

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, 黄宁秋 (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) 专辑征稿通知(1863)	

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¹, 李华楠¹, 徐冰冰², 齐飞^{1*}, 赵伦¹

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京市水体污染源控制技术重点实验室, 北京 100083; 2. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要: 以铝工业废物赤泥为原料, 采用酸化的方法活化赤泥, 提高其在多相催化臭氧氧化除污染体系中的催化活性, 并对其催化臭氧除污染效能及机制进行探讨。研究发现, 和赤泥原矿相比, 酸化赤泥表现出十分显著的催化能力; 酸化赤泥(RM6.0)催化臭氧氧化硝基苯的去除率随臭氧浓度的增加而增加; 当臭氧浓度由 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $1.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 硝基苯的去除率由 45% 提高到 92%。溶液 pH 对 RM6.0 催化体系利用臭氧能力的影响与其催化臭氧氧化降解 NB 的影响表现出一致的结果。初始 pH 变化所带来的 RM6.0 催化活性的变化, 主要是由于体系中氢氧根浓度的变化, 导致臭氧分解形成羟基自由基所致; 过高 pH 值导致的羟基自由基的猝灭显促使 RM6.0 催化臭氧氧化 NB 活性的降低。通过 RM6.0 对臭氧的利用能力及羟基自由基抑制实验结果发现, RM6.0 催化臭氧降解 NB 的主要作用机制是催化剂表面吸附臭氧, 实现臭氧在催化剂表面的富集, 进而实现对 NB 有机污染物的氧化降解。在这个过程中羟基自由基是存在的, 主要是在臭氧与硝基苯在界面氧化过程中分解而成, 并进一步氧化 NB。

关键词: 臭氧; 赤泥; 催化臭氧氧化; 硝基苯; 羟基自由基

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)05-1790-07

Catalytic Ozonation of Nitrobenzene in Water by Acidification-activated Red Mud

KANG Ya-ning¹, LI Hua-nan¹, XU Bing-bing², QI Fei¹, ZHAO Lun¹

(1. Beijing Key Laboratory for Source Control Technology of Water Pollution, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Red mud as one kind of aluminum industrial wastes was used as raw material for catalyst preparation. It was activated by acidification in order to enhance its catalytic activity in the system of catalytic ozonation. Furthermore, removal performance and reaction mechanism in degradation of organic pollutants were discussed. Results showed that acid modified red mud had more significant catalytic activity than the raw red mud. The removal efficiency of nitrobenzene by catalytic ozonation with acidified red mud (RM6.0) increased with the increasing ozone concentration. When the ozone concentration was increased from $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $1.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the removal efficiency of nitrobenzene increased from 45% to 92%. There was a consistent effect of water pH on the removal efficiency and the ozone concentration variation. The variation of the removal efficiency depended on the initial water pH. This was because the concentration of OH^- led to ozone decomposition to generate hydroxyl radicals. The higher water pH value led to the quenching of hydroxyl radicals, resulting in the reduction of catalytic activity of RM6.0. The experimental results of aqueous ozone concentration variation in the presence of RM6.0 and inhibition by hydroxyl radicals indicated that the main reaction mechanism was catalytic ozonation of NB. Firstly, aqueous ozone was absorbed onto the surface of RM6.0, and then the concentrated ozone oxidized NB in water which was with a combination of direct and indirect oxidation. In catalytic reaction, hydroxyl radicals were present, which were generated during the oxidation of NB on the surface of RM6.0.

Key words: ozone; red mud(RM); catalytic ozonation; nitrobenzene(NB); hydroxyl radicals

近年来,随着大量化工合成产品在人们日常生活及工农业生产中的应用,水环境中难降解有机污染物种类和含量明显增加^[1]。由于常规污水处理工艺对难降解有机污染物的去除能力十分有限,且对污水生物处理单元构成生物中毒,导致其除污染水平大幅度下降。因此,必须借助深度处理技术来进一步提高出水水质。多相催化臭氧氧化技术是水处理高级氧化技术的一种,它将臭氧的强氧化能力^[2]、催化剂的表面性质^[3]、吸附特性^[4]和氧化

性^[5]结合起来,可以强化臭氧对难降解有机污染物的氧化去除能力,是目前受到广泛关注的一种水深度处理技术。

收稿日期: 2012-08-10; 修订日期: 2012-10-12

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目(HJ2010-5); 国家自然科学基金项目(51108030, 40903038); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20100014120001); 中国博士后科学基金项目(201104060); 北京林业大学校级大学生科技立项(SRTP项目, 111302)

作者简介: 康雅凝(1992~), 女, 主要研究方向为环境污染控制技术, E-mail: kyaning@163.com

* 通讯联系人, E-mail: qifei@bjfu.edu.cn

作为氧化铝工业产生的强碱性废渣——赤泥^[6,7], 含有大量金属矿物质, 可用来制备高效的混凝剂, 强化混凝去除水中存在的胶体物质^[8]和重金属^[9]; 另一方面, 赤泥也可用来制备高性能的吸附剂^[10], 应用于地下水除砷^[11~13]、除氟^[14], 污水除磷^[15]及有毒重金属的去除^[9]. 鉴于赤泥自身的化学组成和表面性质^[16,17], 其具备潜在的催化臭氧氧化应用能力. 本研究以酸改性为主要的活化手段, 提高赤泥在多相催化臭氧氧化除污染体系中的催化活性, 以硝基苯(nitrobenzene, NB)为目标污染物, 考察酸化赤泥催化臭氧氧化除污染的效能, 并对其作用机制进行初步探讨.

