

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第6期

Vol.34 No.6

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

2008 ~ 2010 年北京城区大气 BTEX 的浓度水平及其 O ₃ 生成潜势	曹函玉, 潘月鹏, 王辉, 谭吉华, 王跃思 (2065)
利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态	牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 周敏, 王红丽, 周振, 乔利平, 黄成, 李梅, 李莉, 王倩, 黄海英, 邹兰军 (2071)
沈阳市降水化学成分及来源分析	张林静, 张秀英, 江洪, 张清新 (2081)
秦皇岛大气污染物浓度变化特征	刘鲁宁, 申雨璇, 辛金元, 吉东生, 王跃思 (2089)
笼养鸡生长过程 NH ₃ 、N ₂ O、CH ₄ 和 CO ₂ 的排放	周忠凯, 朱志平, 董红敏, 陈永杏, 尚斌 (2098)
碳化硅协同分子筛负载型催化微波辅助催化氧化甲苯性能	王晓晖, 卜龙利, 刘海楠, 张浩, 孙剑宇, 杨力, 蔡力栋 (2107)
生物滴滤塔净化多组分废气的研究	张定丰, 房俊逸, 叶杰旭, 邱松凯, 钱东升, 戴启洲, 陈东之 (2116)
在氧化和还原氛围下脉冲电晕法降解二硫化碳废气	金圣, 黄立维, 李国平 (2121)
模拟大气 CO ₂ 水平升高对春季太湖浮游植物生理特性的影响	赵旭辉, 汤龙升, 史小丽, 杨州, 孔繁翔 (2126)
一种确定湖泊水质基准参照状态浓度的新方法	华祖林, 汪靓 (2134)
HSPF 径流模拟参数敏感性分析与模型适用性研究	李燕, 李兆富, 席庆 (2139)
基于非点源污染的水质监测方案研究	吴喜军, 李怀恩, 李家科, 李强坤, 董雯 (2146)
不同雨强下黄棕壤坡耕地径流养分输出机制研究	陈玲, 刘德富, 宋林旭, 崔玉洁, 张革 (2151)
春季东海赤潮发生前后营养盐及溶解氧的平面分布特征	李鸿妹, 石晓勇, 陈鹏, 张传松 (2159)
三峡库区大宁河枯水期藻细胞的时空分布	张永生, 郑丙辉, 王坤, 姜霞, 郑浩 (2166)
湖泊沉积物溶解性有机氮组分的藻类可利用性	冯伟莹, 张生, 焦立新, 王圣瑞, 李畅游, 崔凤丽, 付绪金, 甄志磊 (2176)
刚毛藻分解对上覆水磷含量及赋存形态的影响	侯金枝, 魏权, 高丽, 孙卫明 (2184)
反复扰动下磷在沉积物和悬浮物以及上覆水间的交换	李大鹏, 王晶, 黄勇 (2191)
三峡库区主要支流表层沉积物多溴联苯醚的分布特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 刘晓茹, 余丽琴, 文武, 张盼伟 (2198)
UV 和 H ₂ O ₂ 联合消毒灭活饮用水中大肠杆菌研究	张一清, 周玲玲, 张永吉 (2205)
臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素	于丽, 张培龙, 侯甲才, 庞立飞, 李越, 贾寿华 (2210)
硝酸根对水体中甲基汞光化学降解的影响	毛雯, 孙荣国, 王定勇, 马明, 张成 (2218)
快雌醇氯化反应的动力学和机制研究	王斌楠, 刘国强, 孔德洋, 陆勇鹤 (2225)
金属离子对 δ-MnO ₂ 去除对叔辛基酚抑制作用的研究	李非里, 牟华倩 (2232)
核-壳表面磁性印迹聚合物的制备及其对水中双酚 A 的特异性去除	刘建明, 李红, 熊振湖 (2240)
有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究	闫梦玥, 庞志华, 李小明, 退建宇, 罗隽 (2249)
纳滤预处理测定景观水体中溶解性有机氮质量浓度及其分布特征	于红蕾, 霍守亮, 杨周生, 席北斗, 咎逢宇, 张靖天 (2256)
改性水凝胶的制备及其对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 吸附性能研究	吴宁梅, 李正魁 (2263)
直接大红 4BE 的磷钨酸均相光催化还原脱色	魏红, 李克斌, 李娟, 陈经涛, 张涛 (2271)
基于微气泡曝气的生物膜反应器处理废水研究	张磊, 刘平, 马锦, 张静, 张明, 吴根 (2277)
Fenton 法处理竹制品废水生化出水出水的研究	郭庆稳, 张敏, 王炜, 杨治中, 吴东雷 (2283)
二价铁离子对 UASB 反应器厌氧发酵产氢效能的影响	李永峰, 王艺璇, 程国玲, 刘春妍 (2290)
进水底物浓度对蔗糖废水产酸合成 PHA 影响研究	陈志强, 邓毅, 黄龙, 温沁雪, 郭子瑞 (2295)
接种好氧颗粒污泥快速启动硝化工艺的过程研究	刘文如, 沈耀良, 丁玲玲, 丁敏 (2302)
聚磷污泥去除高浓度铅的影响因素研究	杨敏, 卢龙, 冯涌, 方超, 李雄清 (2309)
体积溶氧传递系数在好氧颗粒污泥系统中的变化特性初步分析	李志华, 范长青, 王晓昌 (2314)
我国淡水水体中双酚 A (BPA) 的生态风险评价	汪浩, 冯承莲, 郭广慧, 张瑞卿, 刘跃丹, 吴丰昌 (2319)
麦穗鱼物种敏感性评价	王晓南, 刘征涛, 闫振广, 张聪, 何丽, 孟双双 (2329)
不同评估方法得出的五氯酚的 PNEC 值的比较研究	雷炳莉, 文育, 王艺陪, 康佳, 刘倩 (2335)
桂林市交警头发 Hg、Pb 含量及分布研究	钱建平, 张力, 李成超, 黄栋 (2344)
直流电场处理后降线藻趋光性对 Cu ²⁺ 和 Hg ²⁺ 的响应	王飞祥, 袁玲, 黄建国 (2350)
UV-B 辐射对青冈凋落叶化学组成和分解的影响	宋新章, 卜涛, 张水奎, 江洪, 王志坤, 赵明水, 刘永军 (2355)
7 种树木的叶片微形态与空气悬浮颗粒吸附及重金属累积特征	刘玲, 方炎明, 王顺昌, 谢影, 杨聘聘 (2361)
溶解氧对碳氮硫共脱除工艺中微生物群落影响解析	于皓, 陈川, 张莉, 王爱杰 (2368)
不同耕地利用方式下土壤微生物活性及群落结构特性分析: 基于 PLFA 和 MicroResp TM 方法	陈晓娟, 吴小红, 刘守龙, 袁红朝, 李苗苗, 朱捍华, 葛体达, 童成立, 吴金水 (2375)
典型滨海湿地干湿交替过程氮素动态的模拟研究	韩建刚, 曹雪 (2383)
三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究	刘意章, 肖唐付, 宁增平, 贾彦龙, 黎华军, 杨菲, 姜涛, 孙昊 (2390)
北京市不同区位耕作土壤中重金属总量与形态分布特征	陈志凡, 赵焯, 郭廷忠, 王永峰, 田青 (2399)
季节变化对贵阳市不同功能区地表灰土重金属的影响	李晓燕 (2407)
东营市孤岛地区土壤中类二噁英类 PCBs 的污染特征	王登阁, 崔兆杰, 傅晓文, 殷永泉, 许宏宇 (2416)
模拟氮沉降对森林土壤有机物淋溶的影响	段雷, 马萧萧, 余德祥, 谭炳全 (2422)
甲基 β 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究	孙明明, 滕应, 骆永明, 李振高, 贾仲君, 张满云 (2428)
胶质芽孢杆菌对印度芥菜根际土壤镉含量及土壤酶活性影响	杨榕, 李博文, 刘微 (2436)
长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征	吴小莲, 向垒, 莫测辉, 姜元能, 严青云, 李彦文, 黄献培, 苏青云, 王纪阳 (2442)
有机废弃物堆肥培肥土壤的氮矿化特性研究	张旭, 席北斗, 赵越, 魏自民, 李洋, 赵昕宇 (2448)
北京市生活垃圾转运站耗能和排污特征及其影响因素分析	王昭, 李振山, 冯亚斌, 焦安英, 薛安 (2456)
氨对垃圾焚烧灰渣浸出特性的影响及地球化学模拟	官贞珍, 陈德珍, Thomas Astrup (2464)
焚烧飞灰预处理工艺及其无机氯盐的行为研究	朱芬芬, 高冈昌辉, 大下和傲, 姜惠民, 北岛義典 (2473)
富含中孔与酸性基团的生物炭的制备与吸附性能	李坤彬, 李辉, 郑正, 张雨轩 (2479)
生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估	姜志翔, 郑浩, 李锋民, 王震宇 (2486)
基于物质流分析的钾素流动与循环研究	白桦, 曾思育, 董欣, 陈吉宁 (2493)
《环境科学》征订启事 (2115) 《环境科学》征稿简则 (2224) 信息 (2217, 2289, 2349, 2398) 专辑征稿通知 (2478)	

