阮晓东,刘俊新(1457)

负荷交替法快速培养好氧硝化颗粒污泥的研究 沈娜,杨昌柱,濮文虹,罗应东(1464)

预加不同比例不同粒径好氧颗粒对 SBR 中好氧颗粒污泥形成的影响 熊光城,濮文虹,杨昌柱(1472)

同时回收氮磷提高碱性发酵污泥脱水性能的机制研究 张超,陈银广,顾国维(1479)

利用流式细胞仪分选技术研究湖泊真核超微藻的遗传多样性 谢薇薇,袁伊,王志伟,孔繁翔,史小丽(1485)

阿魏酸和香豆素对铜绿微囊藻的化感作用 郭亚丽,傅海燕,黄国和,高攀峰,柴天,严滨,廖欢(1492)

象山港国华电厂强增温海域浮游动物群落结构和多样性的时空特征 朱艺峰,黄简易,林霞,杨莹,邢超,严小军(1498)

环氧树脂降解嗜盐菌的筛选及其处理高盐环氧树脂废水的特性研究 王进,徐真,彭书传,夏明山,岳正波,陈天虎(1510)

铜绿假单胞菌胞内酶粗提液对十溴联苯醚的降解 史广宇,尹华,叶锦韶,彭辉,张娜,何宝燕(1517)

酵母提取物对葡萄糖发酵生产生物破乳菌 *Alcaligenes* sp. S-XJ-1 的影响 黄翔峰,王凯,黎明霞,王彩林,陆丽君,刘佳(1524)

玉米秸秆厌氧降解复合菌系的微生物群落结构 乔江涛,郭荣波,袁宪正,师晓爽,许晓晖,范晓蕾,邱艳玲(1531)

红霉素对产甲烷菌的抑制及其驯化 刘子旭,孙力平,李玉友,邱春生(1540)

4 种 NAPLs 污染物在二维砂箱中的指进锋面形态特征研究 杨宾,李慧颖,伍斌,杜晓明,李发生(1545)

污灌区土壤中多环芳烃的垂直分布及可能来源 姚林林,张彩香,李佳乐,廖小平,王焰新(1553)

呼和浩特市不同功能区土壤重金属污染特征及评价 郭伟,孙文惠,赵仁鑫,赵文静,付瑞英,张君(1561)

水稻光合同化碳在土壤不同粒径、密度分组中的分配特征 李苗苗,聂三安,陈晓娟,罗璐,朱捍华,石辉,葛体达,童成立,吴金水(1568)

亚热带不同稻田土壤微生物生物量碳的剖面分布特征 盛浩,周萍,袁红,廖超林,黄运湘,周清,张杨珠(1576)

施用堆腐有机肥对水稻土中六氯苯脱氯降解影响 刘翠英,蒋新(1583)

螯合剂和生物表面活性剂对 Cu、Pb 污染壤土的淋洗修复 刘霞,王建涛,张萌,王力,杨亚提(1590)

不同温度下烧制的秸秆炭对可变电荷土壤吸附 Pb(II) 的影响 蒋田雨,姜军,徐仁扣,周立祥,王世梅(1598)

绿色木霉改性玉米秸秆溢油吸附剂的制备及其性能研究 蓝舟琳,彭丹,郭楚玲,朱超飞,薛秀玲,党志(1605)

改性与成型层状氢氧化镁铝对不同水体中 PO₄³⁻ 的脱除性能 邢坤,王海增(1611)

羧基化碳纳米管载铂催化剂对微生物燃料电池阴极氧还原性能的影响 涂丽杏,朱能武,吴平霄,李平,吴锦华(1617)

新型生物质活性炭烟气脱硫研究 刘洁岭,汤争光,陈杰,蒋文举,江霞(1623)

城市工业行业能源消费强度等级划分方法及应用 毛建素,马兰(1628)

厦门城市化进程中的居民食物碳消费及其环境负荷 闫祯,崔胜辉,李桂林,任引,徐礼来(1636)

《环境科学》征订启事(1283) 《环境科学》征稿简则(1332) 信息(1350,1509,1582,1644) 专辑征稿通知(1523)

活性炭催化臭氧氧化扑热息痛的机制研究

王佳裕, 戴启洲*, 鱼杰, 颜亦舟, 陈建孟

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032)

摘要: 采用活性炭催化臭氧处理典型解热镇痛药扑热息痛, 研究了活性炭/臭氧体系的协同效应, 优化了工艺参数, 分析了降解产物并探讨了降解机制. 结果表明: 在臭氧活性炭体系下, 反应 60 min 后, TOC 的去除率为 55.11%, 效果明显优于臭氧体系的 20.22% 和活性炭体系的 27.39% 之和, 具有明显的协同作用, 并且 BOD_5/COD 比值从反应前的 0.086 提高到反应后的 0.543, 可生化性显著提高. 研究了 pH、臭氧投加量、污染物初始浓度和活性炭投加量等操作参数的作用规律. 在此基础上, 探讨了臭氧活性炭体系在不同 pH 下的催化反应机制, 发现在酸性条件下是吸附和臭氧直接氧化共同作用, 在碱性条件下以活性炭催化臭氧氧化为主.

关键词: 催化臭氧化; 活性炭; 扑热息痛; 降解机制

中图分类号: X787 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)04-1402-09

Mechanism of Catalytic Ozonation for the Degradation of Paracetamol by Activated Carbon

WANG Jia-yu, DAI Qi-zhou, YU Jie, YAN Yi-zhou, CHEN Jian-meng

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The degradation of paracetamol (APAP) in aqueous solution was studied with ozonation integrated with activated carbon (AC). The synergistic effect of ozonation/AC process was explored by comparing the degradation efficiency of APAP in three processes (ozonation alone, activated carbon alone and ozonation integrated with activated carbon). The operational parameters that affected the reaction rate were carefully optimized. Based on the intermediates detected, the possible pathway for catalytic degradation was discussed and the reaction mechanism was also investigated. The results showed that the TOC removal reached 55.11% at 60 min in the AC/O₃ system, and was significantly better than the sum of ozonation alone (20.22%) and activated carbon alone (27.39%), showing the great synergistic effect. And the BOD_5/COD ratio increased from 0.086 (before reaction) to 0.543 (after reaction), indicating that the biodegradability was also greatly improved. The effects of the initial concentration of APAP, pH value, ozone dosage and AC dosage on the variation of reaction rate were carefully discussed. The catalytic reaction mechanism was different at different pH values; the organic pollutions were removed by adsorption and direct ozone oxidation at acidic pH, and mainly by catalytic ozonation at alkaline pH.

Key words: catalytic ozonation; activated carbon; paracetamol; degradation mechanism

医药废水由于其浓度高、毒性大、可生化性差等特点, 单独用传统生物法很难达到理想的去除效果^[1-3], 已引起广泛关注^[4-7]. 扑热息痛(化学名称为对乙酰氨基酚)是一种常见的解热镇痛药, 是我国原料药产量最大的药物品种之一^[8], 环境中的扑热息痛会对生物造成遗传毒性、肝毒性、内分泌干扰等负效应^[9-11]. 扑热息痛废水是一类难化学氧化、难生物降解、有毒有害的废水, 是急需重点解决的一类制药废水^[12, 13].

