

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第3期

Vol.36 No.3

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

重庆市 PM _{2.5} 浓度空间分异模拟及影响因子	吴健生, 廖星, 彭建, 黄秀兰 (759)
2012 ~ 2013 年间北京市 PM _{2.5} 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析	杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 陈圆圆, 周健楠, 梁云平 (768)
南京地区大气 PM _{1.1} 中 OC、EC 特征及来源解析	姜文娟, 郭照冰, 刘凤玲, 芮茂凌, 石磊, 曾钢, 郭子研 (774)
太原市大气 PM _{2.5} 中碳质组成及变化特征	张桂香, 闫雨龙, 郭利利, 何秋生, 陈来国 (780)
朔州市市区 PM _{2.5} 中元素碳、有机碳的分布特征	刘凤娟, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 刘效峰, 李丽娟, 刘欣 (787)
中国 2013 年 1 月 PM _{2.5} 重污染过程卫星反演研究	薛文博, 武卫玲, 付飞, 王金南, 韩宝平, 雷宇 (794)
高空偏北风背景下北京地区高污染形成的环境气象机制研究	廖晓农, 孙兆彬, 唐宜西, 蒲维维, 李梓铭, 卢冰 (801)
重庆缙云山降水中不同形态汞的含量及其沉降量	覃蔡清, 王永敏, 彭玉龙, 王定勇 (809)
海南五指山大气气态总汞含量变化特征	雷育涛, 刘明, 陈来国, 谢东海, 林道征, 赵明江, 张毅强, 孙家仁 (817)
树叶烟尘中的有机碳和元素碳	陈惠雨, 刘刚, 徐慧, 李久海, 吴丹 (824)
介质阻挡放电对氯苯的降解特性及其产物分析	姜理英, 曹书岭, 朱润晔, 陈建孟, 苏飞 (831)
长江口及浙江近岸海域表层沉积物中多环芳烃分布、来源与风险评价	母清林, 方杰, 邵君波, 张庆红, 王晓华, 黄备 (839)
河流沉积物对典型 PPCPs 的吸附特性及其影响因素	王凯, 李侃竹, 周亦圆, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (847)
岩溶地下河表层沉积物多环芳烃的污染及生态风险研究	蓝家程, 孙玉川, 师阳, 梁作兵 (855)
岩溶地下河系统多介质中多环芳烃污染特征及来源解析	卢丽, 王喆, 裴建国 (862)
两江交汇处水体溶解性有机质的吸收和荧光光谱特征: 以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江为例	闫金龙, 江韬, 高洁, 魏世强, 卢松, 刘江 (869)
三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外-可见及荧光特征	王齐磊, 江韬, 赵铮, 木志坚, 魏世强, 闫金龙, 梁俭 (879)
夏、冬季降雨中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析	梁俭, 江韬, 魏世强, 卢松, 闫金龙, 王齐磊, 高洁 (888)
南水北调丹江口水库原水有机物分子组成规律及其强化混凝处理的效能对比	程拓, 徐斌, 朱贺振, 夏圣骥, 楚文海, 胡广新 (898)
夏季大辽河河口区水体反硝化及其影响因素	杨丽标, 雷坤, 孟伟 (905)
太湖入湖河流溶解性有机碳来源及碳水化合物生物可利用性	叶琳琳, 吴晓东, 孔繁翔, 刘波, 闫德智 (914)
汉丰湖夏季浮游植物群落与环境因子的典范对应分析	王宇飞, 赵秀兰, 何丙辉, 黄琪 (922)
三峡蓄水期间汉丰湖消落区营养状态时间变化	黄祺, 何丙辉, 赵秀兰, 王宇飞 (928)
太湖水华期营养盐空间分异特征与赋存量估算	金颖薇, 朱广伟, 许海, 朱梦圆 (936)
贝江浮游藻类群落特征及富营养化风险分析	苟婷, 马千里, 许振成, 王丽, 李杰, 赵学敏 (946)
物理和摇蚊幼虫组合扰动对内源磷再生和形态转化的协同作用	史晓丹, 李大鹏, 王忍, 黄勇 (955)
磷限制下光照和温度对水华鱼腥藻生长动力学的影响	殷志坤, 李哲, 王胜, 郭劲松, 肖艳, 刘静, 张萍 (963)
矿物基多孔颗粒材料净化石英纯化废水研究	王恩文, 雷绍民, 张世春, 黄腾 (969)
PAA 改性纳米铁强化还原降解水中亚甲基蓝	和婧, 王向宇, 王培, 刘坤乾 (980)
微球负载双核锰配合物作为新型非均相 CWPO 催化剂对活性蓝 P-3R 的脱色应用	宋敏, 张琳萍, 钟毅, 徐红, 毛志平 (989)
生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究	汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 施瑛, 郑冠宇, 周立祥 (995)
污泥厌氧产酸发酵液作碳源强化污水脱氮除磷中试研究	罗哲, 周光杰, 刘宏波, 聂新宇, 陈宇, 翟丽琴, 刘和 (1000)
高含固污泥水热预处理中碳、氮、磷、硫转化规律	卓杨, 韩芸, 程瑶, 彭党聪, 李玉友 (1006)
MBR 与 SMBR 脱氮除磷特性及膜污染控制	郭小马, 赵焱, 王开演, 赵阳国 (1013)
基质 COD 浓度对单室微生物电解池产甲烷的影响	滕文凯, 刘广立, 骆海萍, 张仁铎, 符诗雨 (1021)
天然沸石中离子交换平衡的离子特异性研究	何云华, 李航, 刘新敏, 熊海灵 (1027)
开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价	李一蒙, 马建华, 刘德新, 孙艳丽, 陈彦芳 (1037)
不同种植模式对土壤团聚体及有机碳组分的影响	邱晓蕾, 宗良纲, 刘一凡, 杜霞飞, 罗敏, 汪润池 (1045)
种植花椒对喀斯特石漠化地区土壤有机碳矿化及活性有机碳的影响	张文娟, 廖洪凯, 龙健, 李娟, 刘灵飞 (1053)
江西铜矿及冶炼厂周边土壤和农作物稀土元素含量与评价	金姝兰, 黄益宗, 王斐, 徐峰, 王小玲, 高柱, 胡莹, 乔敏, 李季, 向猛 (1060)
镉与 S-异丙甲草胺对斜生栅藻的联合毒性作用	章小强, 胡晓娜, 陈彩东, 刘惠君 (1069)
高寒灌丛退化演替过程对生态系统呼吸温度敏感性的影响	李东, 罗旭鹏, 曹广民, 吴琴, 胡启武, 卓玛措, 李惠梅 (1075)
黄土高原纸坊沟流域不同植物叶片及枯落物的生态化学计量学特征研究	李鑫, 曾全超, 安韶山, 董扬红, 李娅芸 (1084)
单斜相纳米氧化钴基低温 SCR 催化剂脱硝机制研究	叶飞, 刘荣, 管昊, 贡湘君, 季凌晨 (1092)
不同有机物料中的磷形态特征研究	邓佳, 胡梦坤, 赵秀兰, 倪九派, 谢德体 (1098)
北京电动出租车与燃油出租车生命周期环境影响比较研究	施晓清, 孙赵鑫, 李笑诺, 李金香, 杨建新 (1105)
燃煤电厂排放细颗粒物的水溶性无机离子特征综述	段雷, 马子轸, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥 (1117)
菌根真菌金属耐性机制研究进展	陈保冬, 孙玉青, 张莘, 伍松林 (1123)
亚硝酸盐型甲烷厌氧氧化微生物特性研究进展	沈李东 (1133)
《环境科学》征订启事 (830) 《环境科学》征稿简则 (846) 信息 (838, 861, 913, 935)	

