

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第9期

Vol.33 No.9

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国4个WMO/GAW本底站大气CH ₄ 浓度及变化特征	方双喜,周凌晔,许林,姚波,刘立新,夏玲君,王红阳	(2917)
我国东北地区大气降水稳定同位素特征及其水汽来源	李小飞,张明军,马潜,李亚举,王圣杰,汪宝龙	(2924)
2010年广州亚运期间空气质量与污染气象条件分析	李婷苑,邓雪娇,范绍佳,吴兑,李菲,邓涛,谭浩波,蒋德海	(2932)
厦门市冬春季灰霾期间大气PM ₁₀ 中多环芳烃的污染特征及来源分析	钱冉冉,闫景明,吴水平,王新红	(2939)
气溶胶OCEC切割点确定方法改进及应用	王莉华,董华斌,闫才青,曾立民,郑玫,张延君,刘久萌,Weber R J	(2946)
松花江上游夹皮沟金矿土壤与大气汞污染特征	张刚,王宁,王媛,刘特,艾建超	(2953)
河北农居环境颗粒态汞污染特征及健康评估研究	赵亚娟,龚巍巍,栾胜基	(2960)
印刷电路板(PCB)厂挥发性有机物(VOCs)排放指示物筛选	马英歌	(2967)
烹调油烟中挥发性有机物的排放初探	何万清,田刚,聂磊,曲松,李靖,王敏燕	(2973)
生物滴滤塔降解甲苯废气长期运行生物膜相特性研究	胡俊,郑江玲,吴越新,张丽丽,陈建孟	(2979)
分期布液生物滴滤床净化H ₂ S废气性能研究	刘春敬,李坚,刘佳,彭淑婧,李超,陈英,何洪	(2987)
粉煤灰综合利用过程中汞的二次释放规律研究	孟阳,王书肖	(2993)
太湖、巢湖水体总悬浮物浓度半分析反演模型构建及其适用性评价	刘忠华,李云梅,檀静,郭宇龙,周莉,刘阁	(3000)
巢湖水质与流域农业投入的关联性研究	张燕,高翔,张洪	(3009)
巢湖十五里河水花生生长区沉积物及间隙水中营养盐的基本特性	李如忠,李峰,周爱佳	(3014)
巢湖沉积物中磷蓄积时空变化及人为污染定量评价	刘恩峰,杜臣昌,羊向东,沈吉	(3024)
巢湖周边表土中有机质、全氮和全磷空间分布及其相关性	陈书琴,储昭升,胡社荣,刘俊,王长春,王曼	(3031)
丹江口水库典型入库支流氮磷动态特征研究	雷沛,张洪,单保庆	(3038)
水温分层对三峡水库香溪河库湾春季水华的影响	刘流,刘德富,肖尚斌,孔松,陈媛媛,方小凤	(3046)
平水期和丰水期殷村港污染物浓度时空变异比较研究	杨晓英,罗兴章,郑正,方淑波	(3051)
江苏西部湖泊沉积物营养盐赋存形态和释放潜力差异性分析	刘涛,胡志新,杨柳燕,肖琳,席北斗,许其功	(3057)
太湖西岸湖滨带沉积物氮磷有机质分布及评价	甘树,卢少勇,秦普丰,金相灿,焦伟,王佩	(3064)
南四湖流域种植业面源污染氮磷源解析研究	刘静,路风,杨廷钊,徐娜,王田妮	(3070)
珠江水体中有机物分布、组成及与消毒副产物生成的关系	何洪威,周达诚,王保强,梁艳红	(3076)
东江流域典型乡镇饮用水源地重金属污染健康风险评价	王若师,许秋瑾,张炯,魏群山,颜昌宙	(3083)
深圳茅洲河表层沉积物卤代多环芳烃污染研究	孙建林,倪宏刚,丁超,曾辉	(3089)
福建罗源湾潮间带沉积物重金属含量空间分布及其环境质量影响	高文华,杜永芬,王丹丹,高抒	(3097)
渤海湾大型底栖生物群落结构变化及原因探讨	蔡文倩,刘录三,乔飞,林岫璇,周娟	(3104)
地下水污染防治区划体系构建研究	王俊杰,何江涛,陆燕,刘丽雅,张小亮	(3110)
北京市平原区地下水污染防治区划不确定性分析	陆燕,何江涛,王俊杰,刘丽雅,张小亮	(3117)
川东平行岭谷区典型岩溶含水系统中NO ₃ ⁻ 的存储和运移	杨平恒,袁道先,任幼蓉,谢世友,贺秋芳,胡晓风	(3124)
改性活性炭对水中PFOS的吸附去除研究	董锡臻,石宝友,解岳,王东升	(3132)
水溶液中臭氧和溴离子的反应研究	俞潇婷,张家辉,潘循哲,张仁熙,侯惠奇	(3139)
HPSEC-UV-TOC联用技术测定有机物相对分子质量分布	张晗,董秉直	(3144)
不同有机基质诱发的水体黑臭及主要致臭物(VOCs)产生机制研究	卢信,冯紫艳,商景阁,范成新,邓建才	(3152)
不同pH下纳米铁镍颗粒对生物降解苯酚的影响	况烨,周琰,王清萍,陈祖亮	(3160)
多级微氧生物流化床预处理高浓度丙烯酸废水	李莎,郑盛之,宋玉栋,周岳溪,朱长军,刘淑玲,潘玲,蒲文晶	(3167)
三级生物膜深度处理腈纶废水生化出水的脱氮研究	徐少阳,蒋进元,周岳溪,崔俊涛,段妮妮	(3172)
改性花生壳对水中镉的动态吸附研究	龙腾,易筱筠,党志	(3177)
硫氰酸根在粒状镁铝复合氧化物上的吸附性能	王秀娟,王海增,孙宝维,韩文军	(3182)
海水生物滤器氨氮沿程转化规律模型	罗荣强,侯沙沙,沈加正,陈珠,刘鹰	(3189)
营养物质缺乏引起的好氧颗粒污泥膨胀及其恢复	张著,高大文,袁向娟,勾倩倩	(3197)
生物表面活性剂强化污泥水解的研究	易欣,罗琨,杨麒,李小明,邓伟光,张植平	(3202)
厌氧氨氧化菌的富集培养与分子鉴定	刘冬英,邱艳玲,袁宪正,师晓爽,郭荣波	(3208)
阿特拉津降解菌株的分离、鉴定及降解特性研究	李绍峰,朱静,李铁晶	(3214)
农业废物堆肥中高产漆酶菌株的分离鉴定及酶学性质研究	任秀娟,范长征,鲁伦慧,王聪,曾光明	(3220)
糖蜜酒精废水脱色微生物的筛选及鉴定	李必金,刘幽燕,贺锴,滕芳明,何熙璞,李青云	(3228)
餐厨垃圾乳酸发酵过程中的微生物多样性分析	刘建国,汪群慧,王爽,孙晓红,仇天雷,李焕	(3236)
共价功能化对单壁碳纳米管产生DNA损伤和活性氧的影响研究	吴仁人,陶雪琴,党志,李开明,蔡美芳	(3241)
<i>Geobacter sulfurreducens</i> 对汞的甲基化及其影响因素研究	邹嫣,司友斌,颜雪,陈艳	(3247)
单一与复合胁迫下油菜对镉、铅的吸收效应	武文飞,南忠仁,王胜利,赵转军,周婷	(3253)
金铜矿下游农户家养番鸭体内重金属分布特征及其评价	杭小帅,梁斌,王文林,王霞,李维新	(3261)
环境激素氯菊酯对萼花臂尾轮虫繁殖的影响	董学兴,杨家新,吕林兰,赵卫红,於叶兵	(3266)
地聚物固化生活垃圾焚烧飞灰固化体抗氧化硫杆菌腐蚀性能的研究	金漫彤,孙鑫,董海丽,金赞芳	(3272)
焚烧飞灰高温过程中重金属的挥发及其氯化特征	刘敬勇,孙水裕	(3279)
城市废弃物处理温室气体排放研究:以厦门市为例	于洋,崔胜辉,林剑艺,李飞	(3288)
NPEOs及其代谢产物在城市污水处理厂中的归趋分析	连静,刘俊新	(3295)
《环境科学》征订启事(3037)	《环境科学》征稿简则(3151)	信息(2999,3030,3096,3227)