臭氧由于其很高的氧化还原电位(2.07 V)、对环境的友好性和潜在的应用性越来越受到人们的关注^[14-16]. 尤其是在碱性条件下, 臭氧分解产生极强氧化性的羟基自由基, 羟基自由基与有机物进行取代、加合、电子转移、断键等反应, 氧化有机污染物时无选择性且不会造成二次污染, 能把大分子难降

解有机污染物氧化降解成低毒或无毒的小分子物质, 提高废水的可生化性^[17, 18].

然而, 在废水污染控制领域, 采用单独臭氧氧化时, 存在氧化不彻底导致废水矿化效率及臭氧的利用率偏低等难题^[19]. 因此, 催化臭氧氧化技术日益受到人们的青睐, 其中以非均相催化臭氧氧化尤为突出^[16, 20]. 活性炭因为其具有较大的比表面积、发达的孔隙结构和良好的吸附和催化性能, 在催化臭氧技术用于水处理领域具有较好的应用前景^[21-23]. 但是, 目前活性炭用于催化臭氧处理高浓度制药废水方面的研究还相对比较少, 其降解效率、降解机

收稿日期: 2012-07-17; 修订日期: 2012-09-18

基金项目: 浙江省重大科技专项(2008C13014-6); 浙江省重点科技创新团队项目(2011R09048-04)

作者简介: 王佳裕(1986~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: wjy861215@163.com

* 通讯联系人, E-mail: dqz@zjut.edu.cn

制、活性炭的作用机制等工作仍亟待研究。

本文以典型解热镇痛药扑热息痛为模型污染物,采用活性炭作为催化剂,开展了催化臭氧降解扑热息痛的研究。探讨了臭氧/活性炭体系的协同作用,研究了 pH、臭氧投加量、活性炭投加量及初始浓度等影响因素对催化臭氧氧化扑热息痛的作用规律;分析了催化臭氧氧化扑热息痛的中间产物和降解路径;提出了臭氧活性炭体系在不同 pH 下的催化反应机制。

1 材料与与方法

1.1 试剂

扑热息痛(paracetamol, APAP)购于上海百灵威科技有限公司,纯度为 99%,结构如图 1 所示。实验所用活性炭为椰壳活性炭,目数为 40~80。实验中的其他试剂均为分析纯,pH 值采用硫酸和氢氧化钠进行调节。实验所用的溶液均用超纯水配制。

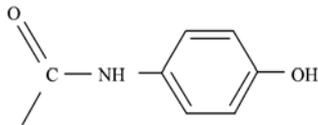


图 1 扑热息痛的结构式

Fig. 1 Structure of paracetamol

1.2 实验步骤与方法

实验装置由臭氧发生系统(爱康 CFY-3 型臭氧发生器,杭州荣欣电子设备有限公司,气源为纯氧)、圆柱形内循环反应器(有机玻璃材质,反应器外管内径为 80 mm、内管内径为 50 mm,高 650 mm,有效容积为 1.5 L)和尾气收集系统 3 部分组成。反应器运行时,由臭氧发生器产生的气态臭氧经过反应器内管底端的砂芯曝气头进入反应器内管,随着臭氧在反应器内的扩散,活性炭能在反应器内分布均匀。臭氧流量由气体流量计控制,尾气中未反应的臭氧由硫代硫酸钠溶液吸收后外排。

实验在室温下进行,配制不同浓度的 APAP 溶液加入反应器内,调节所需 pH(硫酸或氢氧化钠)、臭氧流量,加入一定量的活性炭,在反应不同时间后定时取样,样品经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后进行分析。

1.3 活性炭的表征

活性炭的比表面积、孔容孔径采用 ASAP 2020 型(美国 Micromeritics 公司)分析仪进行分析。活性炭的形貌采用 S24700 型(日本 Hitachi 公司)扫描电镜进行分析,扫描电压为 15 kV。

1.4 分析方法

APAP 采用高效液相色谱分析(Agilent1200 Series,美国 Agilent 公司),色谱柱采用 C18 反相柱,柱温为 30℃,流动相为甲醇和水,其比例为甲醇:水为 15:85(体积比),流速为 0.8 mL·min⁻¹,进样量为 5 μL,检测器为紫外检测器,检测波长为 254 nm。

降解过程中产生的中间产物的分析采用 Agilent GC(7890)/MS(5975)分析仪进行分析测定。样品预处理:在取出的样品中加入等体积的乙酸乙酯,萃取 15 min,静置 10 min,取上清液 1 mL 于液相样品瓶中,采用氮吹仪吹干,然后加入衍生化试剂:双(三甲基烷基)三氟乙酰胺(1% 三甲基氯硅烷)即 BSTFA(1% TMCS) 20 μL,吡啶 5 μL,水浴 60℃,2.5 h 后,加入 100 μL 乙酸乙酯。色谱柱为 HP-5(30 m×0.32 mm×0.25 μm)。升温程序为:70℃下保持 5 min,以 5℃·min⁻¹升到 280℃并保持 5 min。其它参数:电子能量为 70 eV,载气为氦气且恒流流速为 1 mL·min⁻¹,进样口温度为 180℃,离子源温度为 220℃。

反应过程中产生的小分子有机酸及其他阴离子采用离子色谱(Dionex ICS-2000,美国戴安公司)分析,其中阴离子有机酸分析柱:戴安 IonPac AS19(4 mm×250 mm),电导检测器;淋洗液:KOH 溶液,流速为 1.0 mL·min⁻¹,进样量为 2 mL。pH 值采用雷磁 pHs-3E 型 pH 计(上海精科仪器公司)进行分析。液相中臭氧的浓度均采用靛蓝法测定^[24]。BOD₅ 采用 OxiTop IS BOD 测试仪(德国 WTW 公司)进行测定,COD 的检测采用国标法测定,TOC 采用岛津 TOC-VCPH 自动分析仪进行测定。

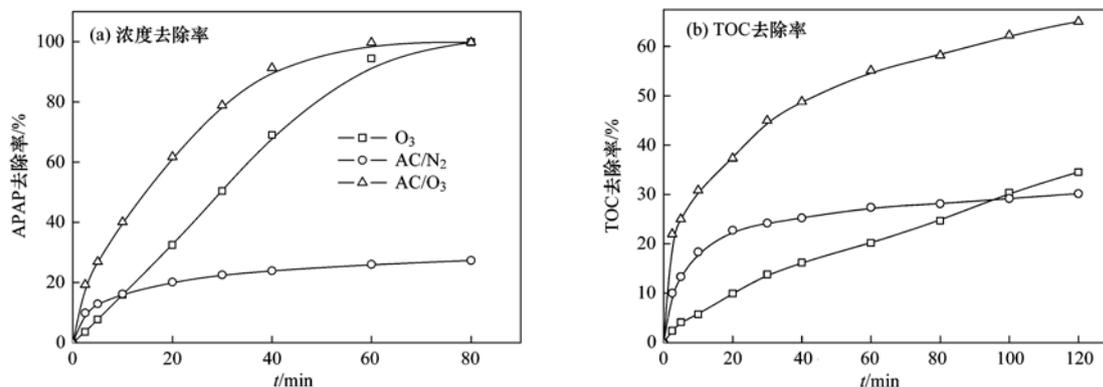
2 结果与讨论

2.1 协同效应

在 APAP 浓度 2 000 mg·L⁻¹ 条件下,考察 3 种不同体系(O₃、AC 及 AC/O₃)对反应的影响。实验结果见图 2,图 2(a)为 3 种不同体系下 APAP 的降解效率,图 2(b)为 3 种不同体系下 TOC 的去除率。由图 2 可以看出,单独臭氧体系下,反应 60 min 后,APAP 和 TOC 的去除率分别为 94.43% 和 20.22%;单独活性炭体系下,反应 60 min 后,APAP 的去除率为 26.02%。而在 AC/O₃ 体系下,反应 60 min 后 APAP 的去除率为 99.74%,TOC 的去除率明显超过了其他 2 个体系的总和,达到了 55.11%。反应 120 min 后,O₃、AC 及 AC/O₃ 这 3 种不同体系下的 TOC 的去除率分别为 34.52%、30.16% 和 65.05%,AC/

O₃ 体系下 TOC 去除率也显著超过了其他 2 个体系. 因此, AC/O₃ 体系对于水体中的 APAP 具有良好的

去除效果, 有机物的矿化率明显提高且远远超过其他 2 个体系.