微球负载双核锰配合物作为新型非均相 CWPO 催化剂对活性蓝 P-3R 的脱色应用

宋敏, 张琳萍*, 钟毅, 徐红, 毛志平*

(东华大学生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620)

摘要: 以微胶囊技术为负载手段, 将一种具有高效催化氧化活性的双核锰配合物 MnL 负载到了乙基纤维素微球中, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)、紫外可见(UV-VIS)光谱扫描、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)等表征测试手段对该微球负载催化剂进行了相关的形态结构表征, 发现催化剂 MnL 在乙基纤维素微球基质内分散良好, 并保持了其原结构的完整性。将制备的该 MnL 负载微球用于催化活性蓝 P-3R 溶液模拟染料废水的氧化脱色反应, 表现出了很好的催化氧化性能。催化氧化脱色实验发现, 其不仅可以催化活性蓝 P-3R 溶液至完全氧化脱色, 并具备一定的可循环利用性, 在经过 4 次循环使用后仍可催化活性蓝 P-3R 溶液达到 70% 以上的氧化脱色率, 可以作为一种新型的非均相 CWPO 催化剂用于染料废水的脱色处理。

关键词: 双核锰配合物; 非均相; CWPO; 活性蓝 P-3R; 脱色

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)03-0989-06 DOI: 10.13227/j.hjkk.2015.03.030

Decolorization of Reactive Blue P-3R with Microsphere-supported Binuclear Manganese Complex as a Novel Heterogeneous CWPO Catalyst

SONG Min, ZHANG Lin-ping*, ZHONG Yi, XU Hong, MAO Zhi-ping*

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-textile, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Binuclear manganese complex (MnL), with high catalytic activity, was encapsulated into ethyl cellulose microspheres via a microencapsulation technique. The characterization of the catalyst through ICP, UV-VIS, SEM and TEM revealed that MnL was well distributed within the ethyl cellulose matrix. The results of UV-VIS confirmed the structural integrity of MnL after the encapsulation process. The MnL loaded microspheres exhibited an excellent catalytic property in the oxidative decolorization of Reactive Blue P-3R, which was used to simulate the dyestuff wastewater. The dye solution was completely decolorized under the catalyzing action of these microspheres. What's more, these MnL loaded microspheres could be reused for at least 4 times and the decolorization degree of Reactive Blue P-3R was maintained above 70%. The results demonstrated the potential application of the microsphere-supported MnL as a novel heterogeneous CWPO catalyst for the decolorization of wastewater containing dyestuff.

Key words: binuclear manganese complex; heterogeneous; CWPO; reactive blue P-3R; decolorization

目前, 环境污染问题已严重影响到人们的生活质量, 近几年来, 各种水体污染事件在人们周围频频发生, 水质污染的治理迫在眉睫。其中, 印染行业的染色废水是众多污染源的重要组成部分之一。该类废水具有水量大、成分复杂、可生化性差、色度深、难降解等特点^[1~3], 如果不经处理就直接排放, 将会给周围环境带来严重的危害。

国内外对处理染料废水的研究非常广泛, 目前常用的处理方式主要有物理法, 化学法和生物法^[4~8], 但是还存在着诸如处理效果不理想, 费用高等问题。作为高级氧化水处理技术的一种, 湿式催化氧化法(catalytic wet air oxidation, CWAO)是在传统湿式氧化法的基础上建立发展起来的^[9~13], 通过加入催化剂, 湿式催化氧化法克服了传统湿式氧化法高腐蚀性、高温、高压的缺点, 降低了苛刻的反应条件, 提高了氧化剂的氧化能力, 从而降低了废水