有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究

闫梦玥^{1,2,3}, 庞志华^{3*}, 李小明^{1,2}, 谌建宇³, 罗隽³

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082; 3. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655)

摘要: 研究了改性蒙脱石负载纳米铁材料(NZVI-CMT)在甲醇-水体系中对四溴双酚 A(TBBPA)的去除作用,并确定了反应温度、TBBPA 初始浓度以及材料投加量等因素对去除效果的影响。结果表明,在 25℃ 条件下,0.02 g NZVI-CMT 对初始浓度为 10 mg·L⁻¹ TBBPA 溶液的去除率可达 97.5%,而且 NZVI-CMT 对 TBBPA 的去除率明显高于两种单一材料即纳米零价铁(NZVI)及有机蒙脱石(CMT)的去除率(18.3%、67.3%),同时也大于两者之和(85.6%)。利用 NZVI-CMT 对 TBBPA 进行重复去除实验时,前 3 次的去除率均可达到 90% 以上。通过检测降解产物并分析材料对 TBBPA 去除过程的特性,发现 NZVI-CMT 对 TBBPA 的去除以吸附为主,并伴有少量还原脱溴反应发生,而且较高的反应温度对降解反应有利。

关键词: 有机蒙脱石; 纳米零价铁; 四溴双酚 A; 吸附; 还原脱溴

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)06-2249-07

Research on Removal of Tetrabromobisphenol A from Synthetic Wastewater by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Organobentonite

YAN Meng-yue^{1,2,3}, PANG Zhi-hua³, LI Xiao-ming^{1,2}, CHEN Jian-yu³, LUO Jun³

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China; 3. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environment Protection, Guangzhou 510655, China)

Abstract: The removal of tetrabromobisphenol A (TBBPA) in methanol aqueous solutions by nanoscale zero valent iron supported on organobentonite (NZVI-CMT) was studied. The effects of temperature, initial concentration of TBBPA and the dose of NZVI-CMT on the degradation and debromination of TBBPA were investigated. The removal rate by NZVI-CMT reached 97.5% within 12 hours at 25℃, when the initial concentration of TBBPA was 10 mg·L⁻¹. And the removal rate of NZVI-CMT was higher than those of two simple materials, namely organobentonite (CMT) and nanoscale zero valent iron (NZVI), as well as the sum of those two simple materials. In addition, NZVI-CMT exhibited a better reusable attribute, and the rate of the materials remained above 90% after being used for 3 times. Based on the identification of degradation products and analysis of the TBBPA removal by NZVI-CMT, the main reaction mechanism was suggested as adsorption and debromination, and higher reaction temperature was preferable for debromination.

Key words: organobentonite; nanoscale zero valent iron (NZVI); tetrabromobisphenol A (TBBPA); adsorption; reductive debromination

四溴双酚 A (tetrabromobisphenol A, TBBPA) 是目前产量最大的溴系阻燃剂 (brominated flame retardants, BFRs), 在生产和使用中 TBBPA 可能释放到各种环境介质中如大气、废水、污泥、土壤及生物体等^[1~3]。TBBPA 作为一种内分泌干扰物, 还表现出潜在的甲状腺激素干扰活性、免疫毒性、神经毒性等^[4~6], 对自然环境及人类都造成了极大的危害。

目前对环境中 TBBPA 的处理研究主要关注于光降解^[7]、微生物降解^[8]、高级氧化处理^[9]以及电子束辐照降解^[10]等, 而有关纳米零价铁 (nanoscale zero-valent iron, NZVI) 尤其是以吸附性材料为载体的负载型 NZVI 对 TBBPA 的降解技术鲜有报道。自从 Gillham 等^[11]于 1994 年提出零价铁可用于地下

水的原位修复以来, 尤其是具有更大比表面积及表面能的 NZVI 逐渐在处理各种卤代有机物领域发挥巨大作用^[12,13]。然而, NZVI 比表面积大、反应活性强、容易团聚与氧化的特性使得其在实际应用中难以发挥作用。此外, 液相中疏水性有机物与 NZVI 的不同极性也导致纳米零价铁在降解卤代有机物的应用中受到一定限制^[14]。针对上述情况, 通常利用聚合物或表面活性剂作为稳定剂^[15~17]降低纳米颗粒的团聚程度。近年来, 由于蒙脱石具有独特的阳离子交换及可膨胀性能而经常作为载体实验^[17], 国内外

收稿日期: 2012-08-27; 修订日期: 2012-11-15

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07211-002); 国家科技支撑计划项目 (2012BAJ21B07)

作者简介: 闫梦玥 (1988~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制工程, E-mail: yanmengyue@163.com

* 通讯联系人, E-mail: pangzhihua@scies.org

已有诸多关于在制备 NZVI 时引入蒙脱石的报道^[18~21],由此获得分散良好的 NZVI 颗粒.为了保证载体蒙脱石能有效吸附溶液中 TBBPA,采用经有机改性的蒙脱石作为载体,更能在催化与环境修复方面发挥这种新型复合纳米铁材料的效用.