APAP 浓度 $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, O₃ 或 N₂ 投加量 $48 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, 活性炭投加量 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

图 2 3 种不同体系下的处理效果比较

Fig. 2 Comparison of three processes for degradation and mineralization of APAP

这主要是因为: ①颗粒活性炭本身是一种良好的吸附剂, 它可以吸附水溶液中一定量的污染物; ②活性炭在 AC/O₃ 体系中起着十分重要的作用, 由于活性炭的存在, 臭氧被迅速催化分解为 $\cdot\text{OH}$ ^[25], 而 $\cdot\text{OH}$ 是一种强氧化性物种, 能够无选择性地氧化水中的有机物, 因此 AC/O₃ 体系能够大大提高有机物的矿化率.

为了定量研究 AC/O₃ 体系的催化氧化效果是否具有协同作用, 引入协同因子 f ^[26], 具体计算如公式(1)所示:

$$f = \frac{\eta_{\text{AC/O}_3}}{\eta_{\text{AC}} + \eta_{\text{O}_3}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\eta_{\text{AC/O}_3}$ 、 η_{AC} 、 η_{O_3} 分别为对应 3 种体系 (AC/O₃、AC 及 O₃) 下的 TOC 去除率. 由图 2 可知, 在反应 60 min 后, 测得 TOC 在单独臭氧体系下, 单独活性炭体系下, 臭氧活性炭体系下的去除率依次为 20.22%、26.02%、55.11%, 按式(1)进行计算, $f=1.2$, $f>1$, 表明臭氧活性炭体系降解污染物的过程中, 具有较为明显的协同作用.

2.2 工艺参数的优化

2.2.1 pH 的影响

pH 是影响降解效率的重要因素之一^[27]. 初始浓度为 $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 APAP 溶液, 臭氧投加量为 $48 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 及活性炭投加量为 $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 调节 APAP 溶液的不同 pH 并进行臭氧氧化降解, 考察不同 pH 对反应的影响. 实验结果如图 3(a) 所示, 在 pH 为 12 的碱性条件下, APAP 的降解效率好于中性条件和酸性条件. 在 pH 为 12 的碱性条件下, 反

应 40 min 后, 91.26% 的 APAP 可以被去除, 而在 pH 2.0、7.0 和 9.0 条件下, APAP 的去除效率分别为 82.55%、84.06%、87.87%. pH 的升高增加了反应速率. 这主要是因为, 在酸性条件下, 臭氧对有机物的氧化是直接反应, 反应速度较慢且有选择性^[28]. 在碱性溶液中, 由于 OH^- 对水中臭氧的分解起到了明显的催化引发链反应的作用, 臭氧迅速自分解产生 HO_2^- , HO_2^- 会催化诱发生成 $\cdot\text{OH}$; 另外, 投加的 AC 也是一种良好的催化剂, 能够加快臭氧的分解产生更多的 $\cdot\text{OH}$ ^[25, 29]. 生成的 $\cdot\text{OH}$ 能够无选择性地氧化降解有机污染物, 达到较高的去除效果^[30]. 随着 pH 的升高, 臭氧分解形成 $\cdot\text{OH}$ 的速度加快, 因此, 当 pH = 12 时 APAP 去除率较高.

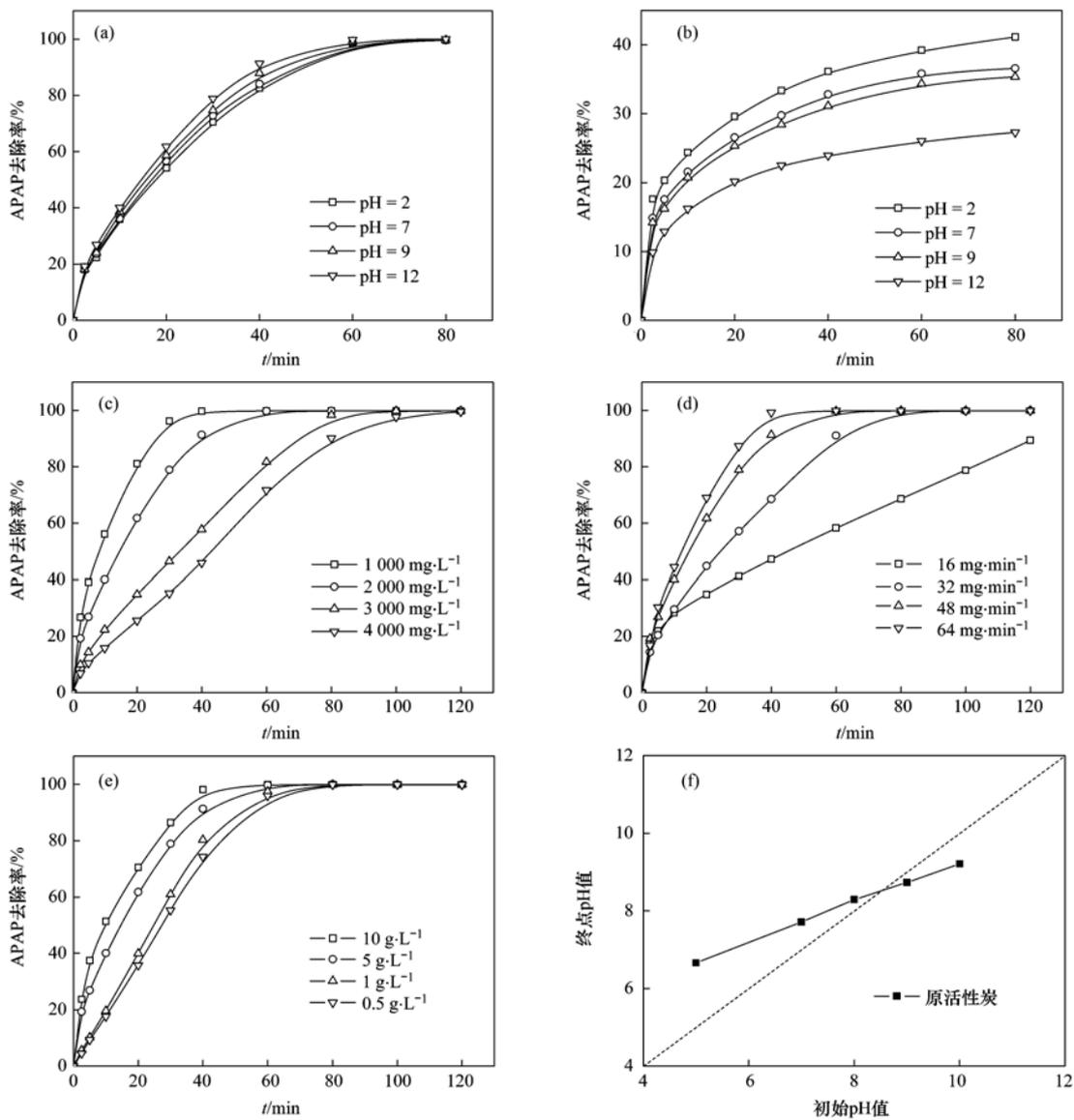
图 3(b) 显示的是不同 pH 条件下活性炭吸附对于 APAP 去除率的影响. APAP 的去除率从 pH = 12 时的 27.29% 升高到 pH = 2 时的 41.14%. 可见, 在酸性条件下, 活性炭对于 APAP 的吸附性更好. 而在不同 pH 条件下活性炭的吸附性能的差异主要是受到活性炭表面电势和 APAP 的解离常数 (pK_a) 的影响^[25], 图 3(f) 是采用滴定法测定的活性炭的 pH 等电点 (pH_{PZC}), 可以看出, 原活性炭的 pH_{PZC} 为 8.52, 可见原活性炭表面总体呈弱碱性. 当 pH 小于 pH_{PZC} 8.52 时, 活性炭表面官能团将呈现正电荷的表面电位; 而当 pH 增大到大于 pH_{PZC} 8.52 后, 活性炭的表面官能团将逐渐呈现出负电荷的表面电位. APAP ($\text{pK}_a = 9.51$) 在 pH 低于 pK_a 的溶液中, 溶液中的 APAP 是未离解的, APAP 主要以分子态分布在水溶液中; 而当 pH 高于 pK_a 时, 溶液中的部分