水溶液中臭氧和溴离子的反应研究

俞潇婷, 张家辉, 潘循哲, 张仁熙*, 侯惠奇

(复旦大学环境科学研究所, 上海 200433)

摘要: 为探究 O_3 氧化 Br^- 的反应机制, 采用离子色谱、PDA 紫外-可见光度仪研究了水中 Br^- 被 O_3 氧化的反应过程. 离子色谱分析表明, 被氧化的 Br^- 中只有约 10% 被 O_3 氧化成 BrO_3^- . 进一步研究表明, 除了生成 BrO_3^- 外, Br^- 被 O_3 氧化过程中还产生了 Br_2 , Br_2 又与溶液中存在的 Br^- 结合形成 Br_3^- , 并首次得到了 Br_3^- 的吸收光谱, 测得 Br_3^- 的最大吸收峰 λ_{max} 为 260 nm, 提出了 Br^- 与 O_3 的基元反应. 该研究补充和完善了 O_3 氧化 Br^- 的反应机制, 也为 O_3 处理含 Br^- 水时 Br^- 的归趋提供了有益信息.

关键词: 臭氧; 氧化; 溴离子; 溴酸根; 反应机制

中图分类号: R123.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2012)09-3139-05

Investigation of the Oxidation Reaction of O_3 with Bromide Ion in Aqueous Solution

YU Xiao-ting, ZHANG Jia-hui, PAN Xun-xi, ZHANG Ren-xi, HOU Hui-qi

(Environmental Science Institute, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The reaction mechanism of O_3 with bromide ion in aqueous solution was studied by ion chromatography and UV-Vis spectrometry instruments. Ion chromatography analysis showed that only 10% of Br^- which was oxidized by ozone was formed into bromate ion. The results demonstrated that the final products of the oxidation reaction were identified as Br_2 and Br_3^- except for BrO_3^- . The formation of Br_3^- which was yielded from the reaction of Br_2 with Br^- was the major process in the reaction of Br^- attacked by O_3 . The characteristic absorption spectrum of Br_3^- with an absorption peak at 260 nm was also investigated. The results may provide helpful information about the mechanism of the oxidation reaction of Br^- with O_3 and fate of Br^- or its derivatives in the environment by the oxidation processes.

Key words: ozone; oxidation; bromide; bromate; reaction mechanism

近年来饮用水处理中臭氧消毒法受到普遍青睐, 如臭氧氧化与生物活性炭吸附还原的联合工艺^[1-3]等的普遍应用, 由此作为臭氧消毒主要副产物的 BrO_3^- 也受到了极大关注. 溴酸盐已被国际癌症研究协会 (IARC) 和世界卫生组织 (WHO) 定为 2B 级潜在致癌物质^[4]. 因此, 美国环保局饮用水标准^[5]、欧盟饮用水指令^[6]、英国水质条例^[7]中对饮用水中溴酸盐的控制均强制执行 $10 \mu g \cdot L^{-1}$ 的限值. 2006 年, 我国也公布了现行生活饮用水卫生标准 (GB 5749-2006), 该标准规定饮用水中溴酸盐 (BrO_3^-) 含量应低于 $10 \mu g \cdot L^{-1}$ ^[8], 使 BrO_3^- 开始进入普通公众的视线.