处理过程的投资运营成本。湿式催化过氧化氢氧化(catalytic wet peroxide oxidation, CWPO)技术是以过氧化氢作为氧化剂, 较空气或氧气的氧化能力更强, 操作起来也更简便。

湿式催化氧化法能够对高浓度的污染废水进行有效处理, 其关键因素就是催化活性组分的引入, 因而提高湿式催化氧化法处理效率的关键, 在于开发各种性能优越的催化剂。作为湿式催化氧化工艺核心的催化剂可分为均相与非均相两大类, 而非均相催化剂因其后续分离回收方便的优点受到了更为广泛的关注^[14~16]。目前研究较多的湿式催化氧化用

收稿日期: 2014-09-11; 修订日期: 2014-10-23

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAC13B02); 中央高校基本科研业务费专项(2232013D3-26)

作者简介: 宋敏(1985~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制与治理, E-mail: 2070490@mail.dhu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhang_lp@dhu.edu.cn; zhpmiao@dhu.edu.cn

非均相催化剂主要包括贵金属系列、铜系列和稀土系列三大类,但在实际应用过程中仍存在着一定的问题^[17],因而寻求更为高效的催化氧化用催化剂具有实际意义。

双核锰配合物 MnL 是仿酶催化领域研究的一种高效催化氧化用催化剂^[18,19],它最初被作为一种过氧化物酶的模型物进行研究,研究发现其对过氧化氢有着独特的催化分解能力,可以在温和条件下高效催化过氧化氢进行分解。关于该配合物的催化性能研究及应用主要集中于对烯烃类的催化环氧化反应^[20~23],在对模型化合物桑色素的催化降解反应中,发现其具备很高的催化氧化性能^[24],且在用于双氧水的催化氧化反应时的用量很低,是一种高效的均相催化剂,因而考虑将其用于 CWPO 技术进行污水的催化氧化, Gilbert 等^[25]曾研究将其用于催化偶氮染料的双氧水氧化反应,取得了较好的效果。但这类催化剂较为昂贵,而且作为一种均相催化剂,在实际使用过程中又非常容易随污水的排放而流失,为了解决这一问题,就需要通过一定的手段将催化剂 MnL 进行负载,以方便回收再利用,提高其有效利用率。

对这种配合物的负载化研究非常少,国内目前还没有研究,Subba 等^[26]曾试图通过共价键联的方式将其负载于无机物基质表面,但合成步骤非常繁琐,且参与共价反应后对原催化剂的结构有所改变,从而影响其原有催化性能。为了尽可能地降低负载过程对 MnL 的影响,本研究采用了相对温和的微胶囊技术作为 MnL 的负载手段,将这一具有高效催化氧化活性的过渡金属配合物进行了负载,以 H_2O_2 为氧化剂,活性蓝 P-3R 为模拟活性印染废水处理对象,将所制备的负载催化剂 MnL 用于催化活性蓝 P-3R 模拟废水的氧化脱色,考察该微球负载催化剂 MnL 的催化氧化效果,并对其催化氧化性能及可循环利用性进行了评价。

1 材料与方法

1.1 试剂材料

双核锰配合物(MnL,参阅文献[27,28]的方法实验室自制);乙基纤维素、聚乙烯醇、二氯甲烷、过氧化氢、氢氧化钠(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司);活性蓝 P-3R(江苏振扬染料科技有限公司)。

1.2 微球负载催化剂的制备

将 10 mg 的 MnL 溶解于 1 mL 去离子水中,将该水溶液在不断搅拌下加入到 10 mL 溶解有 3.0 g

乙基纤维素的二氯甲烷溶液中。将该混合溶液用均质机高速处理 1 min,得到均匀的不透明乳状液。然后迅速将得到的该乳状液倒入 100 mL 溶解有 1% 聚乙烯醇的外水相中,并继续机械搅拌($400 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)0.5 h 得到复乳液。将该复乳液在室温下不断搅拌敞口挥发 24 h,以使其中的有机相挥发完全,得到固化的乙基纤维素微球负载 MnL 催化剂。将溶液中悬浮的微球离心分离进行收集,并用去离子水洗涤 3 遍,以去除表层杂质及吸附的游离 MnL,冷冻干燥后得到最终产品。

1.3 微球负载催化剂的形态结构表征

用 Leeman Prodigy 型电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)测定冷冻干燥后微球负载催化剂的锰元素含量;在 LAMBDA 950 型分光光度计上进行微球负载催化剂的紫外可见漫反射光谱分析;在 Nikon Eclipse E400POL 型光学显微镜下观察微球负载催化剂在溶剂挥发前后的形态结构变化;将微球负载催化剂置于载物台上,喷金后在 TM-1000 型扫描电镜下观察其形态;将微球负载催化剂超声分散后铜网抄取上清液制样在 JEM-2100 型透射电镜下观察;将微球负载催化剂用去离子水再分散并超声处理使其均匀分散,然后用 LS-13320 型激光粒度仪对其进行粒径分析。

1.4 催化氧化实验

用去离子水配制 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的活性蓝 P-3R 溶液,向该溶液中加入一定量的过氧化氢(最终浓度 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),用新配的氢氧化钠水溶液调节上述溶液的 pH 至 10,将负载催化剂的微球置于 20 mL 的上述反应体系中,于 40°C 进行催化氧化反应。同时安排一组空白实验(不加催化剂)和加入原催化剂 MnL 的对比组,反应过程中定时取样,于最大吸收峰(586 nm)处测定溶液吸光度随时间的变化。

1.5 循环利用实验

以 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的活性蓝 P-3R 溶液为底物,测定溶液的初始吸光度,按 1.4 节的实验步骤描述进行催化氧化实验,反应后过滤分离出催化剂,于 586 nm 处测定吸光度,进而计算得到活性蓝 P-3R 在负载催化剂微球催化下的氧化分解率。将分离出的微球投放到同样的反应体系中进行新一轮的催化氧化实验,考察负载微球的循环利用效果。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

乙基纤维素微球中金属锰的含量分析测定结果

为 $0.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 由此可以初步判定 MnL 在微球内的负载. 通过图 1 中对负载 MnL 微球进行的紫外可见光谱分析结果可看到, 在 220、282、316 nm 处出现的吸收峰, 均为配合物 MnL 的特征吸收峰位^[18,19], 这可以在一定程度上说明 MnL 在乙基纤维素微球内部的成功负载及负载后 MnL 分子结构的完整性, 从而有利于其后续催化活性的保持.