本研究以有机改性蒙脱石为载体,通过 FeSO_4 与 NaBH_4 液相还原制备出负载型纳米铁颗粒.在前期该材料的制备及其对 4-氯酚的去除研究基础上^[22],考察了该材料对甲醇-水体系中的难降解污染物 TBBPA 的去除效果,并着重分析反应温度、TBBPA 初始浓度及材料投加量对去除效果的影响,进而深入探讨该材料对 TBBPA 去除途径及反应机制,发展了一种具有良好应用前景的吸附还原技术,以期对 TBBPA 的有效控制及今后推广该技术在修复水中微量毒害物应用提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 材料及试剂

四溴双酚 A (TBBPA, Dr. Ehrenstorfer GmbH, 纯度 99%) 溶于甲醇 (CNW Technologies GmbH, 色谱纯) 制备 TBBPA 的储备液,浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其他浓度的溶液直接用甲醇-水体系(甲醇:水 = 8:2, 体积比)稀释储备液即可,并以 HNO_3 (优级纯)调节溶液 pH 值为 5.0;钠基蒙脱石系浙江安吉产高纯度钠基蒙脱石,其蒙脱石含量为 90%,阳离子交换容量(cationic exchange capacity, CEC)为 $1.12 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$;二氯甲烷, CNW Technologies GmbH, 色谱纯;十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)、七水合硫酸亚铁、硼氢化钠、无水乙醇等试剂均为分析纯,实验用水为超纯水.

1.2 实验方法

利用离子交换作用将蒙脱石原土层间的水合阳离子由 CTMAB 的季铵盐长链取代而得有机改性的蒙脱石,以 CMT 命名;有机蒙脱石负载纳米铁的制备则通过液相还原的方法,称取一定量 CMT 于七水合硫酸亚铁溶液中搅拌分散 9 h,用硼氢化钠还原液相中的 Fe^{2+} ,即得有机蒙脱石负载纳米铁,其中铁与有机蒙脱石的质量比为 1:4,命名为 NZVI-CMT^[22].出于对照目的制备了纳米铁颗粒,方法与 NZVI-CMT 制备方法相同,制备过程无以有机蒙脱石参与,产物表示为 NZVI.

TBBPA 降解实验:以具塞 100 mL 锥形瓶为反应器,每个反应器中加入 50 mL TBBPA 溶液及不同投加量的降解材料,密封后置于恒温振荡箱 (THZ-

03M2R, 博彩生物) 进行降解反应,控制振荡箱转速分别为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,根据实验需要调节 TBBPA 溶液初始浓度及反应温度,并分别于 5 min、15 min、30 min、1 h、2 h、4 h、12 h 时取 3 个平行样,样品均经过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后,测定体系中残留的 TBBPA 浓度及释放的溴离子浓度,分析时使用的数据为平行样结果的平均值.空白对照组则不加降解材料,仅在反应器中加 50 mL 相应浓度 TBBPA 溶液,其它条件同实验组.

1.3 分析方法

四溴双酚 A 及其有机产物采用日本岛津 LC-20AT 型高效液相色谱仪测定,测定条件为:SupelcosilTMK C-18 色谱柱, $25 \text{ cm} \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$ 色谱柱,UV-Vis 检测器,检测波长 220 nm,流动相甲醇:水 = 85:15 (体积比),流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温 30°C .

溴离子浓度采用离子选择电极法测定,仪器为雷磁 PHS-3C 型精密 pH 计,配以雷磁 P Br⁻1-01 溴离子选择电极和 217 型双液接饱和甘汞电极.

本实验采用相对浓度 c/c_0 来表征不同影响因素对 TBBPA 的去除效果,其中,在 TBBPA 相对浓度随反应时间 t 变化图中, c 表示反应一定时间后溶液中剩余的 TBBPA 浓度, c_0 则表示空白对照组中 TBBPA 的浓度,而在溴离子释放量随反应时间 t 变化图中, c 表示反应一定时间后溶液中释放的溴离子浓度, c_0 则表示反应溶液中溴的绝对含量.

2 结果与讨论

2.1 NZVI-CMT 对 TBBPA 的去除效果

分别取 0.02 g 有机蒙脱石负载纳米铁 (NZVI-CMT)、0.02 g 蒙脱石原土 (MT)、等效铁含量的 NZVI (0.004 g) 和等效蒙脱石含量的 CMT (0.016 g) 投加至 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ TBBPA 溶液中,考察各种材料在反应过程中体系剩余的 TBBPA 相对浓度及溴离子释放量的变化情况.为进一步考察 NZVI 与 CMT 对 TBBPA 的去除作用,将 0.004 g NZVI 与 0.016 g CMT 同时投加至反应溶液作为对照组 (该对照组命名为 NZVI + CMT),结果见图 1.

由图 1(a) 可见,在相同实验条件下反应 12 h 后,MT 几乎不具备去除 TBBPA 的能力,反应体系中的 TBBPA 残留浓度几乎与空白对照组中相同.CMT 对 TBBPA 的去除效果则明显好于 MT,表明经 CTMAB 有机改性后可大大增加 CMT 去除 TBBPA 的性能.与 NZVI-CMT 材料相同铁含量的 NZVI 及

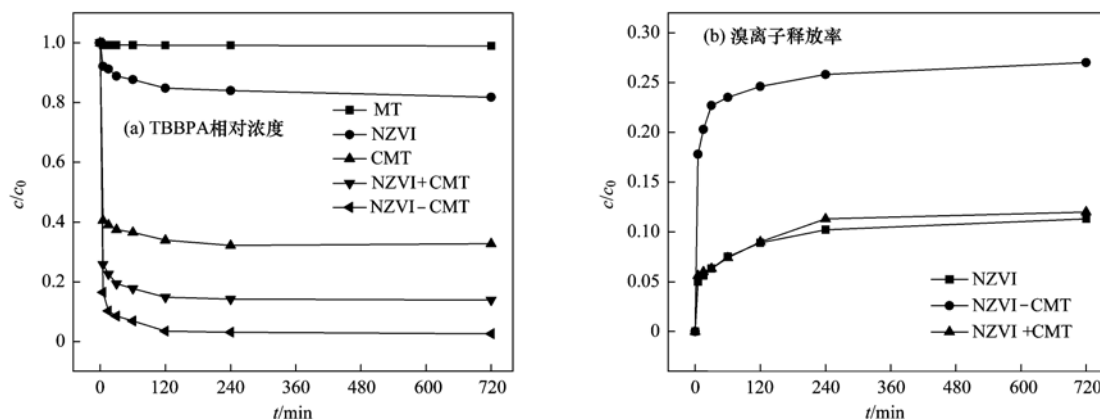


图1 不同材料下 TBBPA 相对浓度和溴离子释放率随时间的变化曲线

Fig. 1 Effect of different materials on the concentration of TBBPA and the release rate of Br^-

