

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第5期

Vol.34 No.5

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

基于过氧化物的消毒技术研究进展	习海玲,赵三平,周文	(1645)
环境损害评估:国际制度及对中国的启示	张红振,曹东,於方,王金南,齐霖,贾倩,张天柱,骆永明	(1653)
不同国家基于健康风险的土壤环境基准比较研究与启示	徐猛,颜增光,贺萌萌,张超艳,侯红,李发生	(1667)
蚯蚓堆肥及蝇蛆生物转化技术在有机废弃物处理应用中的研究进展	张志剑,刘萌,朱军	(1679)
基于生态分区的我国湖泊营养盐控制目标研究	刁晓君,席北斗,何连生,邓祥征,吴锋,王鹏腾	(1687)
我国东北地区地表水酸化现状	徐光仪,康荣华,罗遥,段雷	(1695)
西安市对渭河水质的影响分析	于婕,李怀恩	(1700)
极端干旱水文年(2011年)夏季珠江口溶解氧的分布特征及影响因素研究	叶丰,黄小平,施震,刘庆霞	(1707)
应用相平衡分配法建立湘江衡阳段沉积物重金属质量基准	韩超南,秦延文,郑丙辉,张雷,曹伟	(1715)
长江口海域底栖生态环境质量评价——AMBI和M-AMBI法	蔡文倩,孟伟,刘录三,朱延忠,周娟	(1725)
温州城市降雨径流中BOD ₅ 和COD污染特征及其初始冲刷效应	王骏,毕春娟,陈振楼,周栋	(1735)
影响悬浮颗粒物吸收系数测量的相关因素研究	余小龙,沈芳,张晋芳	(1745)
香溪河库湾春季pCO ₂ 与浮游植物生物量的关系	袁希功,黄文敏,毕永红,胡征宇,赵玮,朱孔贤	(1754)
紊流脉动强度对藻类生长及水环境的影响研究	雷雨,龙天渝,伞磊,安强,黄允秋	(1761)
高铁酸钾对水中藻类及其次生臭味污染物二甲基三硫醚同步去除研究	马晓雁,张泽华,王红宇,胡仕斐,李青松	(1767)
纳米Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ 非均相Fenton反应催化氧化邻苯二酚	何洁,杨晓芳,张伟军,王东升	(1773)
水中茶普生的紫外光降解机制及其产物毒性研究	马杜娟,刘国光,吕文英,姚锐,周丽华,谢成屏	(1782)
酸活化赤泥催化臭氧氧化降解水中硝基苯的效能研究	康雅凝,李华楠,徐冰冰,齐飞,赵伦	(1790)
镉污染应急处置含镉絮体稳定性实验研究	柳玉荣,魏清伟,杨仁斌,许振成,曾东	(1797)
基于光学在线监测及形态学研究的絮凝体强度分析方法	金鹏康,冯永宁,王宝宝,王晓昌	(1802)
不同电子供体下三氯苯酚的还原脱氯机制研究	万金泉,胡梦蝶,马邕文,黄明智	(1808)
壳聚糖季铵盐磁性颗粒的制备及其对甲基橙的吸附效果	张聪璐,胡筱敏,英诗颖,王芳	(1815)
城市污水二级出水超滤膜污染与膜特性的研究	孟晓荣,张海珍,王磊,王旭东,赵亮	(1822)
倒置A ² /O-MBR处理城市污水的中试研究	张健君,邹高龙,杨淑芳,丁星,王莉,毛乾庄,杨丹	(1828)
不同电子供体的硫自养反硝化脱氮实验研究	袁莹,周伟丽,王晖,何圣兵	(1835)
短程同步硝化反硝化过程的脱氮与N ₂ O释放特性	梁小玲,李平,吴锦华,王向德	(1845)
基于固相萃取的水中多种有毒有害有机污染物富集方法优化	张明全,李锋民,吴乾元,胡洪营	(1851)
多环麝香污染胁迫对蚯蚓特异性蛋白基因表达的影响	陈春,刘潇威,郑顺安,周启星,李松	(1857)
浙江省制药行业典型挥发性有机物臭氧产生潜力分析及健康风险评价	徐志荣,王浙明,许明珠,何华飞	(1864)
苯系物光催化开环降解产物低级醛类的健康效应	赵伟荣,廖求文,杨亚楠,戴九松	(1871)
四川妇女血清中多溴联苯醚的浓度水平与组成特征	邵敏,陈永亨,李晓宇	(1877)
咪唑类离子液体毒性的QSAR/QSPR研究	赵继红,赵永升,张宏忠,张香平	(1882)
宁夏石嘴山河滨工业园区表层土壤重金属污染的时空特征	樊新刚,米文宝,马振宁,王婷玉	(1887)
内蒙古包头白云鄂博矿区及尾矿区周围土壤稀土污染现状和分布特征	郭伟,付瑞英,赵仁鑫,赵文静,郭江源,张君	(1895)
福建省重点城市路面尘负荷及化学组成研究	郑桢,杨冰玉,吴水平,王新红,陈晓秋	(1901)
重金属污染场地电阻率法探测数值模拟及应用研究	王玉玲,能昌信,王彦文,董路	(1908)
丛枝菌根真菌对稀土尾矿中大豆生长和稀土元素吸收的影响	郭伟,赵仁鑫,赵文静,付瑞英,郭江源,张君	(1915)
海洋细菌N3对几种赤潮藻的溶藻效应	史荣君,黄洪辉,齐占会,胡维安,田梓杨,戴明	(1922)
1株分离自煤矿废水的铁硫氧化细菌LY01的鉴定及其氧化特性研究	刘玉娇,杨新萍,王世梅,梁银	(1930)
1株苯并[a]芘高效降解菌的筛选与降解特性	蔡瀚,尹华,叶锦韶,常晶晶,彭辉,张娜,何宝燕	(1937)
2,2',4,4'-四溴联苯醚的好氧微生物降解	张姝,Giulio Franco,李晓豹,卢晓霞,侯珍,杨君君	(1945)
养猪废水培养微生物絮凝剂产生菌群B-737及发酵特性	裴瑞林,信欣,张雪乔,周迎芹,姚力,羊依金	(1951)
1997~2011年北京市空气中酸性物质与降水组分变化趋势的相关性分析	陈圆圆,田贺忠,杨懂艳,邹本东,鹿海峰,林安国	(1958)
黄山降水酸度及电导率特征分析	石春娥,邓学良,吴必文,洪杰,张苏,杨元建	(1964)
夏季黄山不同高度大气气溶胶水溶性离子特征分析	文彬,银燕,秦彦硕,陈魁	(1973)
广州秋季灰霾污染过程大气颗粒物有机酸的污染特征	谭吉华,赵金平,段菁春,马永亮,贺克斌,杨复沫	(1982)
福建省三大城市冬季PM _{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征	陈衍婷,陈进生,胡恭任,徐玲玲,尹丽倩,张福旺	(1988)
上海市含碳大气颗粒物的粒径分布	袁宁,刘卫,赵修良,王广华,姚剑,曾友石,刘遂庆	(1995)
上海市浦东城区二次气溶胶生成的估算	崔虎雄,吴迺名,段玉森,伏晴艳,张懿华,王东方,王茜	(2003)
沙尘暴期间上海市大气颗粒物元素地球化学特征及其物源示踪意义	钱鹏,郑祥民,周立旻	(2010)
厦门秋季近郊地面CO ₂ 浓度变化特征研究	李燕丽,穆超,邓君俊,赵淑惠,杜可	(2018)
GC-MS和GC-ECD同时在线观测本底大气中的HCFC-142b	郭立峰,姚波,周凌晔,李培昌,许林	(2025)
城市居家环境空气真菌群落结构特征研究	方治国,欧阳志云,刘芃,孙力,王小勇	(2031)
城市污水处理厂挥发性芳香烃的气味指纹及定量评价研究	郭薇,王伯光,唐小东,刘舒乐,何洁,张春林	(2038)
内河多点分散码头大气污染叠加影响特征	刘建昌,李兴华,徐洪磊,程金香,王忠岱,肖杨	(2044)
义马煤中铅的热稳定性及转化行为研究	刘瑞卿,王钧伟	(2051)
基于能源消费情景模拟的北京市主要大气污染物和温室气体协同减排研究	谢元博,李巍	(2057)
《环境科学》征订启事(1652)	《环境科学》征稿简则(1789)	信息(1807,1821,1881,1987)
编辑征稿通知(1863)		