APAP 开始解离,解离出相应的离子,溶液中开始出现分子态 APAP 和离子态 APAP 共存的现象. 而离子态 APAP 带负电荷,与活性炭之间发生静电排斥作用,使活性炭的吸附性变差. 尤其是在 pH 为 12 时,活性炭的表面呈现负电荷的表面电位,大量 APAP 解离出带负电荷的对乙酰氨基酚离子. 这些带负电荷的离子由于静电排斥作用影响整个吸附过程,最终使活性炭的吸附性下降. 所以活性炭的吸附性在 pH 为 12 时较弱,而在此 pH 条件下 APAP 的去除率又是最高. 因此,AC/O₃ 体系在酸碱不同 pH 条件下的反应机制是不同的^[31]:在酸性条件下是吸附和臭氧直接氧化共同作用,在碱性条件下

以活性炭催化臭氧氧化为主.

2.2.2 APAP 初始浓度的影响

配制不同初始浓度的 APAP 溶液,调节臭氧投加量为 48 mg·min⁻¹和活性炭投加量为 5 g·L⁻¹,pH 为 12,考察不同初始浓度对反应的影响. 实验结果如图 3(c). 从中可以看出,随着初始浓度从 1 000 mg·L⁻¹增加到 4 000 mg·L⁻¹,反应 30 min 后,APAP 的去除率从 96.22% 下降到 35.22%. 从而得出随着 APAP 初始浓度不断增大,APAP 的去除率会不断下降. 这可能有以下原因:①APAP 的去除效率主要是依靠溶液中羟基自由基产生的量和活性炭的量及其吸附能力. 由于本实验是在相同的实验条件下进



(a) pH 的影响; (b) 活性炭在不同 pH 下的吸附性; (c) APAP 初始浓度的影响;
(d) 臭氧投加量的影响; (e) 活性炭投加量的影响; (f) 原活性炭的 pH 等电点

图 3 工艺参数的影响

Fig. 3 Effect of operational parameters

行的,所以羟基自由基产生量和活性炭的投加量及其吸附能力都是几乎相同的. 因此在一定的时间内,降解的 APAP 量是一定的,在初始 APAP 浓度高的情况下降解效率会有所下降. ②反应过程中,中间产物出现并参与竞争反应,初始浓度越高,中间产物的含量也越高,对反应影响也越大^[30].

2.2.3 臭氧投加量的影响

配制 APAP 初始浓度为 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 活性炭投加量为 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 12, 考察了 4 种不同臭氧投加量对 APAP 降解效率的影响. 实验结果如图 3(d) 所示, 从中可以看出随着臭氧投加量由 $16\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $64\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, 反应 30 min 后, APAP 的去除率从 41.24% 增加到 87.30%. 这主要是因为当臭氧投加量增加时传质速率增加, 使水溶液中的臭氧浓度及臭氧分解为羟基自由基的速率增加, 即氧化剂的数量及浓度提高, 污染物与氧化剂的接触概率大大增加, 继而提高降解效率. 但反应速率并非呈线性增长, 臭氧投加量及反应时间增加后, 臭氧利用效率降低^[32]. 当臭氧投加量达到 $64\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 反应速率的增加量已经很小, 已明显不及前 2 个增加量. 说明只增加臭氧投加量来提高反应速率是不经济的, 应根据经济和效率关系来选择合适的臭氧投加量.

2.2.4 活性炭投加量的影响

配制 APAP 初始浓度为 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 调节臭氧投加量为 $48\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, pH 为 12, 考察了 4 种不同活性炭投加量催化降解 APAP 的效果. 由图 3(e) 得出, 增加活性炭的投加量能明显提高 APAP 的降解效率. 反应 30 min 后, APAP 降解效率由活性炭投加量 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 55.27% 提高到活性炭投加量 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 86.40%. 主要原因是: 首先活性炭的投加量由 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 由于活性炭量的增加, 反应体系的整体吸附能力在增加, 所以 APAP 的去除率提高; 其次, 活性炭是反应过程中的催化剂, 随着催化剂投加量的增加, 更多的活性炭参与到催化反应中, 使得溶液中产生更多的羟基自由基, 从而提高了反应速率; 另外, 在 AC/O_3 体系中, APAP 的去除率明显好于单独臭氧体系和单独活性炭体系, 所以随着活性炭投加量的增加体系的协同效应可能会有所提高.

2.3 可生化性的评价

表 1 列出了初始浓度的 APAP 溶液、 O_3 处理 120 min 后的溶液和 AC/O_3 处理 120 min 后的溶液 BOD_5/COD 比值. 由表 1 可见, 原水 (APAP $2\,000$

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 是一种难生物降解的有机废水, BOD_5/COD 比值只有 0.086, 因为扑热息痛本身是一种具有苯环且具有生物毒性的有机物. 当单独用 O_3 降解 APAP 时, BOD_5/COD 比值从反应前的 0.086 提高到反应后的 0.347; 而用活性炭催化臭氧降解 APAP 时, BOD_5/COD 比值从反应前的 0.086 提高到反应后的 0.543. 可见单独和催化臭氧氧化都能够提高 BOD_5/COD 比值, 尤其是在活性炭催化臭氧降解 APAP 时可生化性提高更为显著, 扑热息痛被开环降解成易于生物降解的物质, 这有利于降低废水的生物毒性, 提高后期生物降解的效率^[33].