相同蒙脱石量的 CMT 的去除率分别为 18.3% 和 67.3%, 而 NZVI-CMT 的去除率却高达 97.5%, 明显大于 NZVI 与 CMT 分别对 TBBPA 的去除率之和 (85.6%) 及同时加入两种材料体系的去除率 (86.1%). NZVI 及 CMT 分别加入 TBBPA 溶液的去除率之和与同时加入的去除率大致相同. 另外, 反应体系中溴离子释放率随时间变化曲线显示 [图 1 (b)], 前 4 h 为主要反应阶段, 在此期间反应体系中有大量溴离子释放, 而反应体系中 TBBPA 迅速减少, 其后体系中溴离子释放量逐渐趋于稳定. NZVI 及 CMT 同时加入至反应溶液中溴离子的释放量与加入 NZVI 体系所释放的溴离子量相同, 而 NZVI-CMT 在去除 TBBPA 过程中所释放的 Br^- 明显较前两种体系多, NZVI 与 CMT 两种单一材料对 TBBPA 的去除并未表现明显的协同作用, 而负载过程是提高 NZVI 的还原能力的主要原因. 这是由于负载型纳米铁具有更大的比表面积和反应活性, 从而具有更强的还原能力致使 TBBPA 脱溴, 并表现出更好的去除 TBBPA 的能力.

根据 TBBPA 相对浓度及溴离子释放率随时间变化曲线计算发现, 反应体系中实际释放的溴离子量仅占已去除的 TBBPA 中溴含量的 23%, 表明 NZVI-CMT 在去除 TBBPA 过程中以吸附为主, 在 60 min 内, 部分 TBBPA 由负载于材料上的 Fe^0 还原脱溴得以去除.

为进一步考察所制备的 NZVI-CMT 的持续去除性能, 本研究还进行了材料循环使用性实验. 将 0.02 g NZVI-CMT 投加至 50 mL $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pH 为 5 的 TBBPA 溶液中, 温度控制在 25°C 进行反应, 12 h 后, 向反应体系中补充一定量的 TBBPA 溶液与水, 使体系中 TBBPA 及反应液体积均保持与第一次相

同, 如此重复进行 4 次实验, 结果如图 2. 从中可知, NZVI-CMT 前 3 次去除率均大于 90%, 且在第四次反应中仍具有一定的去除作用, 去除率为 68.7%. 因此, NZVI-CMT 具有较好的循环使用性能, 这对将来该材料应用于含 TBBPA 的实际废水的处理具有重要意义.

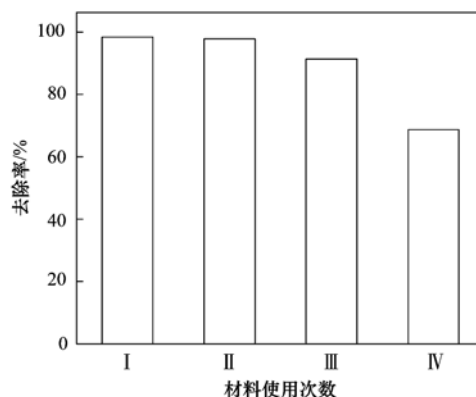


图2 NZVI-CMT 的循环使用性

Fig. 2 Recycling of the materials

2.2 温度对 TBBPA 去除率的影响

分别将振荡箱温度设定为 10°C 、 25°C 和 40°C , TBBPA 初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NZVI-CMT 投加量为 0.02 g, 进行降解反应, 得到不同温度下体系中剩余 TBBPA 相对浓度及溴离子释放量变化曲线如图 3 所示.

从图 3 可以看出, 反应 12 h 内, 10°C 下 TBBPA 的去除率明显大于 40°C , 但 2 h 后 10°C 下的去除率反而有略微降低, 此外 25°C 及 40°C 下反应体系中溴离子的释放量始终大于 10°C 时 (10°C 下的溴离子浓度在 12 h 内释放量很少, 约 $0.51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 由 2.1 节结果分析, TBBPA 在 10°C 下前 2 h 内的去除主要是由于材料的吸附作用引起, 且此时吸附作用优于

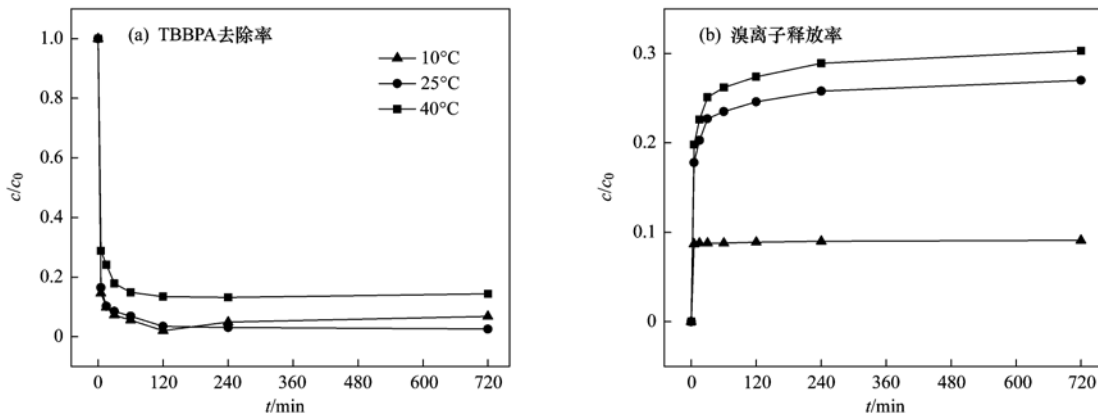


图3 不同温度下 TBBPA 去除率和溴离子释放率随时间的变化曲线

Fig. 3 Effect of different temperature on the concentration of TBBPA and the release rate of Br^-

脱附作用.一般地,较高的温度对吸附不利,故 40℃ 下 TBBPA 的吸附量要低于 25℃ 及 10℃,这正好解释了 2 h 内 25℃ 及 10℃ 下 TBBPA 的去除率为何大于 40℃.但随着反应体系中 TBBPA 浓度逐渐下降,当吸附过程基本完成后(4 h 后),反应温度为 10℃ 的体系中 TBBPA 剩余浓度增加,去除率下降.由不同温度的反应体系所表现的规律看出,温度较高(40℃)时,NZVI-CMT 的脱溴效率较高,12 h 后溴离子释放率达 30.3%,但高温不利于材料对 TBBPA 的吸附作用;较低温度条件下(10℃),NZVI-CMT 表现出更高的去除效果,但此时被还原脱溴的 TBBPA 较少,12 h 后溴离子释放率仅 9.1%.