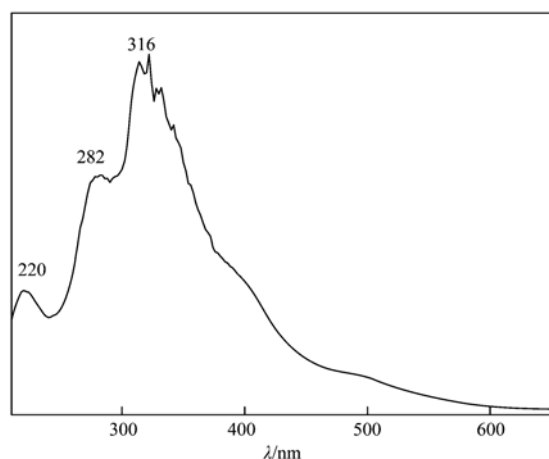
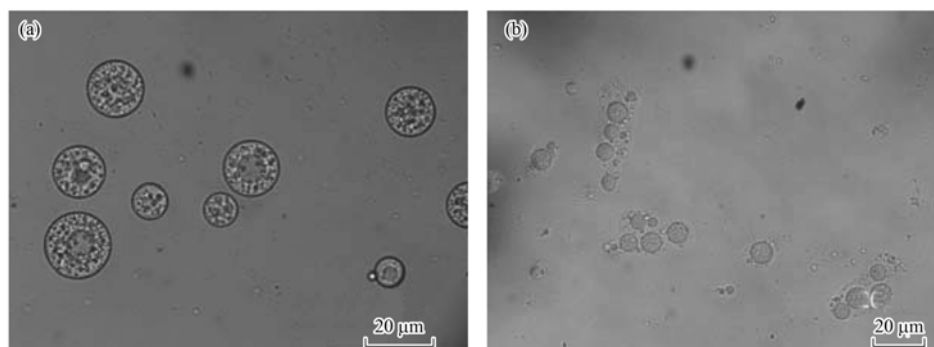


图 1 负载 MnL 微球粉末的紫外可见吸收光谱
Fig. 1 UV-Vis spectrum of MnL loaded microspheres



(a) 溶剂挥发前; (b) 溶剂挥发后

图 2 光学显微镜照片

Fig. 2 OM pictures of MnL loaded microspheres

2.4 透射电镜分析

图 5 中的透射电镜图片有助于观察到微球内部的结构情况, 从图 5(a) 中观察可见, 颜色略浅的区域对应的是乙基纤维素微球的基体部分, 其中散布的深色点状区域即为包裹在微球内的催化剂 MnL, 从更高放大倍数的透射电镜图 5(b) 中甚至可以看到 MnL 的纳米级颗粒. 从透射电镜图 5(b) 中可以看到, 催化剂 MnL 的纳米颗粒在乙基纤维素微球内部均匀分散, 没有产生大区域聚集区, 从而为 MnL 活性组分催化活性的发挥创造了有利的微环境.

2.2 光学显微镜观察

通过图 2 的一组光学显微镜照片可以清楚地观察到在制备负载 MnL 微球的过程中乳状液发生的形态变化, 图 2(a) 和 2(b) 对应的分别是溶剂挥发前后的光学显微镜照片. 从图 2(a) 可以看出所制备的乳液为多重乳液结构, 内部呈现明显的多芯内核, 多个小液滴包裹在一个大的乳液液滴内部. 图 2(b) 对应的是乳液体系内的有机相完全挥发固化后得到的微球照片, 可以看出, 在有机相完全挥发后, 微球粒径比乳液状态时小了很多, 说明微球已固化. 从图 2 中观察微球的状态可见, 微球在水溶液中均匀分散, 球体间没有粘连, 团聚情况并不严重.

2.3 扫描电镜观察

图 3 所示的扫描电镜照片可以直观地看到负载 MnL 微球的外观形态, 从中可以看到微球均匀分散, 彼此独立, 球体表面较为光滑, 微球的粒径大小也较为均匀, 微球直径的均值大约等于 $10 \mu\text{m}$, 这一尺寸也与图 4 中粒径分布图测得的结果相一致. 从扫描电镜照片的观察结果可知, 制备的催化剂呈球形, 尺寸较为均匀, 为催化剂 MnL 的负载提供了一个良好的基质载体环境.