1 材料与方法

实验中所用溶液均由去离子水配制而成, 包括硝基苯在内的所有化学试剂, 均为分析纯. 配制硝基苯储备液浓度为 $86.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 水中硝基苯浓度分析采用高效液相色谱(HPLC, Waters 2695, 美国 Waters 公司)和 UV 检测器(Waters 2998, 美国 Waters 公司), 色谱柱为 Waters Symmetry C18 ($250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$, 美国 Waters 公司). 色谱条件: 流动相为甲醇:水 (70:30), 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温 40°C , 检测波长为 254 nm . 酸活化赤泥是以粉末状赤泥为载体, 采用滴加硫酸的方法, 经过搅拌、老化、烘干等步骤一次制得. 具体步骤为: ①配制滴定所需酸性溶液(硫酸溶液), 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 并于室温存放; ②将赤泥原矿适量于烧杯中, 用蒸馏水清洗后, 于 70°C 的温度下烘干; ③将清洗后的赤泥溶解于烧杯中, 浓度约为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; ④在磁力搅拌器的搅动下, 逐滴缓慢滴加上述酸性溶液, 并用 pH 计监测溶液 pH 值变化, 以 $\text{pH } 6 \pm 0.2$ 为滴定终点, 并在磁力搅拌器搅动 12 h, 然后室温老化 24 h; ⑤倾倒掉上清液, 剩余悬浊液在 70°C 下干燥 12 h, 得干燥粉末, 并将干燥粉末研磨至细颗粒备用; ⑥将上述细颗粒放置于高温马弗炉中高温煅烧, 煅烧温度 600°C , 煅烧时间 4 h, 得干燥粉末; ⑦将上述干燥粉末研磨并过筛, 选取粒径在 $0.075 \sim 0.15 \text{ mm}$ 范围的颗粒备用.

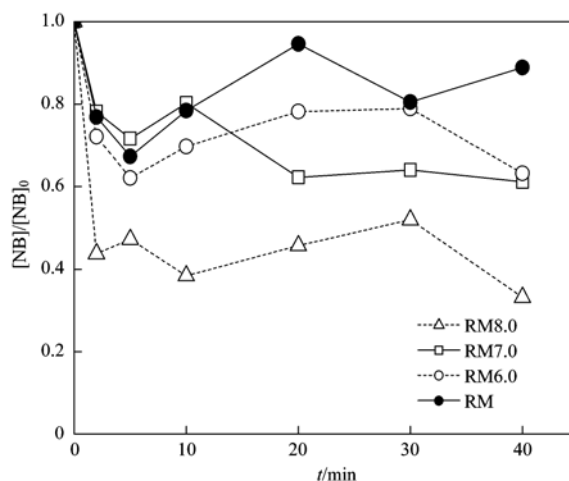
实验采用间歇反应, 在一玻璃材质有效容积 500 mL 的圆柱反应器中进行. 向该反应器中加入 300 mL 去离子水, 通过控制氧气流量、臭氧发生器(3S-A5, 北京同林科技有限公司)电压和通气时间调节水中溶解性臭氧质量浓度. 停止通气后, 迅速向反应器内加入一定体积的 NB 储备液 (86.0

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和一定质量的酸化赤泥催化剂. 开启磁力搅拌器, 在不同时间间隔取样, 用 $0.2 \text{ mL Na}_2\text{SO}_3$ ($24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 终止氧化反应. 样品经过 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维膜过滤去除残余催化剂, 待 HPLC 分析. 臭氧尾气用 KI 溶液吸收, 水中溶解性臭氧浓度用靛蓝法^[18]测定.

2 结果与讨论

2.1 酸化赤泥吸附水中硝基苯效能

采用硫酸为酸化剂, 对赤泥原矿进行不同程度的酸性活化. 酸化悬浊液终点分别为 6.0、7.0 和 8.0, 分别记为 RM6.0、RM7.0 和 RM8.0. 图 1 所示的是不同活化条件制备的酸化赤泥对 NB 的吸附去除效能. 从中可以看出, 当向其中加入 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的赤泥原矿时, 5 min 后吸附去除率最高, 去除率为 32%; 当向其中加入 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸化赤泥时, NB 的去除效果发生了一些变化. 其中, RM8.0 的吸附效能较好, 在 5 min 时 NB 的去除率达到 52%, 40 min 后达到 65%; RM6.0 和 RM7.0 的吸附性能接近, 5 min 时 NB 的去除率分别为 38% 和 28%, 40 min 后均不到 40%. 可以发现, 酸化可以提高赤泥自身对 NB 的吸附能力, 且随酸化程度有一定关系. 即酸化程度越高, 吸附能力越强. 虽然酸化赤泥对 NB 有一定的吸附效果, 但无法满足高效去除的要求, 并且在吸附后期会出现一定程度的脱附现象.