2.3 初始浓度对 TBBPA 去除率的影响

将 0.02 g NZVI-CMT 与体系初始浓度分别为 5、10 和 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TBBPA 溶液于 25℃ 下进行反应,结果如图 4 所示.

由图 4 可以看出,NZVI-CMT 对 3 种浓度的 TBBPA 溶液的去除表现出相似的反应趋势,而且均有较好的去除效果.随着四溴双酚 A 的初始浓度的

增大,反应体系中 TBBPA 的剩余量增加,释放的溴离子减少,在反应最初的 4 h 内表现最为明显. TBBPA 在反应初期首先被大量的 NZVI-CMT 迅速吸附,导致 TBBPA 的浓度出现了明显的降低.在进一步反应中,TBBPA 浓度变化趋于平缓,至 12 h 反应结束时 3 种体系中 TBBPA 的去除率分别为 100%、97.5%、86.8%,可以看出初始浓度的增加会导致 NZVI-CMT 对 TBBPA 的去除率下降.尽管实际自然环境中,受 TBBPA 污染严重的水体其含量很少,仅几 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[23],但自然界中其总量非常大,本实验中研究了 NZVI-CMT 对一定总量 TBBPA 的具有很好的去除效果,因此本研究仍具有实际应用意义.

2.4 材料投加量对 TBBPA 去除效果的影响

在初始浓度为 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TBBPA 溶液中分别投加 0.01、0.02 及 0.03 g NZVI-CMT,于 25℃ 下对 TBBPA 进行降解处理,得到剩余 TBBPA 相对浓度及溴离子释放量变化曲线如图 5 所示.

从图 5 中可以看出,不同 NZVI-CMT 投加量与

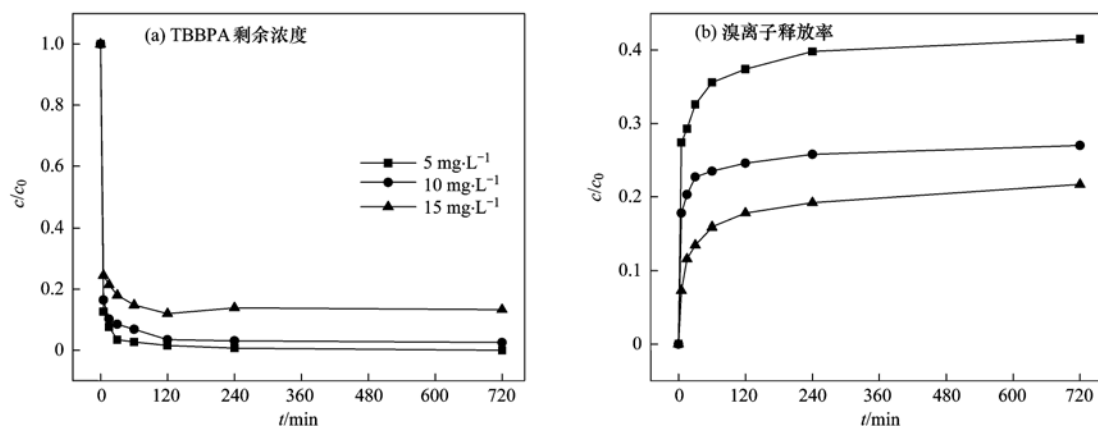


图4 不同初始浓度下 TBBPA 剩余浓度和溴离子释放率随时间的变化曲线

Fig. 4 Effect of different initial concentration on the concentration of TBBPA and the release rate of Br^-

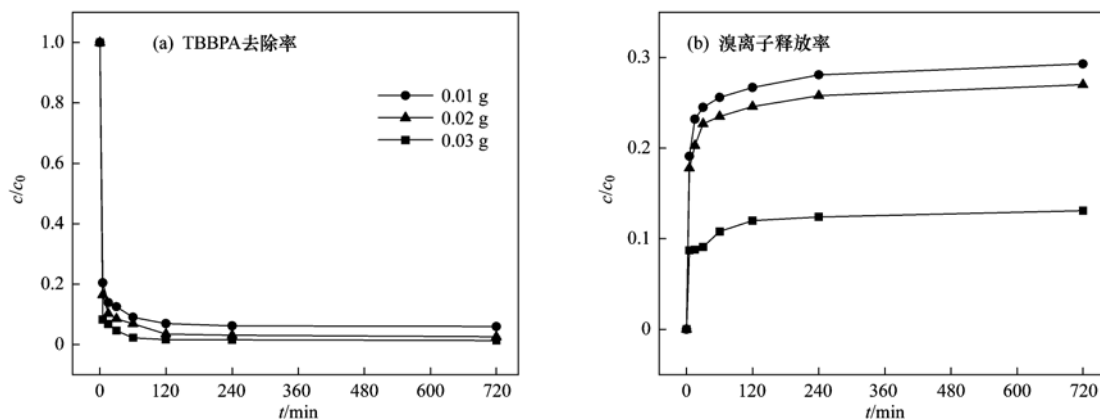


图5 不同投加量下 TBBPA 去除率和溴离子释放率随时间的变化曲线

Fig. 5 Effect of different dose on the concentration of TBBPA and the release rate of Br⁻

TBBPA 反应,表现出相似的反应趋势.但随着 NZVI-CMT 投加量的增加,TBBPA 的去除率亦增大,但溴离子释放量却减少.这是由于增加反应体系中材料的量,则总的比表面积增大,即 TBBPA 与 NZVI-CMT 接触的机会增大,进而加快了反应的进行,尤其能使材料迅速大量吸附溶液中的 TBBPA,使得其剩余浓度迅速下降,但吸附在材料表面的 TBBPA 并未能及时被 NZVI 还原脱溴,因此表现为溴离子释放量随投加量的增加而减少.经过 12 h 反应后,3 种不同投加量的体系中,TBBPA 的去除率均能达到 94.8% 以上,且投加量为 0.03 g 时去除率几乎达 100%.由此说明实验条件下,即使投加较少量的材料也可以达到很好的去除效果,而增加材料投加量仅仅提高了反应速率,对最终的去除效果并未有明显提高.因此,在实际应用中,可根据实际情况选择合适的投加量.