基于过氧化物的消毒技术研究进展

习海玲^{1,2}, 赵三平¹, 周文²

(1. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205; 2. 防化研究院第六研究所, 北京 102205)

摘要: 对环境友好消毒技术需求的增长, 推动了过氧化物消毒技术的快速发展, 并已被广泛应用于反化学和生物恐怖袭击、化生灾害处置、环境污染治理等领域. 在综述了过氧化物消毒剂 α 亲核取代/氧化消毒反应机制研究进展的基础上, 介绍了以过氧化物为活性组分的水基消毒溶液、消毒泡沫、消毒乳液、消毒凝胶、消毒气雾、自消毒材料、纳米材料催化消毒技术等典型消毒体系. 针对现有过氧化物消毒技术消毒效率偏低、对个别毒剂消毒效果不理想的缺点, 建议在过氧化物消毒技术研究中, 加强消毒反应机制、多相体系界面相互作用研究, 开发新型催化剂、多功能表面活性剂、自消毒材料和消毒剂缓蚀技术, 以实现真正的绿色消毒.

关键词: 过氧化物; 化学毒剂; 消毒; 亲核取代; 活性氧

中图分类号: X506 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2013)05-1645-08

Advances in Peroxide-Based Decontaminating Technologies

XI Hai-ling^{1,2}, ZHAO San-ping¹, ZHOU Wen²

(1. State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China; 2. The 6th Department of the Research Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China)

Abstract: With the boosting demand for eco-friendly decontaminants, great achievements in peroxide-based decontaminating technologies have been made in recent years. These technologies have been applied in countering chemical/biological terrorist attacks, dealing with chemical/biological disasters and destructing environmental pollutants. Recent research advances in α -nucleophilic/oxidative reaction mechanisms of peroxide-based decontamination against chemical warfare agents were reviewed, and some classical peroxide-based decontaminants such as aqueous decontaminating solution, decontaminating foam, decontaminating emulsions, decontaminating gels, decontaminating vapors, and some newly developed decontaminating media (e. g., peroxide-based self-decontaminating materials and heterogeneous nano-catalytic decontamination systems) were introduced. However, currently available peroxide-based decontaminants still have some deficiencies. For example, their decontamination efficiencies are not as high as those of chlorine-containing decontaminants, and some peroxide-based decontaminants show relatively poor effect against certain agents. More study on the mechanisms of peroxide-based decontaminants and the interfacial interactions in heterogeneous decontamination media is suggested. New catalysts, multifunctional surfactants, self-decontaminating materials and corrosion preventing technologies should be developed before peroxide-based decontaminants really become true “green” decontaminants.

Key words: peroxide; chemical warfare agents (CWAs); decontamination; nucleophilic substitution; active oxygen

“化学毒剂”是指通过毒害作用杀伤人畜的有毒化学品, 在使用时, 一般被分散为液滴、蒸气、气溶胶或粉末状态, 使空气、地面、水体和物品染毒, 经呼吸道、皮肤、眼等引起人、畜中毒, 造成伤亡. 东京地铁沙林事件和美国炭疽邮包事件后, 人类面临的化学和生物袭击威胁开始由冷战时期的大规模生化战争转向非常规的化生恐怖袭击, 化学和生物安全威胁骤然加剧并呈多样化. 各国普遍研究和装备的化学毒剂包括含磷毒剂和糜烂性毒剂两类^[1,2]. 含磷毒剂以动物神经系统为作用对象, 又称神经毒剂, 根据其结构可以分为两类, G类包括塔崩(GA)、沙林(GB)和梭曼(GD), V类包括维埃克斯(VX)(图1). 糜烂性毒剂包括氮芥气(HN)、硫芥子气(HD)、路易氏剂(L)等, 其中HD具有强烈糜烂性, 且染毒持久, 防护和治疗困难, 曾被称为“毒

剂之王”, 是最常用的糜烂性毒剂之一.

化学毒剂危害的消除有赖于消毒技术的进步. 理想的化学消毒剂应具有高效、广谱、低毒、稳定性好、腐蚀性低等特点^[3]. 含氯消毒剂会对表面产生严重的腐蚀, 并有致癌性的副产物产生^[4]. 过氧化物具有强氧化性, 特别是过氧化氢(H_2O_2), 除 H_2O 和 O_2 外分解不产生其他物质, 在20世纪60年代曾引起研究人员的兴趣, 但当时过氧化物反应性和稳定性都存在问题, 在消毒剂研制中没有得到重视. 近年来, 随着环境保护意识的提高, 人们对消毒剂的环境友好性、与设备的相容性提出了更高的要求, 过氧化物优势凸显, 并在存储性、广谱性、消毒

收稿日期: 2012-08-08; 修订日期: 2012-11-10

基金项目: 总装备部预先研究项目(40407020102)

作者简介: 习海玲(1963~), 女, 硕士, 研究员, 主要研究方向为军事化学与消毒技术, E-mail: fhxhl@163.com

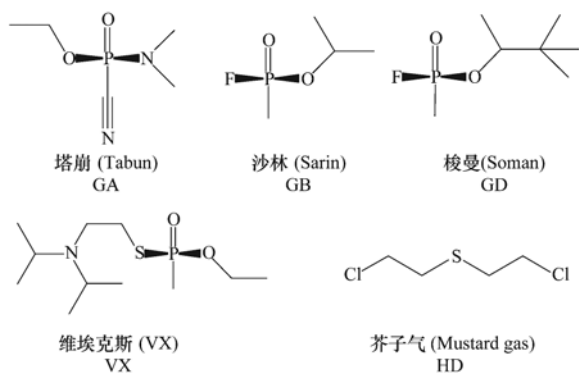


图1 G类、V类和H类化学毒剂
Fig. 1 Chemical structures of G-type,
V-type and H-type toxic agents

效率等方面取得了进展,被作为“绿色消毒剂”广泛应用^[4~9].

笔者领导的消毒技术团队曾较系统地开展了过氧化物消毒技术研究^[10~19],获得了具有自主知识产权的过氧化物消毒剂配方^[20,21]和消毒装备.本文在综述了过氧化物消毒机制最新研究进展的基础上,介绍了国内外典型的以过氧化物为活性组分的消毒体系,并对现有过氧化物消毒技术需要解决的问题和应用前景进行了展望.

1 过氧化物消毒反应机制

过氧化物消毒剂的基本消毒反应机制包括 α 亲核取代和氧化^[6,9],前者对神经毒剂的降解至关重要,后者则是芥子气和生物战剂消毒的关键.两种反应机制在消毒体系中的协同,构成了过氧化物消毒剂对各种化学毒剂和生物战剂广谱消毒的基础.

1.1 α 亲核取代消毒机制

作为二元弱酸,在碱性条件下, H_2O_2 能电离产生具有很强亲核性的过氧酸根离子(OOH^-)^[8],与含磷毒剂发生 α 亲核取代反应,生成低毒或无毒的过氧磷酸/过氧磷酸酯中间产物^[1,3,5,7],G类毒剂与 OOH^- 亲核取代的过氧酸中间产物已被 ^1H 和 ^{31}P 核磁共振(NMR)实验证实^[2,7,18].过氧磷酸中间产物与 H_2O_2 进一步反应生成磷酸并放出 O_2 ^[6].