臭氧氧化 Br^- 的详细反应过程最早由 Haag 提出^[9], Br^- 先被 O_3 氧化为 BrO^- , BrO^- 继续被 O_3 氧化为 BrO_2^- , 而生成的 BrO_2^- 与 O_3 迅速反应生成 BrO_3^- . Von Gunten 等^[10-12]利用前人数据提出了 O_3 和 $\cdot OH$ 的协同作用, 首先 Br^- 被 O_3 氧化为 $HOBr/OBr^-$, $HOBr/OBr^-$ 又被 $\cdot OH$ 氧化为 $BrO\cdot$, $BrO\cdot$ 又分解成 OBr^- 和 BrO_2^- , 之后, BrO_2^- 被 O_3 氧化成

BrO_3^- . 目前的研究多是在上述机制基础上侧重于 BrO_3^- 的控制技术, 到目前为止, O_3 氧化 Br^- 反应机制仍不清晰.

本研究分析了 O_3 氧化 Br^- 的反应过程, 实验中采用 PDA 紫外-可见光度仪和离子色谱作为检测手段, 考察了 O_3 氧化过程中 Br^- 与 BrO_3^- 的浓度变化, 论证了 Br_3^- 产物的存在, 提出了 O_3 氧化 Br^- 的可能反应机制, 并测得了 Br_3^- 的紫外吸收谱, 该研究对补充和完善 O_3 氧化 Br^- 的反应过程具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 实验仪器

DIONEX 离子色谱仪 500 (色谱柱型号为 IonPac AS23), 色谱仪的运行条件为: 电流 50 mA; 总电导

收稿日期: 2011-11-11; 修订日期: 2012-01-16

基金项目: 国家自然科学基金大科学装置联合基金项目 (10979020)

作者简介: 俞潇婷 (1987~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污染控制技术, E-mail: cynthiayxt@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zrx@fudan.edu.cn

18 $\mu\text{S} \pm 1 \mu\text{S}$; 进样量 100 μL ; 淋洗液组成 Na_2CO_3 4.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ / NaHCO_3 0.8 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 淋洗液流速 1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. BrO_3^- 和 Br^- 的停留时间分别为 5.5 $\text{min} \pm 0.2 \text{ min}$ 及 10.55 $\text{min} \pm 0.2 \text{ min}$.

PDA 紫外-可见光度仪: 韩国 Scinco 公司的 S-3100, 波长范围 190 ~ 1100 nm, 扫描时间为全波长 0.02 s, 波长精度 0.5 nm, 检测器为 1024 管光电二极管阵列.

1.2 实验方法

1.2.1 溶液配制

臭氧水溶液: 由臭氧发生器向 500 mL 去离子水中鼓入臭氧 5 min 制得 (实验表明, 向水中鼓入臭氧 5 min 后, O_3 浓度达饱和状态), 经 KI 氧化还原法测定其浓度为 9.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 经 PDA 紫外-可见光谱测定, 该饱和 O_3 水溶液在 5 min 内浓度变化小于 10%. 实验中将配制好的 O_3 水溶液 1 min 内快速投加至 Br^- 溶液进行反应.

溴水溶液: 由液溴配制的饱和溴水, 再稀释不同倍数得到不同浓度的溴水溶液. 其浓度利用 KI 氧化还原法标定, 吸收光谱由 PDA 紫外-可见光度仪测定.

Br^- 溶液: 由优级纯的 NaBr 试剂配制 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液, 再按实验条件稀释至不同浓度.

BrO_3^- 溶液: 由优级纯的 KBrO_3 试剂配制 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液, 再按实验条件稀释至不同浓度.

1.2.2 臭氧对溶液吸收谱的影响

O_3 在 220 ~ 360 nm 波段有吸收, 且其 λ_{max} 在近 260 nm 处^[13], 对本研究中待测溶液的吸收谱测定存在干扰. 为了消除 O_3 对测定结果的影响, 本研究将反应溶液放置 24 h 再进行测定. 实验表明, O_3 水溶液在放置 24 h 后, 在 220 ~ 360 nm 处已没有明显吸收, 即 O_3 已基本分解完全. 因此, O_3 在紫外区域的吸收对本研究中待测溶液的吸收谱研究影响可以忽略不计.

1.2.3 Br_2 挥发对溶液测定的影响

由于 Br_2 具有一定的挥发性, 因此在实验过程中需避免生成物 Br_2 的可能挥发而引起测量结果的误差. 在 Br^- 溶液中加入 O_3 的实验中, O_3 的加入不是直接通 O_3 气体到溶液中, 而采用滴加 O_3 水溶液的方法, 避免了因直接鼓入 O_3 气体致使气态产物如 Br_2 的流失. 另外, 配制不同浓度的溴水溶液 ($3 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 采用 PDA 立即测定和放

置 24 h 后再测定吸收峰值. 结果表明, 溴水溶液浓度没有明显变化. 由此, 可以认为 Br_2 在较低浓度时挥发引起的测定误差可忽略. 因此, 若没有特别说明, 本研究反应溶液均放置 24 h 后进行测定.