2.5 去除途径及其机制探讨

由于 Fe⁰/Fe²⁺ 的标准还原电位为 -0.044V^[24],而使得 Fe⁰ 具有良好的还原性,因此 NZVI 在去除有机污染物时主要是还原效应^[11,25],而 CMT 处理有机污染物则主要依赖于吸附^[26],结合 2.1 ~ 2.4 节的结果分析,可知 NZVI-CMT 对 TBBPA 的作用主要包括吸附及脱溴两种机制.

吸附作用首先发生.由于蒙脱石具有比表面积大、离子交换性好、吸附性能优良等特点,特别是经过有机改性以后,大大提高了其吸附疏水性有机物的能力^[26].NZVI-CMT 投加到 TBBPA 溶液中后,材料中含有的有机蒙脱石能迅速大量吸附 TBBPA 分子.另外,负载于有机蒙脱石上的 NZVI 由于其比表面积大,有优良的表面吸附能力和反应活性,因而也具有较弱的吸附性能,所以部分 TBBPA 分子也会

被吸附于 Fe 原子表面,而后才能进一步发生作用.

吸附于 NZVI-CMT 表面的 TBBPA,进而与 NZVI 发生反应,即 TBBPA 的降解过程.在 NZVI-CMT 与 TBBPA 的反应体系中,将反应 12 h 后的混合液经二氯甲烷萃取并运用 HPLC 检测发现,如图 6,除了 4.932 min 处 TBBPA 的特征峰以外,还分别在保留时间为 2.620 min 及 3.465 min 出现双酚 A 及一溴双酚 A 的特征峰,说明 TBBPA 经 NZVI 还原生成了脱溴产物.NZVI 作为一种良好的还原剂,具有巨大的表面能和表面活性,在还原降解有机物过程中存在 3 种还原剂可作为电子供体,即零价铁(Fe⁰)、铁腐蚀产生的亚铁离子(Fe²⁺)以及铁腐蚀过程中产生的氢气(H₂),它们都可能导致 TBBPA 还原脱溴而生成低溴产物^[27]:

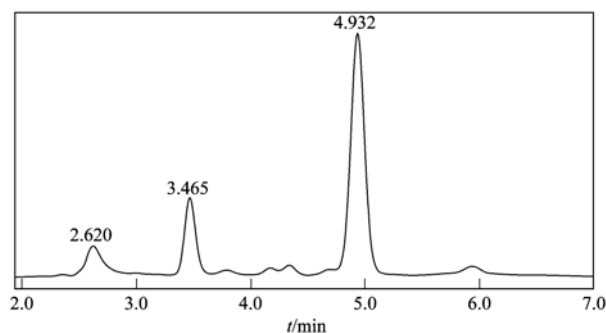
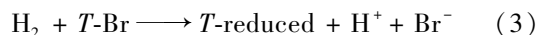
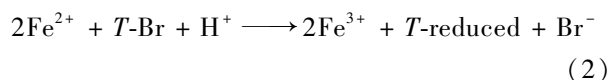
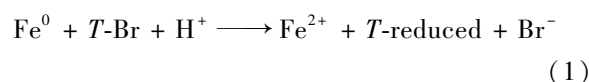


图6 25℃下 TBBPA 经过 NZVI-CMT 降解后的 HPLC 谱图

Fig. 6 HPLC spectrum of the reduction products of TBBPA by NZVI-CMT at 25°C

然而,当体系中仅有 Fe^0 而没有 $\text{Ag}^{[27-29]}$ 、 $\text{Pd}^{[30]}$ 等其它有效催化剂时,氢气很难起到还原作用^[14];另外, Fe^{2+} 参与还原脱溴反应速率缓慢,数量也很有限^[31,32]. 因此,TBBPA 的还原脱溴反应主要由 Fe^0 作为还原剂参与反应.

3 结论

(1) NZVI-CMT 能有效去除溶液中 TBBPA,在 25℃ 条件下,0.02gNZVI-CMT 对初始浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ TBBPA 溶液的去除率可达 97.5%.

(2) NZVI-CMT 对 TBBPA 前 3 次去除率均大于 90%,第四次反应中仍具有一定的去除作用,去除率为 68.7%.

(3) 温度较高时,NZVI 的脱溴效率较高;但较低温度条件下,NZVI-CMT 表现出更好的去除效果.

(4) TBBPA 在 CMT-NZVI 材料的去除过程中,吸附作用首先迅速发生;吸附于材料上的 TBBPA,进而被负载于材料上的 Fe^0 降解还原.

参考文献:

- [1] Sellström U, Jansson B. Analysis of tetrabromobisphenol A in a product and environmental samples[J]. *Chemosphere*, 1995, **31**(4): 3085-3092.
- [2] Birnbaum L S, Staskal D F. Brominated flame retardants: cause for concern? [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2004, **112**(1): 9-17.
- [3] Norén K, Meironyté D. Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20-30 years[J]. *Chemosphere*, 2000, **40**(9-11): 1111-1123.
- [4] Hamers T, Kamstra J H, Sonneveld E, *et al.* In vitro profiling of the endocrine-disrupting potency of brominated flame retardants [J]. *Toxicological Sciences*, 2006, **92**(1): 157-173.
- [5] Kitamura S, Jinno N, Ohta S, *et al.* Thyroid hormonal activity of the flame retardants tetrabromobisphenol A and tetrachlorobisphenol A [J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2002, **293**(1): 554-559.
- [6] Meerts I A T M, Van Zanden J J, Luijckx E A C, *et al.* Potent competitive interactions of some brominated flame retardants and related compounds with human transthyretin in vitro [J]. *Toxicological Sciences*, 2000, **56**(1): 95-104.
- [7] Eriksson J, Rahm S, Green N, *et al.* Photochemical transformations of tetrabromobisphenol A and related phenols in water[J]. *Chemosphere*, 2004, **54**(1): 117-126.
- [8] Gerecke A C, Giger W, Hartmann P C, *et al.* Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 2006, **64**(2): 311-317.
- [9] Zhang J, He S L, Ren H X, *et al.* Removal of tetrabromobisphenol-A from wastewater by ozonation [J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2009, **1**(1): 1263-1267.
- [10] 李杰, 徐殿斗, 徐刚, 等. 四溴双酚 A 的辐照降解研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(5): 1587-1590.
- [11] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron[J]. *Ground Water*, 1994, **32**(6): 958-967.
- [12] Cao J S, Wei L P, Huang Q G, *et al.* Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(3): 565-571.
- [13] 尹丽京, 李益民, 张璐吉, 等. 羟基铝柱撑膨润土负载纳米铁还原 Cr(VI) [J]. *环境科学*, 2009, **30**(4): 1055-1059.
- [14] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal[J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, **28**(12): 2045-2053.
- [15] Mahajan D, Desai A, Rafailovich M, *et al.* Synthesis and characterization of nanosized metals embedded in polystyrene matrix[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2006, **37**(1): 74-80.
- [16] Pal T, Sau T K, Jana N R. Reversible formation and dissolution of silver nanoparticles in aqueous surfactant media [J]. *Langmuir*, 1997, **13**(6): 1481-1485.
- [17] 樊明德, 袁鹏, 陈天虎, 等. 蒙脱石载体对“核-壳”结构零价铁纳米颗粒制备及其尺寸控制的影响与机理[J]. *科学通报*, 2010, **55**(9): 827-834.
- [18] Üzümlü Ç, Shahwan T, Eroglu A E, *et al.* Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu^{2+} and Co^{2+} ions[J]. *Applied Clay Science*, 2009, **43**(2): 172-181.
- [19] Orolínová Z, Mockováčková A. Structural study of bentonite/iron oxide composites [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **114**(2-3): 956-961.
- [20] Li S Z, Wu P X, Li H L, *et al.* Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles[J]. *Applied Clay Science*, 2010, **50**(3): 330-336.
- [21] Pang Z H, Jia X S, Liu K, *et al.* Preparation, characterization and their performance of the supported nanoscale zero-valent iron materials with different iron contents [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, **573-574**: 155-162.
- [22] 刘凯, 庞志华, 李小明, 等. 有机蒙脱石负载纳米铁去除 4-氯酚的研究[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(12): 2616-2623.
- [23] De Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(5): 583-624.
- [24] Bratsch S G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1989, **18**(1): 1-21.
- [25] Lien H L, Zhang W X. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, **191**(1-2): 97-105.
- [26] 朱利中, 陈宝梁, 沈韩艳, 等. 双阳离子有机膨润土吸附处理水中有机物的性能[J]. *中国环境科学*, 1999, **19**(4): 325-329.