2.5 催化氧化应用

从图 6 的一组氧化脱色曲线可以看出, MnL 具有非常高的催化氧化脱色性能, 它可以催化氧化活性蓝 P-3R 溶液在短时间内达到几乎 100% 的降解率, 而在没有加催化剂的空白对比实验中, 活性蓝 P-3R 溶液在长达 1.5 h 的过程中几乎没有发生明显的氧化降解. 与空白组相比, 在负载 MnL 微球的催化作用下, 活性蓝 P-3R 溶液的氧化降解速率和程度都提高很大, 最终甚至达到了和均相催化剂 MnL 同等的氧化降解率, 说明本实验中制备得到的负载催化剂微球作为一种非均相组分保持了很高的

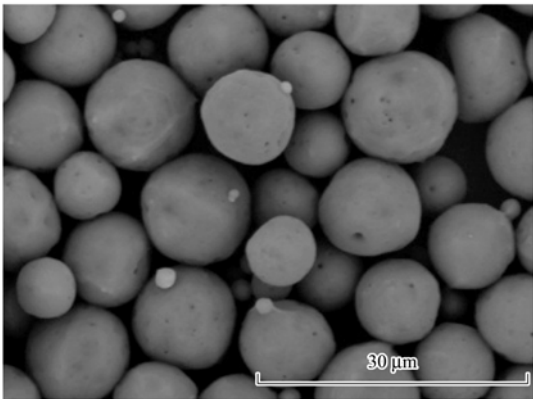


图 3 负载 MnL 微球粉末的扫描电镜照片
Fig. 3 SEM picture of MnL loaded microspheres

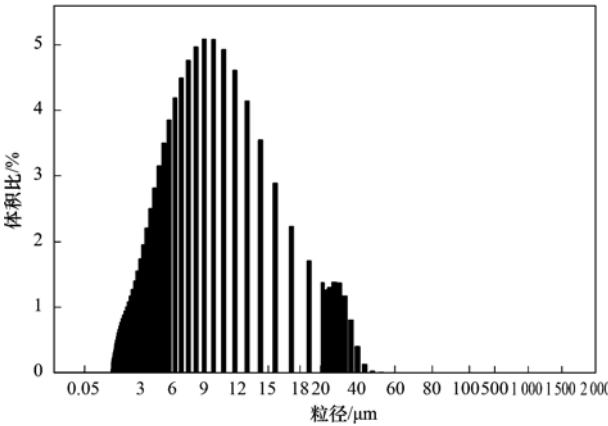


图 4 负载 MnL 微球粉末的粒径分布
Fig. 4 Size distribution of MnL loaded microspheres

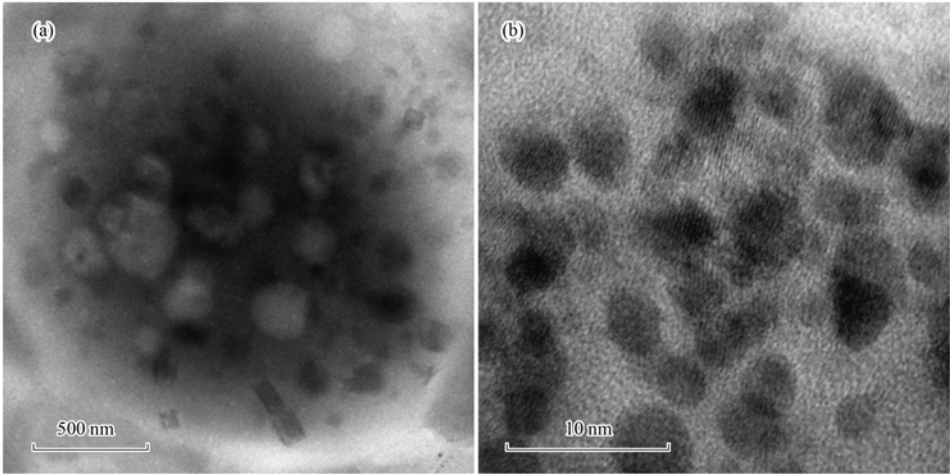


图 5 负载 MnL 微球粉末在不同放大倍数下的透射电镜照片
Fig. 5 TEM pictures of MnL loaded microspheres at different magnification

活性. 两者对比还可以看出,与均相催化剂 MnL 相比,负载催化剂微球由于催化作用环境的改变,催化作用方式由负载前的均相催化变为异相催化过程,由于包裹壁材的保护与阻隔作用,催化剂与外界反应底物间的接触受到一定影响,反应传质过程也因此变缓,因而整个催化反应速率较之负载前出现了一定程度的降低,对此,文献[29]中报道过类似现象.

2.6 循环利用性能

通过负载的方式可以方便地将催化剂从反应体系中进行分离,以实现循环再利用,对负载 MnL 微球的循环利用性能的考察结果如图 7 所示. 从其中的循环利用实验结果来看,本文所制备的负载 MnL 微球在循环利用 4 次后仍可催化活性蓝 P-3R 达到 70% 以上的氧化脱色率,具备良好的循环利用性能,从而可以在一定程度上降低处理成本,提高有效利

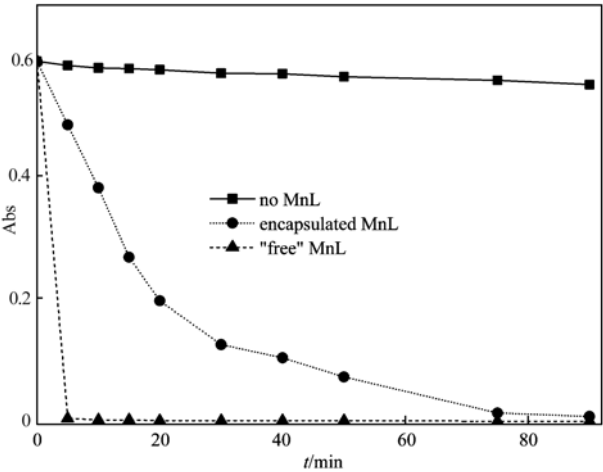


图 6 活性蓝 P-3R 的氧化脱色曲线
Fig. 6 Oxidative decolorization curves of Reactive Blue P-3R