2 结果与讨论

2.1 O_3 氧化过程中 Br^- 与 BrO_3^- 的生成

在浓度为 $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Br^- 溶液 ($T = 23.5^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.5$) 中分别加不同量的 O_3 进行反应, 反应后溶液静置 24 h 采用离子色谱仪分别测定其离子色谱, 离子色谱图如图 1 所示.

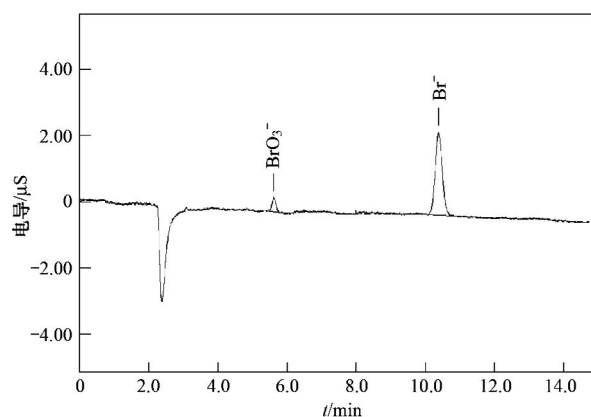


图 1 O_3 投加量为 4.5 mg 时 Br^- 和 BrO_3^- 的离子色谱

Fig. 1 Ion chromatogram of Br^- and BrO_3^- with the O_3 dosage of 4.5 mg

图 1 可见, 除了 Br^- 峰外, 增加了 BrO_3^- 的特征峰, 并没有明显出现 BrO^- 、 BrO_2^- 产物特征峰.

图 2 所示为加入不同量 O_3 后, Br^- 和 BrO_3^- 浓度的变化曲线.

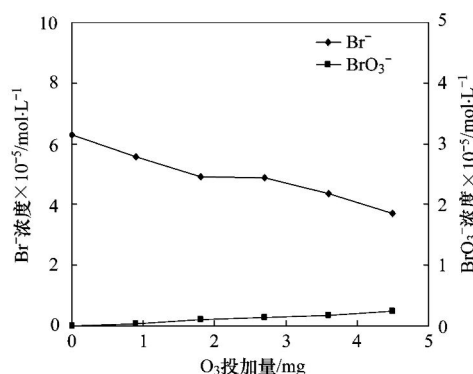


图 2 Br^- 和 BrO_3^- 浓度随 O_3 投加量的变化曲线

Fig. 2 Changes of concentrations of Br^- and BrO_3^- with the dosage of O_3

从图 2 可见, 随着 O_3 投加量的增加, Br^- 被 O_3

氧化而减少,生成物 BrO_3^- 逐渐增加. 进一步分析 BrO_3^- 和 Br^- 的变化可以发现: Br^- 减少的浓度为 $2.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, BrO_3^- 增加的浓度仅为 $2.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 占 Br^- 减少量的 10%, 两者几乎相差了一个数量级. 这一结果表明, 有可能溴元素在反应过程中从体系中流失, 或者存在其它氧化态, 如 Br_2 、 BrO^- 和 BrO_2^- 等含溴产物.

向上述反应后溶液中投加过量硫酸亚铁固体还原剂, 反应的整个过程使用电磁搅拌器保证溶液与投加的固体充分混合均匀, 反应 10 min 后将溶液静置 24 h, 采用离子色谱仪测定其离子色谱. 实验表明, 投加还原剂后的反应溶液中 Br^- 含量与反应前溶液中 Br^- 含量几乎相当. 这表明, 在整个反应过程中, 溶液中的溴元素并未流失, 因此溴必然是以其它氧化态存在.

2.2 BrO^- 、 BrO_2^- 的生成

HBrO 和 HBrO_2 的 pK_a 值分别为 8.8^[14] 和 2.98^[15], 因此, 在本研究离子色谱分析条件下大部分应该以 BrO^- 和 BrO_2^- 的形式存在. 但如图 1 所见, 除了 Br^- 峰外, 增加了 BrO_3^- 的特征峰, 并没有明显出现 BrO^- 和 BrO_2^- 产物特征峰. 原因可能为本研究中待测溶液都是放置 24 h 后测定, 而 BrO^- 、 BrO_2^- 不稳定, 只作为中间体存在, 易发生歧化反应生成 Br^- 和 BrO_3^- ^[16]. 因此, 本研究中放置 24 h 后的溶液中 BrO^- 和 BrO_2^- 含量较低, 超出了仪器检测限, 在终产物分析中可忽略 BrO^- 和 BrO_2^- 的产生.

2.3 Br_2 和 Br_3^- 的生成及鉴定

2.3.1 Br_2 的生成

为深入分析上述产物, 实验中取浓度为 $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Br^- 溶液 ($T = 23.5^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5.5$), 加 O_3 进行反应, 反应后溶液静置 24 h 测其 200 ~ 700 nm 吸收光谱, 结果见图 3(a).