碱溶液中 OH^- 水解是含磷毒剂重要的消毒机制,但在 $\text{pH} \leq 9$ 的过氧化物溶液中, OOH^- 的浓度和亲核性都远强于 OH^- ^[22,23],含磷毒剂直接经 OH^- 水解而降解的比例小于5%^[9].另外, OOH^- 亲核取代与 OH^- 水解的部位也有差异. OOH^- 亲核取代时,含磷毒剂的 $\text{RS}-$ 、 $\text{F}-$ 或 $\text{NC}-$ 被取代,而 $\text{P}-\text{O}$ 键不会断开,避免了有毒产物如 $\text{S}-$ (二异丙基氨基乙

基)甲基硫代磷酸(EA-2192)的生成(图2),而用碱溶液消毒时,EA-2192占了VX降解产物的约22%^[6].

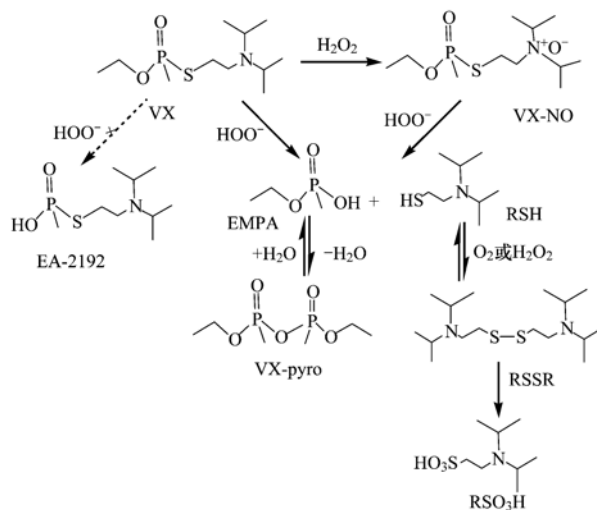


图2 VX在 H_2O_2 溶液中的亲核取代/氧化反应^[7]
Fig. 2 Nucleophilic/oxidative decontamination
of VX in H_2O_2 solution

过氧酸盐或 H_2O_2 加合物溶于水可以释放出 H_2O_2 并进一步电离产生 OOH^- ,因此其亲核取代消毒机制与 H_2O_2 类似.过碳酸钠($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$)与 H_2O_2 对GD、VX消毒的反应机制及产物基本一致,只是由于过碳酸钠溶液具有较高的 pH 值(10~11),水解反应对G类毒剂消毒的贡献增加了.

对VX而言, OOH^- 亲核取代生成的甲基磷酸乙酯(EMPA)能质子化VX生成 VX-H^+ .失去质子的EMPA具有亲核性,能与 VX-H^+ 继续发生亲核取代反应生成 VX-pyro 和 RSH ^[7], VX-pyro 水解重新生成EMPA(图2),即VX的亲核取代具有自催化作用^[22].

1.2 氧化反应消毒机制

以S、N为中心原子的化学毒剂,例如HD、HN,在弱碱性溶液中水解缓慢,过氧化物对这类毒剂的消毒主要是通过对中心原子的氧化实现的.在 H_2O_2 溶液中,HD被选择性地氧化为非糜烂性的芥子亚砷(HDO),延长反应时间则可以被进一步氧化为具有糜烂性的芥子砷(HDO_2)(图3)^[7]. H_2O_2 对HN中心N原子的氧化产物,因N原子烷基化水平的不同而异^[24].在过氧化物消毒体系中,VX在发生亲核取代反应的同时也有N、S原子的氧化,亲核取代生成的 RSH 容易发生二聚形成连硫化合物(RSSR)并最终氧化为 RSO_3H (图2),避免了 RSH 的累积,推动了EMPA的自催化循环^[7,22],使VX被

彻底消毒,体现了两种消毒机制的协同效应.对 VX 中 N 原子的氧化会生成含有 N—O 键的 VX-NO^[7],但因为不够稳定难以使用 GC-MS 检出^[18],需要使用电喷雾 LC-MS 才能够表征^[24].

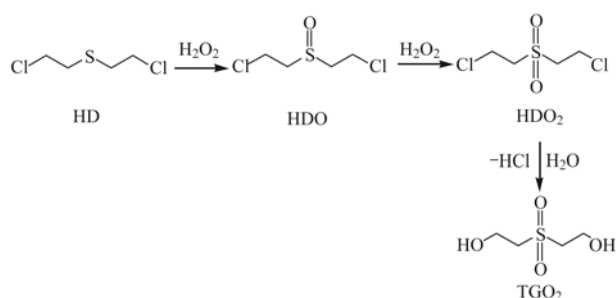


图3 HD在H₂O₂溶液中的氧化反应^[7]

Fig. 3 Oxidation of HD in H₂O₂ solution

不同的过氧化物消毒体系,氧化反应中 O 原子转移机制存在很大差异,导致氧化反应的效率和产物也存在差异.一些反应体系 O 原子的转移是通过单线态氧(¹O₂)^[17]、羟基自由基(·OH)^[25~27]等活性氧中间体完成的,这些体系有机物的矿化程度较高,但氧化产物的选择性往往较差. Bach 等^[28]提出的溶剂参与 O 转移机制认为,反应体系中存在由目标物、H₂O₂、H₂O 分子组成的环状过渡态以实现 H、O 的迁移,关键是参与反应的溶剂分子个数以及 H 与 O 迁移的顺序^[29,30].不同 H₂O₂/MoO₄²⁻ 配比时,氧化反应则既有¹O₂中间体也有活性 Mo(OO)₄²⁻ 介导的直接 O 转移机制^[6].

2 典型的过氧化物消毒体系

消毒性能是消毒剂活性组分、溶剂/助剂等各组分综合协同的结果.常用作消毒剂活性组分的过氧化物包括 H₂O₂、无机过氧酸盐、有机过酸/盐等.根据过氧化物消毒剂剂型、使用状态的不同,又可以分为消毒水溶液、消毒泡沫、消毒乳液、消毒凝胶、消毒气雾等.近年来,基于过氧化物的自消毒材料和纳米材料消毒技术也成为关注的热点.

2.1 过氧化物水基消毒溶液

过氧化物水基消毒溶液是最普通的过氧化物消毒技术,可用于一般硬表面染毒时消毒.根据其活性组分又可分为 H₂O₂ 复配体系、过氧酸盐和有机过酸等.

2.1.1 H₂O₂ 复配溶液

单一的 H₂O₂ 水溶液反应性较弱,和毒剂反应缓慢,只有与催化剂/活化剂组成复配溶液时,才能够

用于化学毒剂的消毒.

(1) 金属离子活化 H₂O₂

Fenton 体系是典型的金属离子活化 H₂O₂ 溶液的例子,其反应性主要与酸性条件下 (pH 2~4) Fe²⁺ 活化 H₂O₂ 产生大量的·OH 有关.·OH 对底物没有选择性,一些有机物在 Fenton 体系中能完全矿化为 CO₂ 和 H₂O,管臣等^[12,13]以联吡啶铁为光助 Fenton 体系的催化剂,在可见光下照射下实现了芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚 (2-CEES) 和 VX 的完全矿化.一些改进的 Fenton 体系^[25~27,31]用于有机污染物的处理效果良好,但化学消毒效果还有待验证. Cu²⁺ 存在时, H₂O₂ 将 CN⁻ 氧化为 CNO⁻ 的速度加快^[32]. Cu²⁺、Fe²⁺ 还是常用的过氧化物凝胶消毒剂的催化剂^[33].