表 1 单独和催化臭氧氧化 120 min 后的 BOD_5/COD 比值

Table 1 BOD_5/COD ratio after 120 min for single and catalytic ozonation

水样	$\text{COD}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	BOD_5/COD
原水	3 508	0.086
单独 O_3 处理	1 801	0.347
AC/O_3 处理	1 059	0.543

3 降解机制分析

3.1 降解过程中小分子酸的变化情况

通过 GC-MS、HPLC、IC 等分析手段, 在活性炭催化臭氧氧化过程中, 产生了大量中间产物, 如表 2 所示, 主要包括对氨基酚、对苯二酚、邻苯二酚、甲酸、乙酸、草酸、丁二酸、顺丁烯二酸以及反丁烯二酸等. 本研究选取典型小分子有机酸甲酸、乙酸和草酸来说明中间产物的变化过程. 图 4 分别是反应过程中甲酸、乙酸和草酸的变化情况. 从中可以看出, 在臭氧体系中, 甲酸、乙酸分别在反应开始的 60 min 和 80 min 内得到了较大的积累, 之后开始减少; 而草酸在 120 min 的反应时间内一直在增加, 还没有达到最大值. 而在 AC/O_3 体系中, 甲酸、乙酸分别在反应开始的 40 min 和 60 min 内得到了较大的积累, 之后开始减少, 最后达到一个稳定值; 草酸在反应开始后不断增加, 在 120 min 时已接近达到最大值, 并且 3 种小分子酸在降解 120 min 后的量都明显少于单独臭氧氧化. 中间产物降解效率高主要是因为 AC/O_3 体系中臭氧被迅速催化分解为 $\cdot\text{OH}$, 而 $\cdot\text{OH}$ 氧化有机物具有快速、无选择性的特点. 中间产物的去除效率也反映了 COD 的去除效率. 显然在 AC/O_3 体系中中间产物去除率高, 说明在该条件下 COD 去除率高, 这与实验结果是一致的. 中间产物降解效率的提高, 大大增强了反应过程中 COD 的去除, 充分说明了活性炭在降解过程中的催化作用.

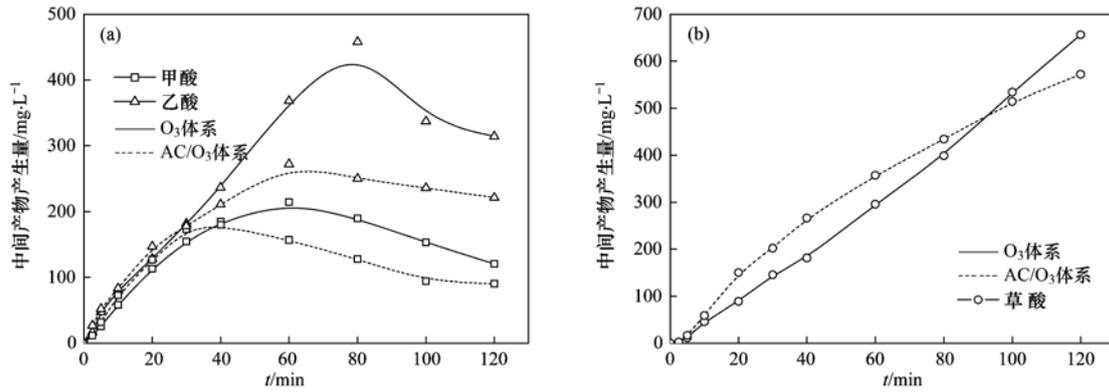
图4 O₃体系和AC/O₃体系中甲酸、乙酸和草酸的产生情况Fig. 4 Production of formic acid, acetic acid and oxalic acid in the O₃ (solid lines) and AC/O₃ (dotted lines) systems

表2 催化臭氧氧化过程中检测到的中间产物

Table 2 Intermediates detected during degradation

序号	分子式	结构式	名称	检测方法
D ₁	C ₈ H ₉ NO ₂		APAP	HPLC, GC/MS
D ₂	C ₆ H ₇ NO		对氨基苯酚	GC/MS
D ₃	C ₆ H ₆ O ₂		对苯二酚	GC/MS
D ₄	C ₆ H ₆ O ₂		邻苯二酚	GC/MS
D ₅	C ₆ H ₄ O ₂		对苯二醌	GC/MS
D ₆	C ₄ H ₄ O ₄		顺丁烯二酸	HPLC, GC/MS, IC
D ₇	C ₄ H ₄ O ₄		反丁烯二酸	HPLC, GC/MS, IC
D ₈	C ₄ H ₆ O ₄	HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	丁二酸	HPLC, GC/MS
D ₉	C ₂ H ₂ O ₄	HOOC-COOH	草酸	HPLC, GC/MS, IC
D ₁₀	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₃ COOH	乙酸	GC/MS, IC
D ₁₁	CH ₂ O ₂	HCOOH	甲酸	IC
D ₁₂	C ₂ H ₆ NO		乙酰胺	GC/MS

3.2 催化臭氧氧化扑热息痛的降解路径

在催化臭氧氧化 APAP 的过程中,产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等强氧化性活性基团经过取代、加合、电子转移、断键等反应方式降解 APAP. 降解路径如图 5 所示. 一方面 APAP 的 C—N 键容易被 O₃ 或 $\cdot\text{OH}$ 攻击,生成 D₂, D₂ 的 C—N 键进一步被 O₃ 或 $\cdot\text{OH}$ 攻击生成 D₃. 另一方面 APAP 也有可能直接被 O₃ 或 $\cdot\text{OH}$ 降解成 D₃ 或 S₁. S₁ 不稳定进一步分解成 D₄.

生成的 D₃ 和 D₄ 由于电子转移的作用生成 D₅ 和 S₂, 然后开环生成顺丁烯二酸、反丁烯二酸和丁二酸. 然后进一步氧化成乙酸、草酸. 最后生成甲酸后,再生成无害的二氧化碳和水.

4 活性炭催化机制分析

采用 N₂ 吸附-脱附的方式对不同 pH 条件下处理 APAP 前后的活性炭结构进行 BET 表征,结果如

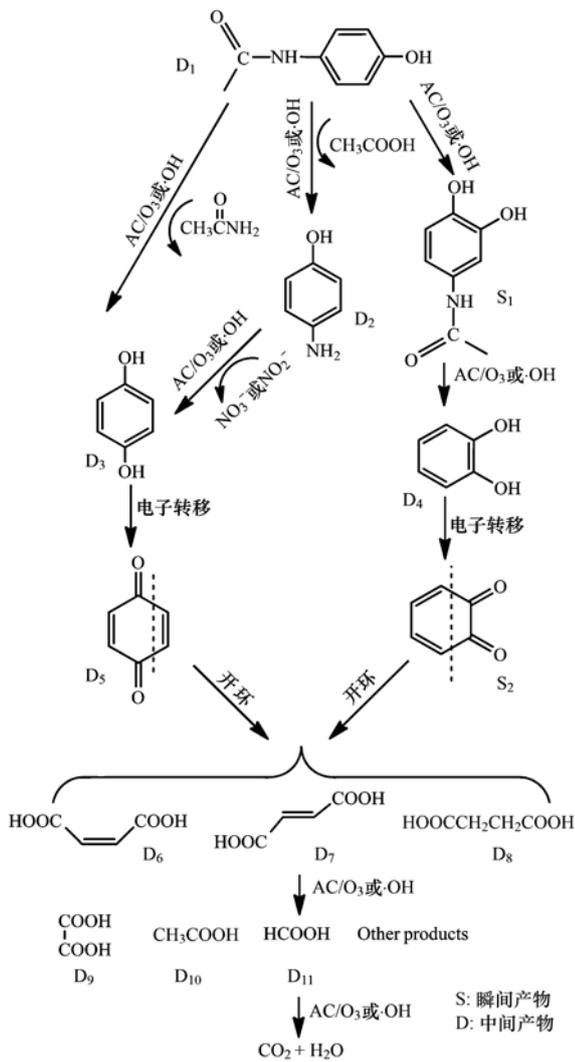


图 5 AC/O₃ 体系中 APAP 可能的降解路径

Fig. 5 Probable degradation pathway of APAP in the AC/O₃ system

表 3 所示. 从中可以看出,原活性炭具有较大的比表面积,比表面积达到了 $777.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 比较反应