图 3(a) 是 Br^- 浓度为 $6.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, O_3 投加量 4.5 mg 时, 测得溶液的紫外-可见吸收谱. 当加入 O_3 氧化反应后, 395 nm 处出现了明显吸收峰. 由于 O_3 、 Br^- 及 BrO_3^- 在 395 nm 均没有明显吸收, 这说明在加入 O_3 后反应体系中 395 nm 吸收峰是其他反应产物的贡献. 据报道^[16], Br_2 在蓝-紫外区有连续吸收带. 为此, 本实验中测定了饱和溴水溶液的吸收谱. 结果表明, Br_2 从 350 nm 左右到 500 nm 有一个很强的连续吸收谱带, 最大吸收值 λ_{max} 在 395 nm 附近. 因此推测图 3(a) 中 395 nm 吸收峰所对应的物质为 Br_2 (见后文). 提高 Br^- 浓度至 $1.2 \times$

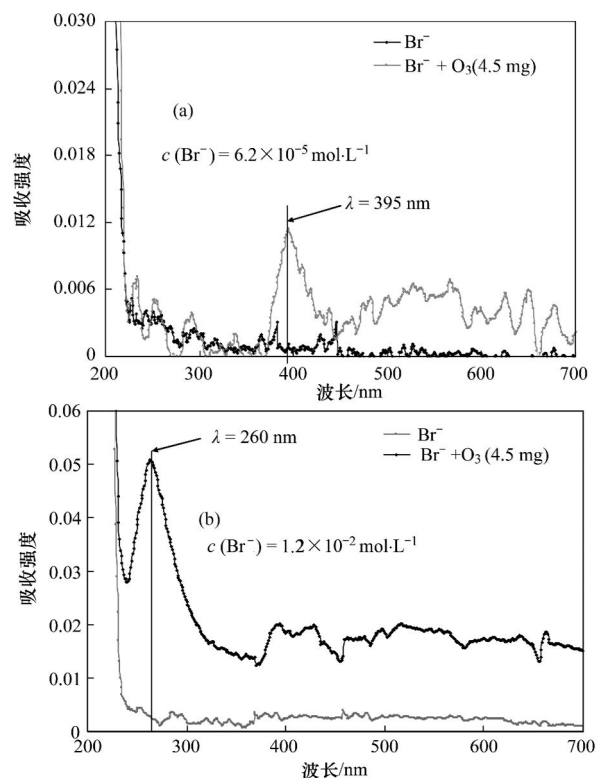


图 3 O_3 投加量为 4.5 mg 时 PDA 测反应后溶液图谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectrum of the solution with the O_3 dosage of 4.5 mg

$10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 同时对比不加 O_3 和加入 4.5 mg O_3 时溶液的吸收谱[见图 3(b)]. 加入 O_3 溶液吸收谱中除了存在 395 nm 的吸收峰外, 还出现了 260 nm 的吸收峰. 推测这一新吸收峰的出现, 是由于在过量 Br^- 的存在下, 由 Br_2 与 Br^- 反应生成的 Br_3^- 产生的(见后文).

2.3.2 Br_3^- 的鉴定

由于反应溶液静置 24 h 测定, 根据 1.2.2 节, 可排除 O_3 对 260 nm 吸收峰的贡献. 而溴化物 Br^- 、 BrO^- 、 BrO_2^- 及 BrO_3^- 在 260 nm 均未有吸收. 为分析 260 nm 处吸收峰所对应的物质, 对一系列浓度的溴水溶液测定紫外-可见吸收谱(见图 4). 图 4 显示 Br_2 的主要吸收峰在 395 nm 处, 在 260 nm 处没有明显吸收峰, 这与图 3(b) 所示相差很大. 因此, 260 nm 处吸收峰不是 Br_2 产生的.

为了进一步研究 260 nm 吸收峰所对应的物质, 考察 $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溴水溶液中加入不同量的 Br^- (不加 O_3) 的吸收光谱, 见图 5. 为了对照, 还显示了只有 Br_2 和只有 Br^- (浓度为 $3.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液的吸收光谱.

由图 4 可知 395 nm 峰主要是 Br_2 的吸收, 图 5

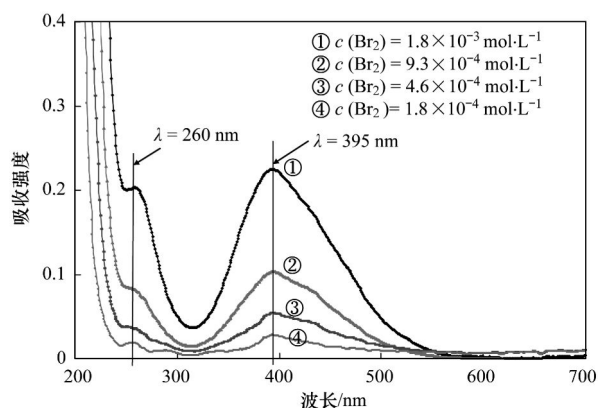


图4 溴水紫外吸收谱

Fig. 4 UV-Vis absorption spectrum of bromine water

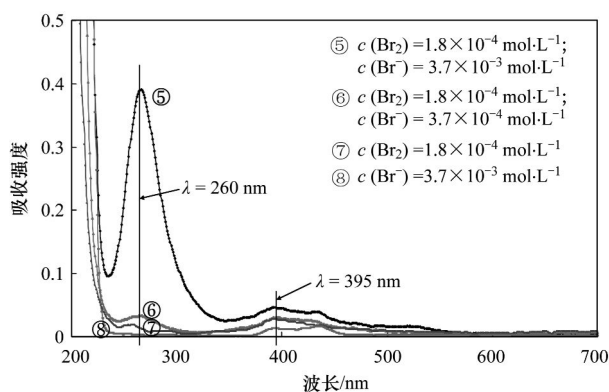
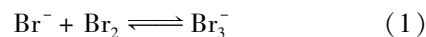


图5 Br₂ 紫外-可见图谱随 Br⁻ 量的变化

Fig. 5 UV-Vis absorption spectrum of bromine water with different dosages of Br⁻

中各谱线在 395 nm 处的峰高差别较小,但 260 nm 吸收峰 4 条谱线就有明显的差别. 谱线⑧是单纯 Br⁻ 溶液,即使浓度高一个数量级,在 260 nm 处也几乎无吸收. 谱线⑦是只有 Br₂,它在 260 nm 处只有较小吸收,这与图 4 中 Br₂ 的吸收谱相符. 谱线⑥是 Br₂ 加 Br⁻ ($3.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的,260 nm 处的吸收就比谱线⑦高一些. 谱线⑤是加入较多 Br⁻ ($3.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),致使 260 nm 吸收峰明显高很多. 由于 $1.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Br₂ 水中 Br 元素主要以 Br₂ 存在^[16]而且于 260 nm 处无明显吸收,Br⁻ 在 260 nm 处也没有吸收(谱线⑧),因此可确定谱线⑤中 260 nm 吸收峰是 Br⁻ 和 Br₂ 的反应产物引起的.