(2) 盐活化 H₂O₂

碳酸氢根 (HCO₃⁻) 与 H₂O₂ 的醇/水溶液形成了“碳酸氢根活化 H₂O₂” (BAP) 体系,反应中生成的 HCO₄⁻ 对硫化物的二级氧化反应速率常数是 H₂O₂ 的 300 倍,对 VX、GD 也有良好的消毒效果^[34]. BAP 体系氧化反应是通过溶剂参与的 O 转移完成的 (图 4).在过量氧化剂的作用下,HD 或其他硫醚会生成有一定糜烂性的砒^[35].

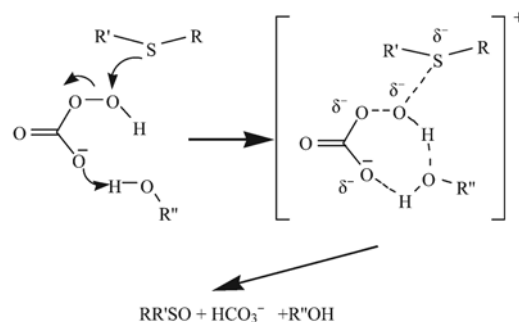
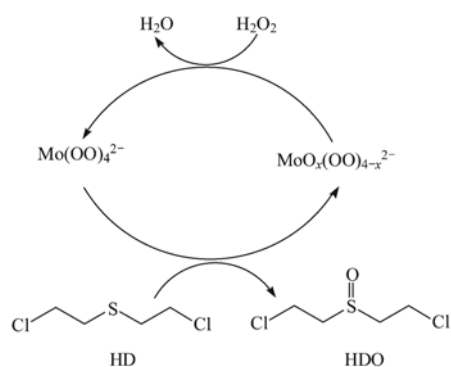


图4 溶剂参与的 HCO₄⁻ 氧化硫醚机制^[34]

Fig. 4 Solvent aided oxidation of sulfide by peroxymonocarbonate (HCO₄⁻)

Decon Green[®] 是美国陆军装备的一种以 35% H₂O₂ 为活性组分的水基消毒剂,使用钼酸钾 (K₂MoO₄) 作催化/活化剂,催化效率比 HCO₃⁻ 高一个数量级^[4~6,36].当 H₂O₂/MoO₄²⁻ < 4 时,¹O₂ 是氧化消毒反应主要的活性物种,由 MoO(OO)₃⁻ 产生,反应时有 HDO₂ 的生成;当 H₂O₂/MoO₄²⁻ > 4 时, Mo(OO)₄²⁻ 通过溶剂参与的 O 原子迁移,将 HD 选择性氧化为 HDO^[6] (图 5). MoO₄²⁻ 作催化剂的另一个优点是,反应中形成的 Mo(OO)₄²⁻ 使消毒液显示出琥珀红色,可以据此判断消毒剂的活性^[5].

图5 钼酸盐催化 H_2O_2 氧化 HD^[6]Fig. 5 Oxidation of HD by molybdate-catalyzed H_2O_2

(3) 仿生催化活化 H_2O_2

Fe、Cu、Mn、Co 等过渡金属离子的有机络合物用作 H_2O_2 的催化剂时,呈现了仿生催化的一些性质^[33]. 四苯基卟啉铁的醇溶液能加速 H_2O_2 对硫醚的氧化,唯一产物为砜,95%的活性氧得到了利用,而以四苯基卟啉锰为催化剂时,产物则为亚砜和砜的混合物,对 H_2O_2 的利用率也低^[37]. 金属-Schiff 碱配合物也是常用的 H_2O_2 体系仿生催化剂^[38]. 由美国卡内基梅隆大学科研人员设计的铁四氨基大环配位体(Fe-TAML),能在宽泛的 pH 值范围内催化活化 H_2O_2 ^[39],有望用作 H_2O_2 消毒活化剂.

2.1.2 无机过氧酸盐

过一硫酸钾复合盐($2\text{KHSO}_5\text{-KHSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$, Oxone)理论的活性氧含量为 5.2%,其水溶液在酸性($\text{pH} \approx 2$)时,可以对 VX 和 HD 进行氧化消毒,但对 G 类毒剂的消毒效果不理想^[40]. Oxone 水溶液消毒 HD 的产物有二乙烯基砜、氯乙基乙烯基砜、芥子砜^[41]. Oxone 的稳定性好,使用方便,也被用作凝胶消毒剂的活性组分^[42,43].

过碳酸钠俗称固体双氧水,其水溶液($\text{pH} \approx 11$)能自发分解产生 H_2O_2 . 单一过碳酸钠溶液对 HD 消毒不理想,过碳酸钠/钼酸钠复配溶液则对 HD 较好的消毒效果,过碳酸钠分解产生的 H_2O_2 首先与 MoO_4^{2-} 反应生成 $\text{MoO}_x(\text{OO})_{4-x}^{2-}$,再由 $\text{MoO}_x(\text{OO})_{4-x}^{2-}$ 氧化 HD 为 HDO 和 HDO_2 ^[16].

一些无机过氧酸盐、 H_2O_2 加合物存储时间短,容易板结,但过硼酸钠($\text{NaBO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)具有较好的稳定性. 使用硫酸盐、表面活性剂在过氧酸盐颗粒表层形成包覆膜结构,可延长过氧酸盐的有效期.

2.1.3 有机过氧酸/盐

过氧乙酸($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$)氧化性比 H_2O_2 强,对 HD、VX、GD 和炭疽芽孢的消毒性能良好. 过氧乙酸可

由乙酸与 H_2O_2 反应制备,也可通过乙酰化反应由四乙酰乙二胺(TAED)与过碳酸钠反应发生. 1:1 的 TAED/过碳酸钠组成的过氧乙酸固体发生剂^[44]是专利产品,使用硅酸镁、硫酸铵等包衣处理可改善固体发生剂的贮存稳定性.

过碳酰胺[$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$]又称过氧化尿素,是尿素和 H_2O_2 的加合物,其水溶液兼有尿素和 H_2O_2 的性质,但 pH 值从 2 提高到 4 左右,对 G 类、V 类和 H 类毒剂都有良好的消毒效果^[6]. 过碳酰胺消毒 2-CEES 时,产物以亚砜为主,仅有少量砜^[15].

单过氧邻苯二甲酸镁(MMPP)稳定性较好,其醇溶液对 VX 的消毒半衰期为 42 s,对 HD 的消毒半衰期只需 14 s,但对 G 类毒剂效果不理想^[45]. HD 在 MMPP 的水溶液作用下生成了 6 种氧化产物^[41].

2.2 过氧化物消毒泡沫

泡沫效应可以提高毒剂在消毒剂中的溶解度,增加消毒剂与毒剂的接触面积和接触时间,具有用量小、后勤保障负担小等优点^[3]. 20 世纪 90 年代末,美国 Sandia 国家实验室发展的以 H_2O_2 为活性组分的泡沫消毒剂配方 DF200,对 GD、VX 的消毒性能与非水消毒剂 DS_2 相当,对光气、氰化物也有较好的效果,但对 HD 的效果则较差^[46]. 由 13% 苄基三甲基氯化铵 + 20% 异丁醇胺 + 27% 甲苯磺酸 + 20% H_2O_2 + 20% 发泡剂组成的泡沫消毒体系($\text{pH} \geq 8$),可对 HD、GD、VX 快速消毒^[46]. 十二烷基二甲基苄基氯化铵、阿拉伯胶、 H_2O_2 组成的泡沫消毒液,对枯草杆菌黑色变种芽孢、炭疽杆菌芽孢、金黄色葡萄球菌等有较好的杀灭作用^[47]. 王琦^[14]优选的一种过氧化物泡沫消毒剂配方,比单一过氧化物水溶液对 HD 的降解率高 8.9%,比水中 HD 的降解率高 6.2%.