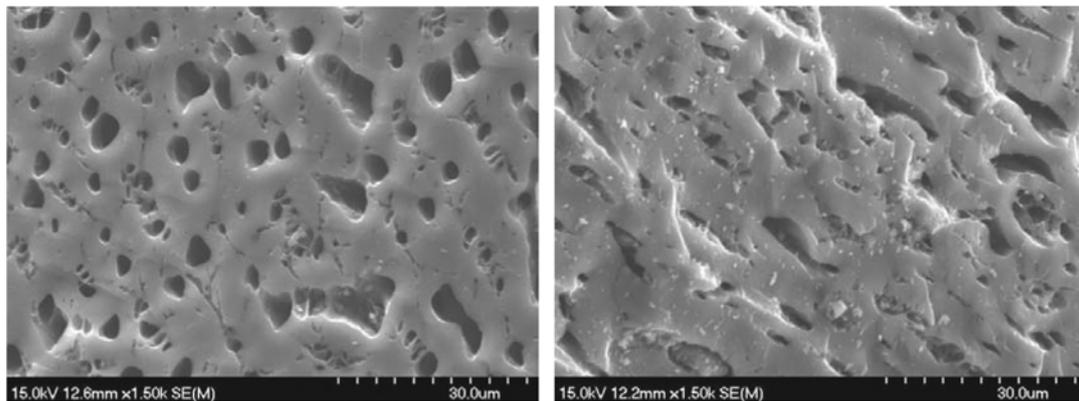
前和反应后的活性炭可以看出,反应后的比表面积、总孔容相比反应前的都有一定的减少,说明降解过程中污染物在活性炭表面上发生了吸附作用. 相比不同 pH 条件下降解 APAP 后得到的活性炭,发现随着 pH 的下降,反应后的活性炭的比表面积和孔容都不断变小,而孔径则不断变大. 这与活性炭在酸碱不同条件下的吸附性吻合,在酸性条件下吸附性强,所以比表面积和孔容都较碱性条件下小,而吸附量大易负载堵塞了活性炭的孔道,孔径则较碱性条件下大. 另外,在碱性条件下,活性炭催化臭氧分解产生羟基自由基降解污染物,从而使活性炭表面吸附的污染物能较快地被强氧化性自由基氧化去除,使活性炭较快地得到再生^[31],也会使比表面积变大,因此重复使用性会较酸性条件下好.

表 3 BET 表征结果

Table 3 Results of BET characterization

样品	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	R_p/nm	$V_p/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
原 AC	777.1	2.130	0.413 8
pH = 2, 反应后 AC	415.7	2.221	0.230 8
pH = 7, 反应后 AC	475.9	2.215	0.265 9
pH = 12, 反应后 AC	486.0	2.193	0.266 5

图 6 分别是活性炭反应前后 SEM 图,从图 6 (a)可以看出,椰壳活性炭具有发达的孔隙结构,这有利于污染物及臭氧的吸附及其表面反应的发生. 从图 6(b)可以看出,反应后,活性炭表面吸附了一定量的污染物,并且其表面孔隙结构有一定的破坏,这主要是活性炭表面受到了大量具有强氧化性的臭氧及羟基自由基等物质的共同作用.



(a) 原活性炭

(b) 反应后活性炭

图 6 反应前后活性炭的 SEM

Fig. 6 SEM micrographs obtained from different activated carbon samples

5 结论

(1) 活性炭催化臭氧氧化水中扑热息痛比单独活性炭体系或单独臭氧体系具有更好的去除效果且有机物的矿化率和可生化性明显提高。研究表明, 在臭氧活性炭体系降解污染物的过程中, 存在明显的协同效应。

(2) 活性炭催化臭氧氧化扑热息痛的效率受 pH、臭氧投加量、污染物初始浓度和活性炭投加量的影响。在相同条件下, pH、臭氧投加量和活性炭投加量的增加会提高 APAP 的降解效率; 而初始浓度的提高会抑制 APAP 的降解效率。

(3) HPLC 和 GC-MS 结果显示: 在活性炭催化臭氧氧化过程中, 产生了大量中间产物, 主要包括对氨基酚、对苯二酚、邻苯二酚、丁二酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、甲酸、乙酸和草酸等, 并提出了催化降解 APAP 的降解路径。

(4) 臭氧活性炭体系在酸碱不同 pH 条件下的反应机制是不同的: 在酸性条件下是吸附和臭氧直接氧化共同作用, 在碱性条件下以活性炭催化臭氧氧化为主。从活性炭的表征看, 在碱性条件下, 活性炭的比表面积、孔容等较大, 活性炭能较快地得到再生, 有较好的重复使用性。

参考文献:

- [1] Joss A, Keller E, Alder A C, *et al.* Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2005, **39**(14): 3139-3152.
- [2] Sirtori C, Zapata A, Oller I, *et al.* Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment[J]. *Water Research*, 2009, **43**(3): 661-668.
- [3] Clara M, Strenn B, Gans O, *et al.* Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2005, **39**(19): 4797-4807.
- [4] Halling-Sørensen B, Nielsen S N, Lanzky P F, *et al.* Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-a review[J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(2): 357-393.
- [5] Termes T A, Meisenheimer M, McDowell D, *et al.* Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(17): 3855-3863.
- [6] Peng X Z, Yu Y Y, Tang C M, *et al.* Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **397**(1-3): 158-166.
- [7] Richardson B J, Lam P K S, Martin M. Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **50**(9): 913-920.
- [8] 刘钰, 杨曦, 高颖. 扑热息痛在硝酸根溶液中的光解研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(6): 1274-1279.
- [9] Sun Q, Huang J, Deng S B, *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China[J]. *Water Research*, 2010, **44**(2): 417-426.
- [10] 高颖, 杨曦, 刘钰. 含碳酸盐水溶液中扑热息痛的光解研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(3): 643-649.
- [11] 魏芳, 周卿伟, 冷守琴, 等. 1 株扑热息痛降解新菌株的选育及其代谢特性研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(6): 1812-1819.
- [12] Skoumal M, Cabot P L, Centellas F, *et al.* Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **66**(3): 228-240.
- [13] Andreozzi R, Caprio V, Marotta R, *et al.* Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system[J]. *Water Research*, 2003, **37**(5): 993-1004.
- [14] 徐新华, 赵伟荣. 水与废水的臭氧处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 44-68.
- [15] Huber M M, Canonica S, Park G Y, *et al.* Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(5): 1016-1024.
- [16] He Z Q, Zhang A L, Song S, *et al.* γ-Al₂O₃ modified with praseodymium: an application in the heterogeneous catalytic ozonation of succinic acid in aqueous solution[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, **49**(24): 12345-12351.
- [17] 何志桥, 宋爽, 杨岳平, 等. 臭氧法降解水中氟苯的动力学研究[J]. *高校化学工程学报*, 2007, **21**(2): 298-303.
- [18] Dai Q Z, Cai S Q, Hua M, *et al.* Degradation of p-toluenesulfonic acid by ozonation: performance optimization and mechanism [J]. *Environment Materials and Environment Management*, 2010, **113-116**(1-3): 1551-1554.
- [19] 刘海龙, 焦茹媛, 赵霞, 等. 活性炭催化臭氧氧化表面活性剂的研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(3): 699-704.
- [20] Hordern B K, Ziólek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **46**(4): 639-669.
- [21] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Ozonation of 1, 3, 6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **39**(4): 319-329.
- [22] Faria P C C, Órfao J J M, Pereira M F R. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon [J]. *Water Research*, 2005, **39**(8): 1461-