考察 $3.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Br⁻ 溶液中加入不同量的 Br₂ (不加 O₃) 的吸收光谱,结果表明,260 nm 处吸收峰值也随 Br₂ 浓度的变化而变化,并呈显著的线性关系(见图 6). 据报道^[16],在溴水溶液中加入 Br⁻ 可生成 Br₃⁻:



向溴水中加入 Br⁻ 后,使得反应(1)的平衡向右移动,体系中生成的 Br₃⁻ 增多. 结合图 5 和图 6 可以证明,260 nm 波长处吸收峰可归属于 Br₃⁻.

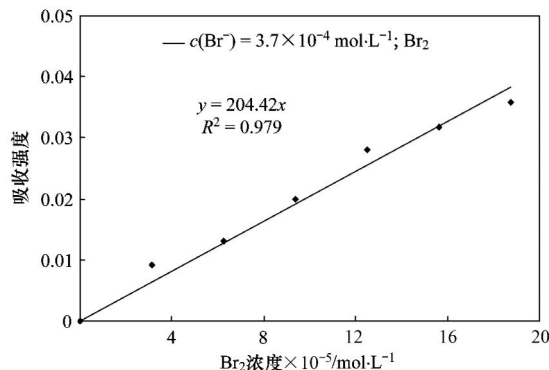
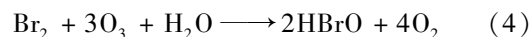
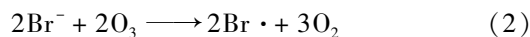


图6 Br₃⁻ 紫外-可见吸收值随 Br₂ 量的变化

Fig. 6 Variation of UV-Vis absorption value of Br₃⁻ with different dosages of Br₂

本研究表明, O₃ 氧化含 Br⁻ 溶液反应过程中,小部分 Br⁻ 经 O₃ 氧化直接生成 BrO₃⁻,还产生了少量的 BrO⁻、BrO₂⁻ 中间产物,其余 Br⁻ 在 O₃ 作用下氧化成零价态的 Br₂, Br₂ 进而再与溶液中的 Br⁻ 聚合形成 Br₃⁻ 产物. 反应机制如下:



3 结论

(1) 水中 Br⁻ 在 O₃ 氧化过程中除了被直接氧化生成 BrO₃⁻ 外,还存在着产生 Br₂ 的反应过程,生成的 Br₂ 又与 Br⁻ 结合形成 Br₃⁻.

(2) 本实验条件下,被氧化的 Br⁻ 中有 10% 被 O₃ 氧化生成 BrO₃⁻.

(3) 本研究获得了含 Br⁻ 水溶液在 O₃ 氧化处理后产生 Br₃⁻ 的紫外-可见光谱图,这在以往文献中未见报道.

(4) 本研究结果补充和完善了 O₃ 氧化 Br⁻ 的反应过程,为含 Br⁻ 水在 O₃ 氧化处理时 Br⁻ 的归趋提供了实验依据.

参考文献:

- [1] 江韵苗, 陈高青. 臭氧活性炭滤池在杭州滨江水厂应用的必要性研究[J]. 西南给排水, 2011, 33(6): 16-20.

- [2] 王海亮, 周云. 上海市某水厂臭氧-生物活性炭技术的应用分析[J]. 中国给水排水, 2010, **26**(22): 11-13.
- [3] 王晟, 徐祖信, 王晓昌. 饮用水处理中臭氧-生物活性炭工艺机理[J]. 中国给水排水, 2004, **20**(3): 33-35.
- [4] IARC, Potassium Bromate (Summary of Data Reported and Evaluation)[S]. IARC, Lyon, 1999.
- [5] DWI. The Water Supply (Water Quality) Regulations 2000[S]. No. 3184, Drinking Water Inspectorate, 2000.
- [6] EPA. National Primary Drinking Water Regulations [S]. Washington DC: EPA, 2009.
- [7] EU Drinking Water Directive[S]. Council Directive 98/83/EC, adopted on Nov 3, 1998.
- [8] 中华人民共和国卫生部. GB5749-2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [9] Haag W R, Hoigné J. Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate [J]. Environmental Science and Technology, 1983, **17**(5): 261-267.
- [10] Von Gunten U, Holgne J. Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions [J]. Environmental Science and Technology, 1994, **28**(7): 1234-1242.
- [11] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. Water Research, 2003, **37**(7): 1443-1467.
- [12] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part II disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine [J]. Water Research, 2003, **37**(7): 1469-1487.
- [13] 姚凤仪. 无机化学丛书第五卷[M]. 北京: 科学出版社, 2011. 114.
- [14] Mizuno T, Yamada H, Tsuno H. Formation of bromate ion through a radical pathway in a continuous flow reactor [J]. Ozone: Science and Engineering, 2004, **26**(6): 573-584.
- [15] 梁永锋, 刘立红. 无机含氧酸强度的标度 [J]. 陇东学院学报 (自然科学版), 2007, **17**(1): 48-50.
- [16] 徐绍龄, 徐其亨, 田应朝, 等. 无机化学丛书第六卷[M]. 北京: 科学出版社, 2011. 118-121, 126-127, 211-216, 307-308.