用率. 实验还发现,经过 4 次重复使用后催化剂的催化效率有所降低,这主要考虑为催化剂在使用过

程中的部分失活,有关这一现象在部分金属配合物催化剂的重复使用性能测试中有类似发现^[30~32]。

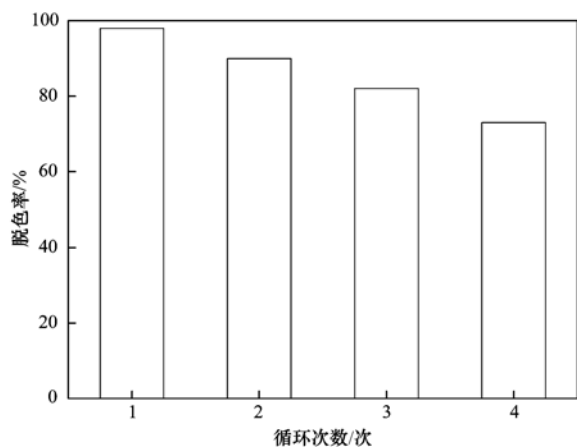


图7 负载 MnL 微球粉末的循环再利用

Fig. 7 Recycling tests of MnL loaded microspheres

3 结论

(1)通过微胶囊技术对具有高效催化氧化性能的金属配合物 MnL 进行负载,制备出了一种具有较高催化反应活性的乙基纤维素微球负载 MnL 催化剂,制备的催化剂呈球形,尺寸均匀,微球直径的均值大约等于 10 μm ,MnL 在乙基纤维素微球基体内分散均匀。

(2)通过该方式制备的微球负载催化剂在对活性蓝 P-3R 溶液模拟废水的氧化脱色实验中表现出了很好的催化性能,最终可以催化活性蓝 P-3R 溶液达到几乎 100% 的脱色率。

(3)这种微球负载催化剂不仅方便了将催化剂从反应体系中进行分离,而且具备很好的循环利用性,可以重复再利用达到 4 次,从而在一定程度上降低了废水处理的成本,可以作为一种新型的非均相 CWPO 催化剂用于废水的脱色处理。

参考文献:

- [1] 黄长盾. 印染废水处理[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1987.
- [2] 何珍宝. 印染废水特点及处理技术[J]. 印染, 2007, **33**(17): 41-44.
- [3] 戴日成, 张统, 郭茜, 等. 印染废水水质特征及处理技术综述[J]. 给水排水, 2000, **26**(10): 33-37.
- [4] 马春燕, 谭书琼, 奚旦立. 印染废水处理原则及方法[J]. 印染, 2010, **36**(16): 30-32.
- [5] 张宇峰, 滕洁, 张雪英, 等. 印染废水处理技术的研究进展[J]. 工业水处理, 2003, **23**(4): 23-27.
- [6] Can O T, Bayramoglu M, Kobya M. Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, **42**(14): 3391-3396.
- [7] Chen B Y. Understanding decolorization characteristics of reactive azo dyes by *Pseudomonas luteola*: toxicity and kinetics[J]. Process Biochemistry, 2002, **38**(3): 437-446.
- [8] Joo D J, Shin W S, Choi J H, et al. Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer[J]. Dyes and Pigments, 2007, **73**(1): 59-64.
- [9] 雷乐成, 汪大辉. 湿式氧化法处理高浓度活性染料废水[J]. 中国环境科学, 1999, **19**(1): 42-46.
- [10] 张永利. 催化湿式氧化法处理印染废水的研究[J]. 环境工程学报, 2009, **3**(6): 1011-1014.
- [11] Hu C, Wang Y Z. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater[J]. Chemosphere, 1999, **39**(12): 2107-2115.
- [12] Hsueh C C, Chen B Y. Exploring effects of chemical structure on azo dye decolorization characteristics by *Pseudomonas luteola*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **154**(1-3): 703-710.
- [13] 宋敬伏, 于超英, 赵培庆, 等. 湿式催化氧化技术研究进展[J]. 分子催化, 2010, **24**(5): 474-482.
- [14] 涂盛辉, 朱细平, 杜军, 等. Cu-Zn-Ce 催化剂紫外辅助 CWPO 工艺降解活性艳红 X-3B[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(7): 1696-1704.
- [15] 岳琳, 王开红, 郭建博, 等. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载磷钨酸催化强化电催化法处理水中酸性大红 3R 的研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(3): 955-961.
- [16] 明彩兵, 叶代启, 刘艳丽, 等. 钙钛矿 LaMnO_3 负载贵金属在催化氧化碳烟中的作用[J]. 环境科学, 2008, **29**(3): 576-582.
- [17] Sun Y, Zhang Y B, Quan X. Treatment of petroleum refinery wastewater by microwave-assisted catalytic wet air oxidation under low temperature and low pressure[J]. Separation and Purification Technology, 2008, **62**(3): 565-570.
- [18] McAuley A, Norman P R, Olubuyide O. Preparation, characterization, and outer-sphere electron-transfer reactions of nickel complexes of 1, 4, 7-triazacyclononane[J]. Inorganic Chemistry, 1984, **23**(13): 1938-1943.
- [19] Wieghardt K, Bossek U, Nuber B, et al. Synthesis, Crystal Structures, Reactivity, and Magnetochemistry of a Series of Binuclear Complexes of Manganese(II), -(III), and -(IV) of Biological Relevance. The Crystal Structure of $[\text{L}^{\text{M}^{\text{IV}}}(\mu\text{-O})_3\text{M}^{\text{IV}}\text{L}^{\text{I}}](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Containing an Unprecedented Short Mn...Mn Distance of 2.296 Å[J]. Journal of the American Chemistry Society, 1988, **110**(22): 7398-7411.
- [20] De Vos D E, Bein T. Highly selective olefin epoxidation with manganese triazacyclononane complexes: impact of ligand substitution[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1996, **520**(1-2): 195-200.
- [21] Berkessel A, Sklorz C A. Mn-trimethyltriazacyclononane/ascorbic acid: a remarkably efficient catalyst for the epoxidation of olefins and the oxidation of alcohols with hydrogen peroxide[J]. Tetrahedron Letters, 1999, **40**(45): 7965-7968.
- [22] De Vos D E, Bein T. Highly selective epoxidation of alkenes and