2.3 过氧化物消毒乳液

一些化学毒剂如 HD,在水中溶解度很小,但渗透性极强,能够穿透乳胶制品或深入各种涂层、塑性材料,对其消毒极为困难. 在消毒剂配方中加入表面活性剂、相转移催化剂和共溶剂组分,可增加毒剂的溶解度,强化对多孔介质表面沾染毒剂的提取效果,从而形成了乳化消毒剂. H_2O_2 、过碳酰胺等活性组分与季胺盐类阳离子表面活性剂的醇-水溶液组成的复配型乳液,对化学毒剂和生物战剂都有较好的消毒效果,但稳定性较差^[48].

在乳化消毒液中增加表面活性剂用量,并加入相应的辅助剂如短链醇,可使普通乳状液转变为各向同性的热力学稳定体系——微乳体系. 由 H_2O_2 、

聚氧乙烯-10-月桂醇醚与 1:1 丙二醇/水溶液组成的抗低温微乳消毒液,在 -18°C 下对 3 种神经毒剂模拟剂和 2 种 HD 模拟剂仍然可以消毒,但对 VX 的消毒性能及对 HD 的过度氧化尚需改进^[49]. Wagner 等^[50]对 Decon Green[®] 进行了改进,加入表面活性剂和助剂以提高消毒体系对毒剂分子的增溶效果,制成了新型微乳消毒液. Fallis 等^[38]以 Mn-Schiff 碱配合物作为 H_2O_2 微乳液氧化 HD 的催化剂,避免了将 HDO 进一步氧化为 HDO_2 . 过碳酸胺、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、正丁醇、正己烷、水组成的微乳消毒液,对 2-CEES 的溶解度是纯水的 60 倍以上,消毒速率提高了 2~5 倍^[15].

2.4 过氧化物消毒凝胶

消毒凝胶由氧化性消毒剂和凝胶组成,常用的凝胶包括硅凝胶、铝矾土、硅铝酸盐黏土等. 在胶体成分低于 30% 时,氧化消毒剂可与胶体成分形成稳定的凝胶^[1,10].

美国 Lawrence Livermore 国家实验室的研究人员将 Oxone 与二氧化硅白炭黑 EH-5 (Cab-O-Sil EH-5) 混合,以 Cu^{2+} 作为催化剂,制成了酸性 ($\text{pH} = 2.6$) 硅凝胶消毒剂 L-Gel,对 V 类和 H 类毒剂具有很好的消毒效果,对生物战剂的模拟剂及其孢子也有很好的杀灭效果,但对 GD 效果较差,60 min 仅达到 55%^[42,43].

H_2O_2 -Oxone- FeSO_4 与气相硅胶组成的硅凝胶消毒剂,对芥子气模拟剂 2-CEES、沙林模拟剂甲基膦酸二乙酯 (DEMP) 消毒迅速,但对沙林的模拟剂甲基膦酸二甲酯 (DMMP)、VX 模拟剂马拉硫磷 (MAL) 消毒不彻底^[33]. H_2O_2 -Oxone- FeSO_4 - NaBO_3 - CuSO_4 组成的消毒凝胶,对 2-CEES、HD、VX 的消毒时间不超过 3 min,消毒效价达到 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[10].

2.5 H_2O_2 消毒气雾

H_2O_2 气雾 (VHP) 是成熟的生物制药、生物安全实验室熏蒸消毒方法^[3],也用于住宅^[51] 和建筑物^[52] 消毒. VHP 对生物战剂和 HD、VX 效果很好,但对 GD 无效^[7]. 2002 年,美国 STERIS 公司和埃奇伍德生化中心 (Edgewood Chemical Biological Center) 开始联合研制可用于生物和化学战剂广谱消毒的改性 VHP 消毒技术. 2003 年, Wagner 等^[7] 报道在 VHP 中加入少量氨气 (NH_3) 后的改性 VHP (mVHP),对 GD 的反应活性大大增强,可以作为广谱的化学/生物战剂消毒技术. mVHP 与 H_2O_2 水溶液消毒机制类似^[7],包括亲核取代和氧化两类. 作者用 ^1H 和 ^{31}P NMR、LC-MS 等技术也证明了 NH_3 改

性使 H_2O_2 溶液中大量生成 OOH^- ,提高了对 G 类毒剂的亲核取代反应速率.

目前, mVHP 消毒技术已在飞机及大型装备^[53,54] 的内部空间消毒实验中得到了验证,其消毒循环包括“除湿——气雾注入——消毒保持——尾气处理”这 4 个步骤,消毒时 NH_3 浓度一般维持在 $20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右, H_2O_2 浓度为 $400 \sim 800 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[7,53,54].

2.6 基于 H_2O_2 的自消毒材料

具有层状结构的聚合物涂层,利用电驱动的蕈醌类氧化/还原反应循环,能将空气中 O_2 转化为 H_2O_2 ,继而在金属离子、有机金属络合物、Fe-TAML 等过氧化物催化/活化剂的作用下,对表面沾染的化学毒剂和生物战剂进行消毒^[55]. Amitai 等^[56]通过电纺丝技术将葡萄糖氧化酶、辣根过氧化物酶、卤素氧化酶和葡萄糖、碘化钠嵌入聚氨酯纤维滤网,通过原位酶促反应生成 H_2O_2 及对卤素离子的串联氧化,制备了对化学毒剂和生物战剂有良好抗性和消毒性能的多功能材料.

一种电活化产 H_2O_2 的新型自消毒材料,由产 H_2O_2 电极、含电解液聚合物凝胶及含催化剂的聚合物覆盖层组成,产 H_2O_2 电极与传感器相连,当传感器检测到空气中的化生战剂时,电极产生的 H_2O_2 在催化剂作用下对生物和化学毒剂实时消毒,已经在对部分化生战剂的消毒实验中得到了验证^[57].

2.7 纳米材料催化消毒技术

纳米材料具有比表面积大、吸附性强、产物选择性好等特点,在消毒上有着广阔的应用前景^[58]. HD 的模拟剂氯乙基乙基硫醚 (CEES),在钒酸铵掺杂的纳米多孔硅催化下,能被 H_2O_2 选择性氧化为亚砷^[59]. Wagner 等^[60]以 H_2O_2 为氧化剂,以纳米 Pd/C 作催化剂在常温下实现了对 GD、VX 和 HD 的完全矿化. Fe_3O_4 纳米颗粒具有催化活化 H_2O_2 的作用被称为纳米材料模拟酶^[61],也有望用于 H_2O_2 消毒. 负载型光催化剂/ H_2O_2 体系克服了 Fenton 体系催化剂损失的缺点,提高了活性氧的利用率和对底物的选择性^[26],也是可选的 H_2O_2 消毒催化剂.

3 展望

(1) 人类环境保护意识的提高和对消毒技术的多方面需求,推动过氧化物消毒技术取得了长足的进步,应用也越来越广泛. 同时也应该看到,现有的过氧化物消毒体系,消毒速率、广谱性与传统的含氯消毒剂还存在差距,对个别毒剂的消毒效果还不

理想,对材料的腐蚀^[19]还没有完全消除. 各种过氧化物消毒技术的成熟度也不一致,许多创新消毒技术还处在实验研究阶段,有待实际消毒的检验,与消毒剂配套的分散技术与装备也有待完善和多样化.

(2)由于氧化反应机制、多相体系的界面相互作用将直接影响消毒速率和产物的选择性,因此新型催化剂、多功能表面活性剂和活性氧调控技术、消毒液缓蚀技术的开发,仍将是过氧化物消毒技术的基础研究内容,仿生催化、纳米催化和负载型催化剂则提供了解决现有过氧化物消毒体系效率和产物选择性缺点的可能途径. 如 Love 等^[62]所指出的,单一的消毒剂配方通常难以实现理想消毒剂的所有特征,对不同装备和场景的消毒需要不同消毒技术的相互协同. 随着微乳、凝胶、气雾、自消毒材料等新型消毒技术的日益成熟,过氧化物消毒技术在战场化学毒剂消毒及反化生恐怖袭击、化学救援、卫生防疫等非战争军事行动中的应用将越来越广泛,并实现真正的绿色消毒.