- 1470.
- [23] Faria P C C, Órfao J J M, Pereira M F R. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **79**(3): 237-243.
- [24] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. *Water Research*, 1981, **15**(4): 449-456.
- [25] Gu L, Zhang X W, Lei L C. Degradation of aqueous *p*-nitrophenol by ozonation integrated with activated carbon [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**(18): 6809-6815.
- [26] Dai Q Z, Zhou M H, Lei L C. Wet electrolytic oxidation of cationic red X-GRL[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137**(3): 1870-1874.
- [27] He Z Q, Song S, Xia M, *et al.* Mineralization of C. I. Reactive Yellow 84 in aqueous solution by sonolytic ozonation [J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(2): 191-199.
- [28] 蔡少卿, 何月峰, 戴启洲, 等. 臭氧氧化对甲基苯磺酸的动力学模型[J]. *化工学报*, 2011, **62**(5): 1414-1420.
- [29] Gu L, Zhang X W, Lei L C, *et al.* Enhanced degradation of nitrophenol in ozonation integrated plasma modified activated carbons[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, **119**(1-3): 237-244.
- [30] 张凌, 陶莹, 常志显, 等. 臭氧法降解水中对甲基苯磺酸的动力学研究[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(10): 2185-2191.
- [31] 蔡少卿, 戴启洲, 王佳裕, 等. 非均相催化臭氧处理高浓度制药废水的研究[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(7): 1440-1449.
- [32] 何志桥, 宋爽, 周华敏, 等. 臭氧/超声联合降解水中对氨基苯酚的动力学[J]. *化工学报*, 2006, **57**(12): 2964-2969.
- [33] Martins R C, Quinta-Ferreira R M. Screening of ceria-based and commercial ceramic catalysts for catalytic ozonation of simulated olive mill wastewaters[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(3): 1196-1202.