- styrenes with H_2O_2 and manganese complexes of the cyclic triamine 1, 4, 7-trimethyl- 1, 4, 7-triazacyclononane [J]. Chemical Communications, 1996, (8): 917-918.
- [23] Shul'pin G B, Nizova G V, Kozlov Y N, *et al.* Oxidations by the system "hydrogen peroxide- $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{O}_3][\text{PF}_6]_2$ ($\text{L} = 1, 4, 7$ -trimethyl- 1, 4, 7-triazacyclononane)-oxalic acid". Part 6. Oxidation of methane and other alkanes and olefins in water[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2005, **690** (20): 4498-4504.
- [24] Dannacher J J. Catalytic bleach: Most valuable applications for smart oxidation chemistry[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, **251**(1-2): 159-176.
- [25] Gilbert B C, Lindsay Smith J R, Newton M S, *et al.* Azo dye oxidation with hydrogen peroxide catalysed by manganese 1,4,7-triazacyclononane complexes in aqueous solution[J]. Organic & Biomolecular Chemistry, 2003, **1**(9): 1568-1577.
- [26] Subba Rao Y V, De Vos D E, Bein T, *et al.* Practical heterogenisation of an active manganese triazacyclononane epoxidation catalyst via surface glycidylation [J]. Chemical Communications, 1997, (4): 355-356.
- [27] Qin X B, Song M, Ma H, *et al.* Low-temperature bleaching of cotton fabric with a binuclear manganese complex of 1,4,7-trimethyl- 1, 4, 7-triazacyclononane as catalyst for hydrogen peroxide[J]. Coloration Technology, 2012, **128**(5): 410-415.
- [28] 秦新波, 宋敏, 尹冲, 等. 金属配合物的合成及在低温漂白中的应用[J]. 纺织学报, 2012, **33**(11): 72-76.
- [29] Guo C C, Huang G, Zhang X B, *et al.* Catalysis of chitosan-supported iron tetraphenylporphyrin for aerobic oxidation of cyclohexane in absence of reductants and solvents[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, **247**(2): 261-267.
- [30] Nappa M J, Tolman C A. Steric and electronic control of iron porphyrin catalyzed hydrocarbon oxidations [J]. Inorganic Chemistry, 1985, **24**(26): 4711-4719.
- [31] 王旭涛, 褚明福, 郭灿城. 咪唑修饰硅胶配位固载锰(Ⅲ)卟啉对环己烷空气氧化的催化作用[J]. 高等学校化学学报, 2005, **26**(1): 64-67.
- [32] Zhang Z J, Zhang L P, Wojtas L, *et al.* Template-directed synthesis of nets based upon octahemioctahedral cages that encapsulate catalytically active metalloporphyrins[J]. Journal of the American Chemistry Society, 2012, **134**(2): 928-933.