参考文献:

- [1] Singh B, Prasad G K, Pandey K S, *et al.* Decontamination of chemical warfare agents[J]. Defence Science Journal, 2010, **60** (4): 428-441.
- [2] Kim K, Tsay O G, Atwood D A, *et al.* Destruction and detection of chemical warfare agents[J]. Chemical Reviews, 2011, **111** (9): 5345-5403.
- [3] Richardt A, Blum M M. Decontamination of warfare agents: enzymatic methods for the removal of B/C weapons [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 55-66.
- [4] Wagner G W. Hydrogen peroxide-based decontamination of chemical warfare agents[J]. Main Group Chemistry, 2010, **9**(3-4): 257-263.
- [5] Wagner G W, Yang Y C. Universal decontaminating solution for chemical warfare agents [P]. United States Patent; US6245957B1, 2001-06-12.
- [6] Wagner G W, Yang Y C. Rapid nucleophilic/oxidative decontamination of chemical warfare agents[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002, **41**(8): 1925-1928.
- [7] Wagner G W, Sorrick D C, Procell L R, *et al.* Decontamination of VX, GD, and HD on a surface using modified vaporized hydrogen peroxide[J]. Langmuir, 2007, **23**(3): 1178-1186.
- [8] Popov A F. Design of green microorganized systems for decontamination of ecotoxics [J]. Pure and Applied Chemistry, 2008, **80**(7): 1381-1397.
- [9] Vakhitova L N, Matvienko K V, Taran N A, *et al.* Nucleophilic oxidizing systems based on hydrogen peroxide for decomposition of ecotoxics[J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2011, **47**(7): 965-973.
- [10] 陈飞龙. 过氧化物硅凝胶催化消毒技术的研究[D]. 北京: 防化研究院, 2006. 1-72.
- [11] 李增沛. 三种过氧化物消毒芥子气产物的气相色谱-质谱检测方法研究[D]. 北京: 防化研究院, 2006. 1-83.
- [12] 管臣, 习海玲, 乔江波, 等. 可见光助 Fenton 体系降解芥子气机理研究[J]. 防化研究, 2007, (1): 24-29.
- [13] 管臣, 习海玲, 赵进才, 等. 联吡啶铁/ H_2O_2 体系在可见光下降解芥子气模拟剂 2-CEES[J]. 分子催化, 2007, **21**(2): 162-167.
- [14] 王琦. 过氧化物泡沫消毒剂及其对芥子气消毒性能研究[D]. 北京: 防化研究院, 2007. 1-52.
- [15] 雷美玲. O/W 型微乳液消毒体系构建及其对芥子气模拟剂的消毒反应研究[D]. 北京: 防化研究院, 2009. 1-95.
- [16] 张磊, 习海玲, 王琦, 等. 过碳酸钠/钼酸钠体系对 2-氯乙基乙基硫醚的降解机理与动力学研究[J]. 环境化学, 2011, **30**(10): 1695-1699.
- [17] 张磊. “过氧化物/钼酸盐”体系对芥子气及其模拟剂消毒反应动力学与机理研究[D]. 北京: 防化研究院, 2011. 1-62.
- [18] 袁铃. 毒剂与表面活性剂作用机理的 NMR 研究[D]. 北京: 防化研究院, 2012. 1-112.
- [19] 朱晓明. 几种过氧化物对金属材料的腐蚀机理及其缓蚀剂研究[D]. 北京: 防化研究院, 2012. 1-102.
- [20] 习海玲, 王琦, 陈立坤, 等. 水基过氧化物复合消毒剂[P]. 中国国防专利: ZL200910121033.0, 2011-08-03.
- [21] 陈立坤, 习海玲, 王琦, 等. 一种过氧化物硅凝胶消毒剂[P]. 中国国防专利: ZL200910121031.1, 2011-08-24.
- [22] Yang Y C, Szafraniec L L, Beaudry W T, *et al.* Autocatalytic hydrolysis of V-type nerve agents[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1996, **61**(24): 8407-8413.
- [23] Vakhitova L N, Matvienko K V, Skrypka A V, *et al.* Kinetic regularities of micellar catalysis in the dephosphorylation with peroxide anion [J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2009, **45**(8): 1128-1136.
- [24] Sridhar L, Karthikraj R, Murty M R V S, *et al.* Mass spectral analysis of N-oxides of chemical weapons convention related aminoethanols under electrospray ionization conditions[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, **25**(4): 533-542.
- [25] Tao X, Su J, Chen J, *et al.* A novel route for waste water treatment: photo-assisted Fenton degradation of dye pollutants accumulated in natural polyelectrolyte microshells[J]. Chemical Communications, 2005, (36): 4607-4609.
- [26] 马万红, 籍宏伟, 李静, 等. 活化 H_2O_2 和分子氧的光催化氧化反应[J]. 科学通报, 2004, **49**(18): 1821-1829.
- [27] Sun C Y, Chen C C, Ma W H, *et al.* Photodegradation of organic pollutants catalyzed by iron species under visible light irradiation[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, **13** (6): 1957-1969.
- [28] Bach R D, Su M D, Schlegel H B. Oxidation of amines and sulfides with hydrogen peroxide and alkyl hydrogen peroxide, the nature of the oxygen-transfer step[J]. Journal of the American Chemical Society, 1994, **116**(112): 5379-5391.
- [29] Chu J W, Trout dt B L. On the mechanisms of oxidation of organic sulfides by H_2O_2 in aqueous solutions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, **126**(3): 900-908.