CONTENTS

CH ₄ Concentrations and the Variation Characteristics at the Four WMO/GAW Background Stations in China	FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, XU Lin, <i>et al.</i> (2917)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation over Northeast China and Its Water Vapor Sources	LI Xiao-fei, ZHANG Ming-jun, MA Qian, <i>et al.</i> (2924)
Study on Air Quality and Pollution Meteorology Conditions of Guangzhou During the 2010 Asian Games	LI Ting-yuan, DENG Xue-jiao, FAN Shao-jia, <i>et al.</i> (2932)
Characteristics and Sources of PM ₁₀ -bound PAHs During Haze Period in Winter-Spring of Xiamen	QIAN Ran-ran, YAN Jing-ming, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (2939)
Improvement and Application of the Method for Determination of OCEC Split	WANG Li-hua, DONG Hua-bin, YAN Cai-qing, <i>et al.</i> (2946)
Characteristics of Mercury Pollution in Soil and Atmosphere in Songhua River Upstream Jia-pi-gou Gold Mining Area	ZHANG Gang, WANG Ning, WANG Yuan, <i>et al.</i> (2953)
Pollution Characteristics and Health Assessment of Particulate Mercury in Hebei Rural Households	ZHAO Ya-juan, GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (2960)
Composition and Characteristics of Volatile Organic Chemicals Emission from Printed Circuit Board Factories	MA Ying-ge (2967)
Preliminary Study Concerning Emissions of the Volatile Organic Compounds from Cooking Oils	HE Wan-qing, TIAN Gang, NIE Lei, <i>et al.</i> (2973)
Characteristics of Biofilm Phase During the Long-term Degradation of a Toluene-contaminated Gas Stream Using BTF	HU Jun, ZHENG Jiang-ling, WU Yue-xin, <i>et al.</i> (2979)
Performance of Cross Flow Trickling Filter for H ₂ S Gas Treatment	LIU Chun-jing, LI Jian, LIU Jia, <i>et al.</i> (2987)
Study on Mercury Re-emissions During Fly Ash Utilization	MENG Yang, WANG Shu-xiao (2993)
Construction of Semi-analytical Model for Inversing Total Suspended Matter in Lake Taihu and Assessment of Its Applicability	LIU Zhong-hua, LI Yun-mei, TAN Jing, <i>et al.</i> (3000)
Association Study Between Water Quality of Chaohu Lake and Resources Input in Agriculture of Basin	ZHANG Yan, GAO Xiang, ZHANG Hong (3009)
Sediment and Pore Water Nutrient Characteristics in Growing Zones of <i>Alternanthera philoxeroides</i> in the Shiwuli River, Chaohu Lake	LI Ru-zhong, LI Feng, ZHOU Ai-jia (3014)
Enrichment Characteristic of Phosphorus in Surface and Core Sediments of Chaohu Lake and the Pollution Quantification	LIU En-feng, DU Chen-chang, YANG Xiang-dong, <i>et al.</i> (3024)
Spatial Distribution Characteristics and Correlation Analysis of Organic Matter, Total Nitrogen and Total Phosphorus in Topsoil Around Chaohu Lake	CHEN Shu-qin, CHU Zhao-sheng, HU She-rong, <i>et al.</i> (3031)
Dynamic Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in the Representative Input Tributaries of Danjiangkou Reservoir	LEI Pei, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing (3038)
Effects of Thermal Stratification on Spring Blooms in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	LIU Liu, LIU De-fu, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (3046)
Explore the Spatial and Temporal Patterns of Water Pollution in the Yincungang Canal of the Lake Taihu Basin, China	YANG Xiao-ying, LUO Xing-zhang, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (3051)
Analysis on the Forms and Release Potential of Nutrients in Sediments from Lakes in the West Jiangsu Province	LIU Tao, HU Zhi-xin, YANG Liu-yan, <i>et al.</i> (3057)
Spatial Distribution and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments from Western Lakeside Belt of Lake Taihu	GAN Shu, LU Shao-yong, QIN Pu-feng, <i>et al.</i> (3064)
Source Apportionment of Nitrogen and Phosphorus from Cropping Non-point Source Pollution in Nansi Lake Basin	LIU Jing, LU Feng, YANG Yan-zhao, <i>et al.</i> (3070)
Relationship Between Dissolved Organic Carbon and DBP in the Pearl River Water	HE Hong-wei, ZHOU Da-cheng, WANG Bao-qiang, <i>et al.</i> (3076)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Typical Township Water Sources in Dongjiang River Basin	WANG Ruo-shi, XU Qiu-jin, ZHANG Xian, <i>et al.</i> (3083)
Halogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Maozhou River, Shenzhen	SUN Jian-lin, NI Hong-gang, DING Chao, <i>et al.</i> (3089)
Distribution Patterns of Heavy Metals in Surficial Sediment and Their Influence on the Environment Quality of the Intertidal Flat of Luoyuan Bay, Fujian Coast	GAO Wen-hua, DU Yong-fen, WANG Dan-dan, <i>et al.</i> (3097)
Study on the Changes of Macrobenthos Communities and Their Causes in Bohai Bay	CAI Wen-qian, LIU Lu-san, QIAO Fei, <i>et al.</i> (3104)
Construction of Groundwater Contamination Prevention Mapping System	WANG Jun-jie, HE Jiang-tao, LU Yan, <i>et al.</i> (3110)