CONTENTS

Water-soluble Inorganic Salts in Ambient Aerosol Particles in Tangshan	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Li, <i>et al.</i> (1225)
Characterization of Water-soluble ions in PM _{2.5} at Dinghu Mount	ZHAO Ya-nan, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (1232)
Characteristics of Mass Size Distributions of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Winter Haze Days of Beijing	HUANG Yi-min, LIU Zi-ru, CHEN Hong, <i>et al.</i> (1236)
Characterising Seasonal Variation and Spatial Distribution of PM _{2.5} Species in Shenzhen	YUN Hui, HE Ling-yan, HUANG Xiao-feng, <i>et al.</i> (1245)
Characteristics of PAHs in the Atmosphere in Winter and Summer in the Urban and Suburban of Fuzhou	YI Zhi-gang, HUANG Xing-ran, BI Jun-qi, <i>et al.</i> (1252)
Seasonal Variation and Spatial Distribution of Typical Organochlorine Pesticides in the Atmosphere of Hexi Corridor and Lanzhou, Northwest China	DING Zhong-yuan, MAO Xiao-xuan, MA Zi-long, <i>et al.</i> (1258)
Simulation of Air Pollution Characteristics and Estimates of Environmental Capacity in Zibo City	XUE Wen-bo, WANG Jin-nan, YANG Jin-tian, <i>et al.</i> (1264)
Diurnal Changes in Greenhouse Gases at Water-Air Interface of Xiangxi River in Autumn and Their Influencing Factors	HUANG Wen-min, ZHU Kong-xian, ZHAO Wei, <i>et al.</i> (1270)
Influence of Human Activities on Groundwater Environment Based on Coefficient Variation Method	ZHAO Wei, LIN Jian, WANG Shu-fang, <i>et al.</i> (1277)
Nitrogen Non-Point Source Pollution Identification Based on ArcSWAT in Changde River	DENG Ou-ping, SUN Si-yang, LÜ Jun (1284)
Study on the Content and Carbon Isotopic Composition of Water Dissolved Inorganic Carbon from Rivers Around Xi'an City	GUO Wei, LI Xiang-zhong, LIU Wei-guo (1291)
First Flush Effects of Storm Events of Baoxiang River in Lake Dianchi Watershed	GUO Huai-cheng, XIANG Nan, ZHOU Feng, <i>et al.</i> (1298)
Estimation of Releasing Fluxes of Sediment Phosphorus in the Three Gorges Reservoir During Late Autumn and Early Winter	NIU Feng-xia, XIAO Shang-bin, WANG Yu-chun, <i>et al.</i> (1308)
Distributions and Pollution Status of Heavy Metals in the Suspended Particles of the Estuaries and Coastal Area of Eastern Hainan	XIN Cheng-lin, REN Jing-ling, ZHANG Gui-ling, <i>et al.</i> (1315)
Environmental Characteristics of Heavy Metals in Surface Sediments from the Huanghe Estuary	WU Bin, SONG Jin-ming, LI Xue-gang (1324)
Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Zhalong Wetland	YE Hua-xiang, ZANG Shu-ying, ZHANG Li-juan, <i>et al.</i> (1333)
Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals of the Typical Dredged Mud in Shanghai	TANG Qing-li, CHENG Jin-ping, GAO Hao-min, <i>et al.</i> (1340)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in Sludge from Wastewater Treatment Plants and Sludge Disposal in Chinese Coastal Areas	ZHANG Can, CHEN Hong, YU Yi-xuan, <i>et al.</i> (1345)
Comparison of the Estrogenic Activity of Organic Compounds in Source Water and Finished Water from the Yangtze River and Taihu Lake in Certain Areas of Jiangsu Province	JIN Tao, LÜ Xue-min, ZENG Yi-fan, <i>et al.</i> (1351)
Occurrence and Fate of Phthalates in Wastewater Treatment Plants in Beijing, China	ZHOU Yi-qi, LIU Yun-xia (1357)
Research on Sludge Toxicity Caused by DMF Biodegradation and Toxicity Spatial Distribution in Sludge Floes	HU Yuan-yuan, YANG Na, DING Yi, <i>et al.</i> (1363)
Study on the Ecological Risk of Wild Veined Rapa Whelk (<i>Rapana venosa</i>) Exposed to Organotin Compounds in Bohai Bay, China	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, SONG Shuang-shuang, <i>et al.</i> (1369)
Bioaccumulation of Mercury in <i>Crassostrea</i> sp. Exposed to Waste Seawater Discharged from a Coal-fired Power Plant Equipped with a Seawater Flue-gas Desulfurization System	LIU Xi-yao, YUAN Dong-xing, CHEN Yao-jin (1374)
Effects of Imidazolium Chloride Ionic Liquids on the Acute Toxicity and Weight of Earthworm	HUANG Ruo-nan, FAN Jun-jie, TU Hong-zhi, <i>et al.</i> (1380)
Influencing Factors and Mechanism of Arsenic Removal During the Aluminum Coagulation Process	CHEN Gui-xia, HU Cheng-zhi, ZHU Ling-feng, <i>et al.</i> (1386)
Removal of DON in Micro-polluted Raw Water by Coagulation and Adsorption Using Activated Carbon	LIU Bing, YU Guo-zhong, GU Li, <i>et al.</i> (1392)
Mechanism of Catalytic Ozonation for the Degradation of Paracetamol by Activated Carbon	WANG Jia-yu, DAI Qi-zhou, YU Jie, <i>et al.</i> (1402)
Reductive Degradation of Chlorophenols in Aqueous Solution by Gamma Irradiation	PENG Yun-xia, HE Shi-jun, GONG Wen-qi, <i>et al.</i> (1411)
Effect of C/N Ratio on Nitrite Accumulation During Denitrification Process	YUAN Yi, HUANG Yong, DENG Hui-ping, <i>et al.</i> (1416)
Nitrous Oxide Emission During Denitrification for Activated Sludge Acclimated with Methanol as the Organic Carbon	ZHAI Xiao-feng, JIANG Cheng-ai, WU Guang-xue, <i>et al.</i> (1421)
Comparison and Optimization of Cellulose Carbon Source for Denitrification Filter	LI Bin, HAO Rui-xia (1428)
A Novel Municipal Wastewater Treating Process for Energy Production and Autotrophic Nitrogen Removal Based on ANAMMOX	LU Jian-cong, GAO Da-wen, SUN Xue-ying (1435)
Modeling and Dynamic Simulation of the Multimode Anaerobic/Anoxic/Aerobic Wastewater Treatment Process	ZHOU Zhen, WU Zhi-chao, WANG Zhi-wei, <i>et al.</i> (1442)
Comparing Microbial Community of High Ammonia Wastewater and Municipal Sewage in a Partial Nitrification System	ZHAO Zhi-rui, MA Bin, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (1448)
Analysis of the Fractal Structure of Activated Sludge Floes	RUAN Xiao-dong, LIU Jun-xin (1457)
Rapid Cultivation of Aerobic Nitrifying Granular Sludge with Alternate Loading Method	SHEN Na, YANG Chang-zhu, PU Wen-hong, <i>et al.</i> (1464)
Acceleration of the Formation of Aerobic Granules in SBR by Inoculating Different Proportions and Different Diameters of Mature Aerobic Granules	XIONG Guang-cheng, PU Wen-hong, YANG Chang-zhu (1472)
Mechanisms of the Improvement in Dewaterability of Alkaline Fermented Sludge by Simultaneous Ammonium and Phosphate Recovery	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang, GU Guo-wei (1479)
Use of Flow Cytometric Sorting to Assess the Diversity of Eukaryotic Picophytoplankton of Lakes	XIE Wei-wei, GONG Yi, WANG Zhi-wei, <i>et al.</i> (1485)
Allelopathy Effects of Ferulic Acid and Coumarin on <i>Microcystis aeruginosa</i>	GUO Ya-li, FU Hai-yan, HUANG Guo-he, <i>et al.</i> (1492)
Spatiotemporal Characteristics of Zooplankton Community Structure and Diversity in the Strong Temperature Increment Seawaters near Guohua Power Plant in Xiangshan Bay	ZHU Yi-feng, HUANG Jian-yi, LIN Xia, <i>et al.</i> (1498)
Screening of Epoxy-degrading Halophiles and Their Application in High-salt Wastewater Treatment	WANG Jin, XU Zhen, PENG Shu-chuan, <i>et al.</i> (1510)
Biodegradation of Decabromodiphenyl Ether by Intracellular Enzyme Obtained from <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	SHI Guang-yu, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1517)
Influence of Yeast Extract on the Fermentation of Glucose by the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1	HUANG Xiang-feng, WANG Kai, LI Ming-xia, <i>et al.</i> (1524)
Phylogenetic Analysis of Methanogenic Corn Stalk Degrading Microbial Communities	QIAO Jiang-tao, GUO Rong-bo, YUAN Xian-zheng, <i>et al.</i> (1531)
Inhibition of Methanogenium by Erythromycin and Its Domestation	LIU Zi-xu, SUN Li-ping, LI Yu-you, <i>et al.</i> (1540)
Sand Box Study on Fingering Front Morphology for NAPLs Infiltrated in Homogeneous Porous Media	YANG Bin, LI Hui-ying, WU Bin, <i>et al.</i> (1545)
Vertical Distribution and Possible Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Sewage Area Soil	YAO Lin-lin, ZHANG Cai-xiang, LI Jia-le, <i>et al.</i> (1553)
Characteristic and Evaluation of Soil Pollution by Heavy Metal in Different Functional Zones of Hohhot	GUO Wei, SUN Wen-hui, ZHAO Ren-xin, <i>et al.</i> (1561)
Distribution Characteristics of Rice Photosynthesized Carbon in Soil Aggregates of Different Size and Density	LI Miao-miao, NIE San-an, CHEN Xiao-juan, <i>et al.</i> (1568)
Profile of Soil Microbial Biomass Carbon in Different Types of Subtropical Paddy Soils	SHENG Hao, ZHOU Ping, YUAN Hong, <i>et al.</i> (1576)
Effect of Composting Organic Fertilizer Supplies on Hexachlorobenzene Dechlorination in Paddy Soils	LIU Cui-ying, JIANG Xin (1583)
Remediation of Cu-Pb-Contaminated Loess Soil by Leaching with Chelating Agent and Biosurfactant	LIU Xia, WANG Jian-tao, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (1590)
Effects of Different Temperatures Biochar on Adsorption of Pb(II) on Variable Charge Soils	JIANG Tian-yu, JIANG Jun, XU Ren-kou, <i>et al.</i> (1598)
Preparation and Performance Investigation of <i>Trichoderma viride</i> -Modified Corn Stalk as Sorbent Materials for Oil Spills	LAN Zhou-lin, PENG Dan, GUO Chu-ling, <i>et al.</i> (1605)
Removal of PO ₄ ³⁻ from Solution, Wastewater and Seawater by Modification and Granulation Magnesium and Aluminium Layered Double Hydroxide	XING Kun, WANG Hai-zeng (1611)
Influence of Carboxylic Carbon Nanotube Supported Platinum Catalyst on Cathode Oxygen Reduction Performance of MFC	TU Li-xing, ZHU Neng-wu, WU Ping-xiao, <i>et al.</i> (1617)
Flue Gas Desulfurization by a Novel Biomass Activated Carbon	LIU Jie-ling, TANG Zheng-guang, CHEN Jie, <i>et al.</i> (1623)
Method for Grading Industrial Sectors in Energy Consumption and Its Application	MAO Jian-su, MA Lan (1628)
Dynamics and Environmental Load of Food Carbon Consumption During Urbanization: A Case Study of Xiamen City, China	YAN Zhen, CUI Sheng-hui, LI Gui-lin, <i>et al.</i> (1636)

《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)

2013年4月15日 34卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 4 Apr. 15, 2013

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行