- [27] Luo S, Yang S G, Sun C, *et al.* Feasibility of a two – stage reduction/subsequent oxidation for treating Tetrabromobisphenol A in aqueous solutions [J]. *Water Research*, 2011, **45** (4): 1519-1528.
- [28] Luo S, Yang S G, Xue Y G, *et al.* Two-stage reduction/subsequent oxidation treatment of 2, 2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether in aqueous solutions: Kinetic, pathway and toxicity [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(3): 1795-1803.
- [29] Luo S, Yang S G, Wang X D, *et al.* Reductive degradation of tetrabromobisphenol A over iron-silver bimetallic nanoparticles under ultrasound radiation [J]. *Chemosphere*, 2010, **79** (6): 672-678.
- [30] 程荣, 王建龙, 张伟贤. 纳米金属铁降解有机卤化物的研究进展[J]. *化学进展*, 2006, **18**(1): 93-99.
- [31] Deng B L, Burris D R, Campbell T J. Reduction of vinyl chloride in metallic iron-water systems [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, **33**(15): 2651-2656.
- [32] Doong R A, Wu S C. Reductive dechlorination of chlorinated hydrocarbons in aqueous solutions containing ferrous and sulfide ions [J]. *Chemosphere*, 1992, **24**(8): 1063-1075.