- [30] 常刚, 王斌举, 张俊, 等. 缔合水分子对 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} + \text{ONH}_3$ 反应机理的影响[J]. 高等学校化学学报, 2010, **31**(9): 1820-1826.
- [31] Ma J, Ma W H, Song W J, *et al.* Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: cooperative effect of quinone and visible light[J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(2): 618-624.
- [32] Beattie J K, Polyblank G A. Copper-catalyzed oxidation of cyanide by peroxide in alkaline aqueous solution[J]. Australian Journal of Chemistry, 1995, **48**(4): 861-868.
- [33] Giletto A, White W, Cisar A J, *et al.* Reactive decontamination formulation[P]. United States Patent: US 6569353B1, 2003-05-27.
- [34] Richardson D E, Yao H R, Frank K M, *et al.* Equilibria, kinetics, and mechanism in the bicarbonate activation of hydrogen peroxide: oxidation of sulfides by peroxymonocarbonate[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, **122**(8): 1729-1739.
- [35] Fakhraian H, Valizadeh F. Activation of hydrogen peroxide *via* bicarbonate, sulfate, phosphate and urea in the oxidation of methyl phenyl sulfide[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, **333**(1-2): 69-72.
- [36] Wagner G W, Procell L R, Yang Y C, *et al.* Molybdate/peroxide micro-emulsions useful for decontamination of chemical warfare agents[P]. United States Patent: US 6723891B1, 2004-04-20.
- [37] Marques A, Marin M, Ruasse M F. Hydrogen peroxide oxidation of mustard-model sulfides catalyzed by iron and manganese tetraarylporphyrines. Oxygen transfer to sulfides versus H_2O_2 dismutation and catalyst breakdown[J]. The Journal of Organic Chemistry, 2001, **66**(23): 7588-7595.
- [38] Fallis I A, Griffiths P C, Cosgrove T, *et al.* Locus-specific microemulsion catalysts for sulfur mustard (HD) chemical warfare agent decontamination[J]. Journal of American the Chemical Society, 2009, **131**(28): 9746-9755.
- [39] Collins T J. TAML oxidant activators: a new approach to the activation of hydrogen peroxide for environmentally significant problems[J]. Accounts of Chemical Research, 2002, **35**(9): 782-790.
- [40] Yang Y C, Baker J A, Ward J R. Decontamination of chemical warfare agents[J]. Chemical Reviews, 1992, **92**(8): 1729-1743.
- [41] 李增沛, 陈志升, 张兰波. 芥子气过氧化物消毒产物气相色谱-质谱测定[J]. 分析测试学报, 2007, **26**(6): 901-903.
- [42] Hoffman D M, McGuire R R. Oxidizer gels for detoxification of chemical and biological agents[P]. United States Patent: US6455751 B1, 2002-09-24.
- [43] Raber E, McGuire R R. Oxidative decontamination of chemical and biological warfare agents using L-Gel[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, **93**(3): 339-352.
- [44] 张文福, 魏秋华, 苏裕心. 低腐蚀性过氧乙酸固体发生剂及其制备方法与应用[P]. 中国专利: CN102415380A, 2012-4-18.
- [45] Hignet G J. Magnesium salts of peroxy-carboxylic acids, processes for their preparation and their use as bleaching agents in washing compositions, and processes[P]. European Patent: EP0027693B2, 1988-05-11.
- [46] Crounce D T. Chemical warfare agent decontamination foaming composition and method[P]. United States Patent: US6376436B1, 2002-04-23.
- [47] 朱大兰, 张文福. 过氧化氢泡沫消毒剂杀菌规律研究[J]. 中国消毒学杂志, 2006, **23**(6): 489-492.
- [48] Tadros M E. Formulations for neutralization of chemical and biological toxants[P]. United States Patent: US6566574B1, 2003-05-20.
- [49] Menger F M, Rourk M J. Deactivation of mustard and nerve agent models via low-temperature microemulsions[J]. Langmuir, 1999, **15**(2): 309-313.
- [50] Wagner G W, Procell L R, Yang Y C, *et al.* Molybdate/peroxide oxidation of mustard in microemulsions[J]. Langmuir, 2001, **17**(16): 4809-4811.
- [51] Mielnik T J, Krieger E W, Eddington D L, *et al.* Room decontamination with hydrogen peroxide vapor[P]. United States Patent: US7454551B2, 2008-05-08.
- [52] McVey I F, Selig V M, Schwartz L I, *et al.* Building decontamination with vaporous hydrogen peroxide[P]. United States Patent: US7361304B2, 2008-07-30.
- [53] Brickhouse M D, Turetsky A, MacIver B K, *et al.* Vaporous hydrogen peroxide (VHP) decontamination of a C-141B starlifter aircraft: validation of VHP and modified VHP (mVHP) fumigation decontamination process via VHP-sensor, biological indicator, and HD simulant in a large-scale environment[R]. Maryland: Edgewood Chemical Biological Center, U. S. Army Research, Development and Engineering Command, 2007. 1-53.
- [54] McAnoy A M, Sait M, Pantelidis S. Establishment of a vaporous hydrogen peroxide bio-decontamination capability[R]. Australia: Human Protection Performance Division, Defence Science and Technology Organization, 2007. 1-16.
- [55] Hou S, Kinlen P J, Viswanathan S, *et al.* Electroactivated film with immobilized peroxide activating catalyst[P]. United States Patent: US 2009/10291844 A1, 2009-11-26.
- [56] Amitai G, Murata H, Andersen J D, *et al.* Decontamination of chemical and biological warfare agents with a single multi-functional material[J]. Biomaterials, 2010, **31**(15): 4417-4425.
- [57] Zhu S Q. Self-detoxifying devices with smart polymer coatings for chemical and biological warfare agents[EB/OL]. http://physics.missouristate.edu/assets/physics/Dr_Siqiang_Zhu_04-29-2010.pdf. 2010-4-29.
- [58] Guidotti M, Rossodivita A, Ranghieri M C. Nano-structured solids and heterogeneous catalysts: powerful tools for the reduction of CBRN threats[A]. In: Vaseashta A, Brame E, Susmann P. NANO science for peace and security series A:

- Chemistry and Biology [C]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. 89-97.
- [59] Ringenbach C R, Livingston S R, Kumar D, *et al.* Vanadium-doped acid-prepared mesoporous silica: synthesis, characterization, and catalytic studies on the oxidation of a mustard gas analogue [J]. Chemistry of Materials, 2005, **17** (22): 5580-5586.
- [60] Wagner G W, Procell L R, Yang Y C. Room Temperature Mineralization Of Chemical Warfare Agents Using Hydrogen Peroxide-Pd/C [R]. Maryland: Edgewood Chemical Biological Center, Aberdeen Proving Ground, 2002. 1-5.
- [61] Gao L Z, Zhuang J, Nie L, *et al.* Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles [J]. Nature Nanotechnology, 2007, **2**(9): 577-583.
- [62] Love A H, Bailey C G, Hanna M L, *et al.* Efficacy of liquid and foam decontamination technologies for chemical warfare agents on indoor surfaces[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **196** (1): 115-122.

欢迎订阅 2013 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA):Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA):Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS):Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2013 年为大 16 开本,90 元/册,全年 12 期。

国内统一刊号:CN11-1895/X 国际标准刊号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205 国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjks@rcees.ac.cn;网址:www.hjks.ac.cn