CONTENTS

Simulation and Influencing Factors of Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentrations in Chongqing	WU Jian-sheng, LIAO Xing, PENG Jian, <i>et al.</i> (759)
Correlation, Seasonal and Temporal Variation of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Beijing During 2012-2013	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (768)
Characteristics and Sources Apportionment of OC and EC in PM _{1.1} from Nanjing	JIANG Wen-juan, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (774)
Composition and Variation Characteristics of Atmospheric Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Taiyuan, China	ZHANG Gui-xiang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (780)
Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shouzhou City	LIU Feng-xian, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> (787)
Satellite Retrieval of a Heavy Pollution Process in January 2013 in China	XUE Wen-bo, WU Wei-ling, FU Fei, <i>et al.</i> (794)
Meteorological Mechanism for the Formation of a Serious Pollution Case in Beijing in the Background of Northerly Flow at Upper Levels	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, TANG Yi-xi, <i>et al.</i> (801)
Concentrations and Deposition Fluxes of Different Mercury Species in Precipitation in Jinyun Mountain, Chongqing	QIN Cai-qing, WANG Yong-min, PENG Yu-long, <i>et al.</i> (809)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Wuzhi Mountain (Wuzhishan) Background Station in Hainan	LEI Yu-tao, LIU Ming, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> (817)
Organic and Element Carbon in Foliar Smoke	CHEN Hui-yu, LIU Gang, XU Hui, <i>et al.</i> (824)
Analysis of Characteristics and Products of Chlorobenzene Degradation with Dielectric Barrier Discharge	JIANG Li-ying, CAO Shu-ling, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> (831)
Distribution, Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of Yangtze Estuary and Zhejiang Coastal Areas	MU Qing-lin, FANG Jie, SHAO Jun-bo, <i>et al.</i> (839)
Adsorption Characteristics of Typical PPCPs onto River Sediments and Its Influencing Factors	WANG Kai, LI Kan-zhu, ZHOU Yi-yuan, <i>et al.</i> (847)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediment in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (855)
Contamination Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Multimedum in Karst Underground River	LU Li, WANG Zhe, PEI Jian-guo (862)
Characteristics of Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter from Confluence of Rivers; Case Study of Qujiang River-Jialing River and Fujiang River-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, GAO Jie, <i>et al.</i> (869)
Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter (DOM) in Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Region	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (879)
Absorption and Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Rainwater and Sources Analysis in Summer and Winter Season	LIANG Jian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (888)
Composition of NOM in Raw Water of Danjiangkou Reservoir of South-to-North Water Diversion Project and Comparison of Efficacy of Enhanced Coagulation	CHENG Tuo, XU Bin, ZHU He-zhen, <i>et al.</i> (898)
Denitrification in Water of Daliao River Estuary in Summer and the Effect of Environmental Factors	YANG Li-biao, LEI Kun, MENG Wei (905)
Sources of Dissolved Organic Carbon and the Bioavailability of Dissolved Carbohydrates in the Tributaries of Lake Taihu	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, KONG Fan-xiang, <i>et al.</i> (914)
Canonical Correspondence Analysis of Summer Phytoplankton Community and Its Environmental Factors in Hanfeng Lake	WANG Yu-fei, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (922)
Temporal Variation of Trophic Status in Drawdown Area of Hanfeng Lake in the Storage Period of Three Gorges Reservoir in China	HUANG Qi, HE Bing-hui, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (928)
Spatial Distribution Pattern and Stock Estimation of Nutrients During Bloom Season in Lake Taihu	JIN Ying-wei, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (936)
Phytoplankton Community Structure and Eutrophication Risk Assessment of Beiji River	GOU Ting, MA Qian-li, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (946)
Synergistic Effect of Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combined Disturbance on Regeneration and Transformation of Internal Phosphorus	SHI Xiao-dan, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> (955)
Effect of Light and Temperature on Growth Kinetics of <i>Anabaena flosaquae</i> Under Phosphorus Limitation	YIN Zhi-kun, LI Zhe, WANG Sheng, <i>et al.</i> (963)
Purification of the Wastewater of Quartz Processing by Mineral-based Porous Granulation Material	WANG En-wen, LEI Shao-min, ZHANG Shi-chun, <i>et al.</i> (969)
Enhanced Reductive Decoloration of Methylene Blue by Polyacrylic Acid Modified Zero-valent Iron Nanoparticles	HE Jing, WANG Xiang-yu, WANG Pei, <i>et al.</i> (980)
Decolorization of Reactive Blue P-3R with Microsphere-supported Binuclear Manganese Complex as a Novel Heterogeneous CWPO Catalyst	SONG Min, ZHANG Lin-ping, ZHONG Yi, <i>et al.</i> (989)
Biosynthetic Schwertmannite as Catalyst in Fenton-like Reactions for Degradation of Methyl Orange	WANG Kuai-bing, FANG Di, XU Zhi-hui, <i>et al.</i> (995)
Enhanced Nitrogen and Phosphorus Removal of Wastewater by Using Sludge Anaerobic Fermentation Liquid as Carbon Source in a Pilot-scale System	LUO Zhe, ZHOU Guang-jie, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (1000)
Transformation Characteristics of Carbon, Nitrogen, Phosphorus and Sulfur During Thermal Hydrolysis Pretreatment of Sludge with High Solid Content	ZHUO Yang, HAN Yun, CHENG Yao, <i>et al.</i> (1006)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Control of Membrane Fouling in MBR and SMBR	GUO Xiao-ma, ZHAO Yan, WANG Kai-yan, <i>et al.</i> (1013)
Influence of Substrate COD on Methane Production in Single-chambered Microbial Electrolysis Cell	TENG Wen-kai, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (1021)
Ion Specificity During Ion Exchange Equilibrium in Natural Clinoptilolite	HE Yun-hua, LI Hang, LIU Xin-min, <i>et al.</i> (1027)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risks of Urban Soils in Kaifeng City, China	LI Yi-meng, MA Jian-hua, LIU De-xin, <i>et al.</i> (1037)
Effects of Different Cultivation Patterns on Soil Aggregates and Organic Carbon Fractions	QIU Xiao-lei, ZONG Liang-gang, LIU Yi-fan, <i>et al.</i> (1045)
Effects of Chinese Prickly Ash Orchard on Soil Organic Carbon Mineralization and Labile Organic Carbon in Karst Rocky Desertification Region of Guizhou Province	ZHANG Wen-juan, LIAO Hong-kai, LONG Jian, <i>et al.</i> (1053)
Rare Earth Elements Content in Farmland Soils and Crops of the Surrounding Copper Mining and Smelting Plant in Jiangxi Province and Evaluation of Its Ecological Risk	JIN Shu-lan, HUANG Yi-zong, WANG Fei, <i>et al.</i> (1060)
Combined Toxicity of Cadmium and S-metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i>	ZHANG Xiao-qiang, HU Xiao-na, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> (1069)
Effect of Degradation Succession Process on the Temperature Sensitivity of Ecosystem Respiration in Alpine <i>Potentilla fruticosa</i> Scrub Meadow	LI Dong, LUO Xu-peng, CAO Guang-min, <i>et al.</i> (1075)
Ecological Stoichiometric Characteristics in Leaf and Litter Under Different Vegetation Types of Zhifanggou Watershed on the Loess Plateau, China	LI Xin, ZENG Quan-chao, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1084)
Denitration Mechanism of Monoclinic-phase Nano Zirconium Oxide-based Catalysts	YE Fei, LIU Rong, GUAN Hao, <i>et al.</i> (1092)
Characterization of Phosphorus Forms in Different Organic Materials	DENG Jia, HU Meng-kun, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (1098)
Comparative Life Cycle Environmental Assessment Between Electric Taxi and Gasoline Taxi in Beijing	SHI Xiao-qing, SUN Zhao-xin, LI Xiao-nuo, <i>et al.</i> (1105)
Characteristics of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particles Emitted from Coal-Fired Power Plants	DUAN Lei, MA Zi-zhen, LI Zhen, <i>et al.</i> (1117)
Underlying Mechanisms of the Heavy Metal Tolerance of Mycorrhizal Fungi	CHEN Bao-dong, SUN Yu-qing, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (1123)
Research Progress on Microbial Properties of Nitrite-Dependent Anaerobic Methane-Oxidising Bacteria	SHEN Li-dong (1133)

《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)

2015年3月15日 第36卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 3 Mar. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行