CONTENTS

Concentrations and Ozone Formation Potentials of BTEX During 2008-2010 in Urban Beijing, China	CAO Han-yu, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2065)
Aging and Mixing State of Particulate Matter During Aerosol Pollution Episode in Autumn Shanghai Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	MU Ying-ying, LOU Sheng-rong, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (2071)
Chemical Characteristics and Source Assessment of Rainwater at Shenyang	ZHANG Lin-jing, ZHANG Xiu-ying, JIANG Hong, <i>et al.</i> (2081)
Variation of Atmospheric Pollutants in Qinhuangdao City	LIU Lu-ning, SHEN Yu-xuan, XIN Jin-yuan, <i>et al.</i> (2089)
NH ₃ , N ₂ O, CH ₄ and CO ₂ Emissions from Growing Process of Caged Broilers	ZHOU Zhong-kai, ZHU Zhi-ping, DONG Hong-min, <i>et al.</i> (2098)
Synergetic Effects of Silicon Carbide and Molecular Sieve Loaded Catalyst on Microwave Assisted Catalytic Oxidation of Toluene	WANG Xiao-hui, BO Long-li, LIU Hai-nan, <i>et al.</i> (2107)
Removal of Mixed Waste Gases by the Biotrickling Filter	ZHANG Ding-feng, FANG Jun-yi, YE Jie-xu, <i>et al.</i> (2116)
Decomposition of Carbon Disulfide by Pulse Corona Under Oxidizing and Reducing Atmosphere	JIN Sheng, HUANG Li-wei, LI Guo-ping (2121)
Effects of Simulated Elevation of Atmospheric CO ₂ Concentration on the Physiological Features of Spring Phytoplankton in Taihu Lake	ZHAO Xu-hui, TANG Long-sheng, SHI Xiao-li, <i>et al.</i> (2126)
A New Method for Estimation of the Lake Quality Reference Condition	HUA Zu-lin, WANG Liang (2134)
Parameter Sensitivity Analysis of Runoff Simulation and Model Adaptability Research Based on HSPF	LI Yan, LI Zhao-fu, XI Qing (2139)
Study on Water Quality Monitoring Scheme Based on Non-Point Source Pollution	WU Xi-jun, LI Huai-en, LI Jia-ke, <i>et al.</i> (2146)
Characteristics of Nutrient Loss by Runoff in Sloping Arable Land of Yellow-brown Under Different Rainfall Intensities	CHEN Ling, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (2151)
Distribution of Dissolved Inorganic Nutrients and Dissolved Oxygen in the High Frequency Area of Harmful Algal Blooms in the East China Sea in Spring	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, CHEN Peng, <i>et al.</i> (2159)
Temporal-Spatial Distribution of Algal Cells During Drought Period in Daning River of Three Gorges	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, WANG Kun, <i>et al.</i> (2166)
Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen Components in the Lake Sediment to Algae	FENG Wei-ying, ZHANG Sheng, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2176)
Influence of Decomposition of <i>Cladophora</i> sp. on Phosphorus Concentrations and Forms in the Overlying Water	HOU Jin-zhi, WEI Quan, GAO Li, <i>et al.</i> (2184)
Phosphorus Exchange Between Suspended Solids Sediments Overlying Water Under Repeated Disturbance	LI Da-peng, WANG Jing, HUANG Yong (2191)
Distribution Characteristics of PBDEs in Surface Sediment from the Three Gorges Reservoir of Yangtze River	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2198)
Study on UV and H ₂ O ₂ Combined Inactivation of <i>E. coli</i> in Drinking Water	ZHANG Yi-qing, ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji (2205)
Kinetics and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate Degradation in Aqueous Solution by Ozonation	YU Li, ZHANG Pei-long, HOU Jia-cai, <i>et al.</i> (2210)
Effects of Nitrate Ion on Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	MAO Wen, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2218)
Chlorination of Ethynyl Estradiol: A Kinetic and Mechanistic Study	WANG Bin-nan, LIU Guo-qiang, KONG De-yang, <i>et al.</i> (2225)
Metal Ions Restrained the Elimination of 4- <i>tert</i> -Octylphenol by δ -MnO ₂	LI Fei-li, MOU Hua-qian (2232)
Removal of Bisphenol A in Aqueous Solutions by Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers	LIU Jian-ming, LI Hong-hong, XIONG Zhen-hu (2240)
Research on Removal of Tetrabromobisphenol A from Synthetic Wastewater by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Organobentonite	YAN Meng-yue, PANG Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (2249)
Measurement of Dissolved Organic Nitrogen with Nanofiltration Pretreatment and Its Distribution Characteristics in Landscape Water	YU Hong-lei, HUO Shou-liang, YANG Zhou-sheng, <i>et al.</i> (2256)
Preparation of a Novel Modified Hydrogel and Study of Its Adsorption Performance	WU Ning-mei, LI Zheng-kui (2263)
Photocatalytic Reductive Degradation of Direct Red 4BE by Phosphotungstic Acid	WEI Hong, LI Ke-bin, LI Juan, <i>et al.</i> (2271)
Wastewater Treatment Using a Microbubble Aerated Biofilm Reactor	ZHANG Lei, LIU Ping, MA Jin, <i>et al.</i> (2277)
Research on Fenton Treatment of the Biochemical Processes Effluent of Bamboo Industry Wastewater	GUO Qing-wen, ZHANG Min, WANG Wei, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Fe ²⁺ on Fermentation Hydrogen Production in an UASB	LI Yong-feng, WANG Yi-xuan, CHENG Guo-ling, <i>et al.</i> (2290)
Influence of Substrate Concentration on PHA Production Using Fermented Sugar Cane as Substrate	CHEN Zhi-qiang, DENG Yi, HUANG Long, <i>et al.</i> (2295)
Study on Rapid Start-up of a Nitrifying Process Using Aerobic Granular Sludge as Seed Sludge	LIU Wen-ru, SHEN Yao-liang, DING Ling-ling, <i>et al.</i> (2302)
Influencing Factors of High-Concentration Lead Removal Using the Phosphorus-Accumulating Sludge	YANG Min, LU Long, FENG Yong, <i>et al.</i> (2309)
Preliminary Study on Characteristics of Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Granular Sludge Systems	LI Zhi-hua, FAN Chang-qing, WANG Xiao-chang (2314)
Ecological Risk Assessment of Bisphenol A in Chinese Freshwaters	WANG Hao, FENG Cheng-lian, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (2319)
Species Sensitivity Evaluation of <i>Pseudorasbora parva</i>	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (2329)
Comparison of Aquatic Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) for Pentachlorophenol Derived from Different Assessment Approaches	LEI Bing-li, WEN Yu, WANG Yi-pei, <i>et al.</i> (2335)
Study on Hair Hg and Pb Content Distribution of Traffic Polices, Guilin	QIAN Jian-ping, ZHANG Li, LI Cheng-chao, <i>et al.</i> (2344)
Changes in Phototaxical Index of <i>Daphnia carinata</i> Under Electric Field of Direct Current in Response to Cr ⁶⁺ and Hg ²⁺	WANG Fei-xiang, YUAN Ling, HUANG Jian-guo (2350)
Effect of UV-B Radiation on the Chemical Composition and Subsequent Decomposition of <i>Cyclobalanopsis glauca</i> Leaf Litter	SONG Xin-zhang, BU Tao, ZHANG Shui-kui, <i>et al.</i> (2355)
Leaf Micro-morphology and Features in Adsorbing Air Suspended Particulate Matter and Accumulating Heavy Metals in Seven Tress Species	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, <i>et al.</i> (2361)
Effect of Dissolved Oxygen on Microbial Community in Simultaneous Removal of Carbon, Nitrogen and Sulfur Process	YU Hao, CHEN Chuan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (2368)
Microbial Activity and Community Structure Analysis Under the Different Land Use Patterns in Farmland Soils: Based on the Methods PLFA and MicroResp TM	CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (2375)
Effects of Drying-rewetting Alternation on Nitrogen Dynamics in a Typical Coastal Wetland: A Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (2383)
Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, NING Zeng-ping, <i>et al.</i> (2390)
Total Contents of Heavy Metals and Their Chemical Fractionation in Agricultural Soils at Different Locations of Beijing City	CHEN Zhi-fan, ZHAO Ye, GUO Ting-zhong, <i>et al.</i> (2399)
Influence of Season Change on the Level of Heavy Metals in Outdoor Settled Dusts in Different Functional Areas of Guiyang City	LI Xiao-yan (2407)
Characteristics of Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls Contamination in Soils of Gudao Region in Dongying	WANG Deng-ge, CUI Zhao-jie, FU Xiao-wen, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Organic Matter Leaching in Forest Soil	DUAN Lei, MA Xiao-xiao, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2422)
<i>Ex-situ</i> Remediation of PAHs Contaminated Site by Successive Methyl- β -Cyclodextrin Enhanced Soil Washing	SUN Ming-ming, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2428)
Effects of <i>Bacillus mucilaginosus</i> on the Cd Content of Rhizosphere Soil and Enzymes in Soil of <i>Brassica juncea</i>	YANG Rong, LI Bo-wen, LIU Wei (2436)
Concentrations of Antibiotics in Vegetables from Manure-mended Farm	WU Xiao-lian, XIANG Lei, MO Ce-hui, <i>et al.</i> (2442)
Characteristics of Organic Nitrogen Mineralization in Organic Waste Compost-Amended Soil	ZHANG Xu, XI Bei-dou, ZHAO Yue, <i>et al.</i> (2448)
Characteristics and Influence Factors of the Energy Consumption and Pollutant Discharge of Municipal Solid Waste Transfer Stations in Beijing	WANG Zhao, LI Zhen-shan, FENG Ya-bin, <i>et al.</i> (2456)
Influence of Ammonia on Leaching Behaviors of Incineration Fly Ash and Its Geochemical Modeling	GUAN Zhen-zhen, CHEN De-zhen, Thomas Astrup (2464)
Pretreatment Technology for Fly Ash from MSWI and the Corresponding Study of Chloride Behavior	ZHU Fen-fen, Takaoka Masaki, Oshita Kazuyuki, <i>et al.</i> (2473)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Mesoporous Activated Carbon with Acidic Groups	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (2479)
Preliminary Assessment of the Potential of Biochar Technology in Mitigating the Greenhouse Effect in China	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (2486)
Research of Potassium Flow and Circulation Based on Substance Flow Analysis	BAI Hua, ZENG Si-yu, DONG Xin, <i>et al.</i> (2493)

《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6月15日 34卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 6 Jun. 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

国内外公开发行人