CONTENTS

Advances in Peroxide-Based Decontaminating Technologies	XI Hai-ling, ZHAO San-ping, ZHOU Wen (1645)
Environmental Damage Assessment; International Regulations and Revelation to China	ZHANG Hong-zhen, CAO Dong, YU Fang, <i>et al.</i> (1653)
Human Health Risk-Based Environmental Criteria for Soil: A Comparative Study Between Countries and Implication for China	XU Meng, YAN Zeng-guang, HE Meng-meng, <i>et al.</i> (1667)
Organic Waste Treatment by Earthworm Vermicomposting and Larvae Bioconversion: Review and Perspective	ZHANG Zhi-jian, LIU Meng, ZHU Jun (1679)
Strategies of Nutrients Control in Lakes Based on Ecoregions of Lakes in China	DIAO Xiao-jun, XI Bei-dou, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (1687)
Current Status of Surface Water Acidification in Northeast China	XU Guang-yi, KANG Rong-hua, LUO Yao, <i>et al.</i> (1695)
Impact Analysis of Xi'an to the Water Quality of Weihe River	YU Jie, LI Huai-en (1700)
Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Its Affecting Factors in the Pearl River Estuary During the Summer of the Extremely Drought Hydrological Year 2011	YE Feng, HUANG Xiao-ping, SHI Zhen, <i>et al.</i> (1707)
Application of Equilibrium Partitioning Approach to Establish Sediment Quality Criteria for Heavy Metals in Hengyang Section of Xiangjiang River	HAN Chao-nan, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (1715)
Assessing the Benthic Ecological Status in Yangtze River Estuary Using AMBI and M-AMBI	CAI Wen-qian, MENG Wei, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (1725)
Pollution Load and the First Flush Effect of BOD ₅ and COD in Urban Runoff of Wenzhou City	WANG Jun, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (1735)
Influencing Factors in Measuring Absorption Coefficient of Suspended Particulate Matters	YU Xiao-long, SHEN Fang, ZHANG Jin-fang (1745)
Relationship Between pCO ₂ and Algal Biomass in Xiangxi Bay in Spring	YUAN Xi-gong, HUANG Wen-min, BI Yong-hong, <i>et al.</i> (1754)
Effects of Turbulent Fluctuation Intensity on the Growth of Algae and Water Environment	LEI Yu, LONG Tian-yu, SAN Lei, <i>et al.</i> (1761)
Simultaneous Removal of Algae and Its Odorous Metabolite Dimethyl Trisulfide in Water by Potassium Ferrate	MA Xiao-yan, ZHANG Ze-hua, WANG Hong-yu, <i>et al.</i> (1767)
Catalyzed Oxidation of Catechol by the Heterogeneous Fenton-like Reaction of Nano-Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ System	HE Jie, YANG Xiao-fang, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1773)
Photodegradation of Naproxen in Aqueous Systems by UV Irradiation: Mechanism and Toxicity of Photolysis Products	MA Du-juan, LIU Guo-guang, LÜ Wen-ying, <i>et al.</i> (1782)
Catalytic Ozonation of Nitrobenzene in Water by Acidification-activated Red Mud	KANG Ya-ning, LI Hua-nan, XU Bing-bing, <i>et al.</i> (1790)
Experimental Studies on Stability of Floes from Cadmium Pollution Emergency Treatment	LIU Wang-rong, GUO Qing-wei, YANG Ren-bin, <i>et al.</i> (1797)
Evaluation of Floc Strength Based on Morphological Analysis and Optical Online Monitoring	JIN Peng-kang, FENG Yong-ning, WANG Bao-bao, <i>et al.</i> (1802)
Mechanism of Reductive Dechlorination of Trichlorophenol with Different Electron Donors	WAN Jin-quan, HU Meng-die, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (1808)
Preparation of Magnetic Quaternary Chitosan Salt and Its Adsorption of Methyl Orange from Water	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, YING Shi-ying, <i>et al.</i> (1815)
Membrane Fouling by Secondary Effluent of Urban Sewage and the Membrane Properties	MENG Xiao-rong, ZHANG Hai-zhen, WANG Lei, <i>et al.</i> (1822)
Treatment of Municipal Wastewater Using the Combined Reversed A ² /O-MBR Process	ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, YANG Shu-fang, <i>et al.</i> (1828)
Study on Sulfur-based Autotrophic Denitrification with Different Electron Donors	YUAN Ying, ZHOU Wei-li, WANG Hui, <i>et al.</i> (1835)
Nitrogen Removal and N ₂ O Emission Characteristics During the Shortcut Simultaneous Nitrification and Denitrification Process	LIANG Xiao-ling, LI Ping, WU Jin-hua, <i>et al.</i> (1845)
Optimization of Solid-Phase Extraction for Enrichment of Toxic Organic Compounds in Water Samples	ZHANG Ming-quan, LI Feng-min, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (1851)
Polycyclic Musks Exposure Affects Gene Expression of Specific Proteins in Earthworm <i>Eisenia fetida</i>	CHEN Chun, LIU Xiao-wei, ZHENG Shun-an, <i>et al.</i> (1857)
Health Risk Assessment and Ozone Formation Potentials of Volatile Organic Compounds from Pharmaceutical Industry in Zhejiang Province	XU Zhi-rong, WANG Zhe-ming, XU Ming-zhu, <i>et al.</i> (1864)
Health Effect of Volatile Aldehyde Compounds in Photocatalytic Oxidation of Aromatics Compounds	ZHAO Wei-rong, LIAO Qiu-wen, YANG Ya-nan, <i>et al.</i> (1871)
Compositions and Distribution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in Serum of Women from Sichuan Province	SHAO Min, CHEN Yong-heng, LI Xiao-yu (1877)
QSAR/QSPR for Predicting the Toxicity of Imidazolium Ionic Liquids	ZHAO Ji-hong, ZHAO Yong-sheng, ZHANG Hong-zhong, <i>et al.</i> (1882)
Spatial and Temporal Characteristics of Heavy Metal Concentration of Surface Soil in Hebin Industrial Park in Shizuishan Northwest China	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning, <i>et al.</i> (1887)
Distribution Characteristic and Current Situation of Soil Rare Earth Contamination in the Bayan Obo Mining Area and Baotou Tailing Reservoir in Inner Mongolia	GUO Wei, FU Rui-ying, ZHAO Ren-xin, <i>et al.</i> (1895)
Road Dust Loading and Chemical Composition at Major Cities in Fujian Province	ZHENG An, YANG Bing-yu, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (1901)
Numerical Simulation and Application of Electrical Resistivity Survey in Heavy Metal Contaminated Sites	WANG Yu-ling, NAI Chang-xin, WANG Yan-wen, <i>et al.</i> (1908)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Rare Earth Elements Uptake of Soybean Grown in Rare Earth Mine Tailings	GUO Wei, ZHAO Ren-xin, ZHAO Wen-jing, <i>et al.</i> (1915)
Algicidal Activity Against Red-tide Algae by Marine Bacterial Strain N3 Isolated from a HABs Area, Southern China	SHI Rong-jun, HUANG Hong-hui, QI Zhan-hui, <i>et al.</i> (1922)
Isolation, Identification and Oxidizing Characterization of an Iron-Sulfur Oxidizing Bacterium LY01 from Acid Mine Drainage	LIU Yu-jiao, YANG Xin-ping, WANG Shi-mei, <i>et al.</i> (1930)
Isolation of an Effective Benzo[a]pyrene Degrading Strain and Its Degradation Characteristics	CAI Han, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1937)
Aerobic Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether	ZHANG Shu, Franco Giulio, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (1945)
Piggery Wastewater Cultivating Biofloculant-Producing Flora B-737 and the Fermentation Characteristics	PEI Rui-lin, XIN Xin, ZHANG Xue-qiao, <i>et al.</i> (1951)
Correlation Between Acidic Materials and Acid Deposition in Beijing During 1997-2011	CHEN Yuan-yuan, TIAN He-zhong, YANG Dong-yan, <i>et al.</i> (1958)
Characteristics of Precipitation pH and Conductivity at Mt. Huang	SHI Chun-e, DENG Xue-liang, WU Bi-wen, <i>et al.</i> (1964)
Chemical Characteristics of Water-Soluble Components of Aerosol Particles at Different Altitudes of the Mount Huang in the Summer	WEN Bin, YIN Yan, QING Yan-shuo, <i>et al.</i> (1973)
Pollution Characteristics of Organic Acids in Atmospheric Particles During Haze Periods in Autumn in Guangzhou	TAN Ji-hua, ZHAO Jing-ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (1982)
Characterization of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in Three Major Cities in Fujian Province, China	CHEN Yan-ting, CHEN Jin-sheng, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1988)
Size Distribution of Carbonaceous Particulate Matter in Atmosphere of Shanghai, China	YUAN Ning, LIU Wei, ZHAO Xiu-liang, <i>et al.</i> (1995)
Secondary Aerosol Formation Through Photochemical Reactions Estimated by Using Air Quality Monitoring Data in the Downtown of Pudong, Shanghai	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (2003)
Geochemical Characteristics and Sources of Atmospheric Particulates in Shanghai During Dust Storm Event	QIAN Peng, ZHENG Xiang-min, ZHOU Li-min (2010)
Near Surface Atmospheric CO ₂ Variations in Autumn at Suburban Xiamen, China	LI Yan-li, MU Chao, DENG Jun-jun, <i>et al.</i> (2018)
<i>In-situ</i> Measurement of Background Atmospheric HCFC-142b Using GC-MS and GC-ECD Method	GUO Li-feng, YAO Bo, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (2025)
Airborne Fungal Community Composition in Indoor Environments in Beijing	FANG Zhi-guo, OUYANG Zhi-yun, LIU Peng, <i>et al.</i> (2031)
Study on Quantification Assessment and Odor Fingerprint of Volatile Aromatic Hydrocarbons from Sewage Treatment Plant	GUO Wei, WANG Bo-guang, TANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (2038)
Superposition Impact Character of Air Pollution from Decentralization Docks in a Freshwater Port	LIU Jian-chang, LI Xing-hua, XU Hong-lei, <i>et al.</i> (2044)
Thermal Stability and Transformation Behaviors of Pb in Yima Coal	LIU Rui-qing, WANG Jun-wei (2051)
Synergistic Emission Reduction of Chief Air Pollutants and Greenhouse Gases Based on Scenario Simulations of Energy Consumptions in Beijing	XIE Yuan-bo, LI Wei (2057)

《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5月15日 34卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 5 May 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