Uncertainty Analysis of Groundwater Protection and Control Zoning in Beijing Plain	LU Yan, HE Jiang-tao, WANG Jun-jie, <i>et al.</i> (3117)
Nitrate Storage and Transport Within a Typical Karst Aquifer System in the Paralleled Ridge-valley of East Sichuan	YANG Ping-heng, YUAN Dao-xian, REN You-rong, <i>et al.</i> (3124)
Adsorption of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) onto Modified Activated Carbons	TONG Xi-zhen, SHI Bao-you, XIE Yue, <i>et al.</i> (3132)
Investigation of the Oxidation Reaction of O ₃ with Bromide Ion in Aqueous Solution	YU Xiao-ting, ZHANG Jia-hui, PAN Xun-xi, <i>et al.</i> (3139)
Determination of the Distribution of Relative Molecular Mass of Organic Matter by High Pressure Size Exclusion Chromatography with UV and TOC Detectors	ZHANG Han, DONG Bing-zhi (3144)
Black Water Bloom Induced by Different Types of Organic Matters and Forming Mechanisms of Major Odorous Compounds	LU Xin, FENG Zi-yan, SHANG Jing-ge, <i>et al.</i> (3152)
Effect of Fe and Fe/Ni Nanoparticles on the Biodegradation of Phenol by BFN at Different pH Values	KUANG Ye, ZHOU Yan, WANG Qing-ping, <i>et al.</i> (3160)
Pretreatment of High-Concentration Acrylic Acid Wastewater by the Multi-Stage Microaerobic Biological Fluidized Bed Reactor	LI Sha, ZHENG Sheng-zhi, SONG Yu-dong, <i>et al.</i> (3167)
Denitrification on Secondary Effluent of Acrylic Fiber Wastewater by Tri-Stage Biofilm Advanced Reactor	XU Shao-yang, JIANG Jin-yuan, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3172)
Dynamic Adsorption of Cadmium (II) in Water on Modified Peanut Shells	LONG Teng, YI Xiao-yun, DANG Zhi (3177)
Adsorption Properties of Thiocyanate Anion on Granular Mg/Al Mixed Oxides	WANG Xiu-juan, WANG Hai-zeng, SUN Bao-wei, <i>et al.</i> (3182)
Model of Regularity of Ammonia Transformation Along Marine Biological Aerated Filter	LUO Rong-qiang, HOU Sha-sha, SHEN Jia-zheng, <i>et al.</i> (3189)
Aerobic Granular Sludge Bulking Due to the Lack of Nutrient and Its Recovery	ZHANG Zhu, GAO Da-wen, YUAN Xiang-juan, <i>et al.</i> (3197)
Enhanced Hydrolysis of Waste Activated Sludge by Biosurfactant	YI Xin, LUO Kun, YANG Qi, <i>et al.</i> (3202)
Enrichment and Identification of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria	LIU Dong-ying, QIU Yan-ling, YUAN Xian-zheng, <i>et al.</i> (3208)
Isolation, Identification and Characterization of an Atrazine Degrading Bacterium	LI Shao-feng, ZHU Jing, LI Tie-jing (3214)
Isolation, Identification and Enzymological Characterization of a New Fungal with High Laccase Production from Agricultural Waste Composting	REN Xiu-juan, FAN Chang-zheng, LU Lun-hui, <i>et al.</i> (3220)
Screening and Identification of Microorganisms for Decolorization of Molasses Spent Wash	LI Bi-jin, LIU You-yan, HE Kai, <i>et al.</i> (3228)
Analysis of Microbial Community Structure in Lactic Acid Fermentation from Kitchen Waste	LIU Jian-guo, WANG Qun-hui, WANG Shuang, <i>et al.</i> (3236)
Effect of Covalent Functionalization on DNA Cleavage Activity and ROS Formation of Single-Walled Carbon Nanotubes	WU Ren-ren, TAO Xue-Qin, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3241)
Research on Mercury Methylation by <i>Geobacter sulfurreducens</i> and Its Influencing Factors	ZOU Yan, SI You-bin, YAN Xue, <i>et al.</i> (3247)
Uptake Effect of Cd and Pb by Rape Under Single Cd/Pb and Cd-Pb Combined Stress	WU Wen-fei, NAN Zhong-ren, WANG Sheng-li, <i>et al.</i> (3253)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Farming Domestic Muscovy Duck Originated from Au/Cu Mining and Smelting Activities	HANG Xiao-shuai, LIANG Bin, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (3261)
Effects of the Environmental Hormone Cypermethrin on the Reproduction of <i>Brachionus calyciflorus</i>	DONG Xue-xing, YANG Jia-xin, LÜ Lin-lan, <i>et al.</i> (3266)
Research on Anti-Corrosion of <i>Thiobacillus</i> for the Geopolymer Solidification MSWI Fly Ash	JIN Man-tong, SUN Xin, DONG Hai-li, <i>et al.</i> (3272)
Chlorination Transformation and Volatilization of Heavy Metals in Fly Ash from the Incineration During the Disposal Process with Higher Temperature	LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3279)
Study on Greenhouse Gas Emissions from Urban Waste Disposal System; A Case Study in Xiamen	YU Yang, CUI Sheng-hui, LIN Jian-yi, <i>et al.</i> (3288)
Fate Analysis of NPEOs and Their Metabolites in Municipal Wastewater Plants	LIAN Jing, LIU Jun-xin (3295)

《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)

2012年9月15日 33卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol.33 No.9 Sep. 15, 2012

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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行