[catalyst]₀ = $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, [NB]₀ = $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH = 7.0

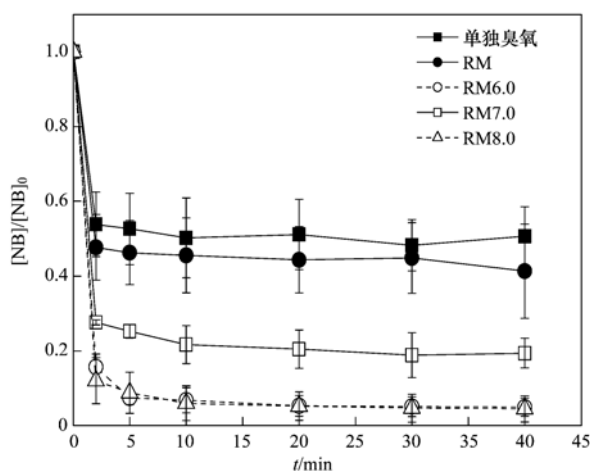
图 1 酸化赤泥吸附水中硝基苯

Fig. 1 Removal of nitrobenzene through adsorption by acidified red mud

2.2 酸化赤泥催化臭氧氧化硝基苯效能

不同活化条件制备的酸化赤泥催化臭氧氧化 NB 的去除效能如图 2 所示. 从中可以看出, 单独臭

氧化硝基苯的去除率较低,氧化 5 min 后硝基苯的去除率仅为 46%,氧化 40 min 时的去除率基本保持不变. 当向其中加入 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的赤泥原矿时,去除率略有提高,氧化 5 min 后去除率为 53%,氧化 40 min 时为 58%;当向其中加入 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸化赤泥时,硝基苯去除率明显提高,同时 NB 的氧化速率也显著加快. 其中, RM7.0 的催化性能较低,在 5 min 时 NB 的去除率达到 75%,40 min 后达到 79%,RM8.0 和 RM6.0 的催化性能接近,5 min 时的 NB 的去除率分别为 90% 和 92%,40 min 后为 94% 和 96%. 对比图 1 中酸化赤泥对 NB 的吸附能力,可以看出 RM6.0 催化臭氧氧化效果强于单独吸附和臭氧氧化之和,体现出一定的催化能力. 酸性活化是一种提高赤泥原矿在多相催化臭氧氧化除污染体系催化活性的有效方法.



$[\text{O}_3]_0 = 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{catalyst}]_0 = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,

$[\text{NB}]_0 = 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH = 7.0

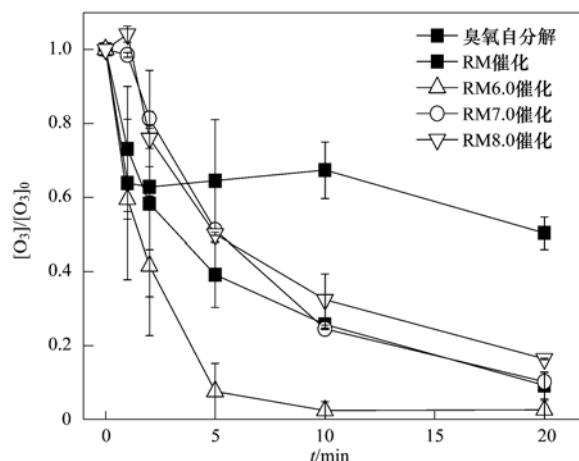
图 2 酸化赤泥催化臭氧氧化水中硝基苯

Fig. 2 Removal of nitrobenzene through catalytic ozonation by acidified red mud

2.3 酸活化赤泥催化臭氧分解

图 3 表示了在没有 NB 存在的条件下,各种反应条件下溶液中臭氧浓度的变化情况. 对于单独臭氧过程,臭氧浓度的衰减主要由于其自身的分解导致^[19]. 从图 3 中可以明显看出,臭氧自分解的能力比较弱,反应 20 min 时的分解率为 48%. 当催化剂加入到反应体系之中后,臭氧浓度的衰减主要以催化剂催化臭氧分解或表面吸附臭氧所致^[20]. 无论是催化臭氧分解还是表面吸附臭氧,都是提高臭氧利用效率和污染物去除效果的有效手段^[20]. 从图 3 中可以看出,赤泥原矿的加入显著地加速了对水中臭氧浓度的衰减,20 min 时的衰减效率为 89%;当

加入 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸化赤泥 RM6.0 时,臭氧衰减效率得到进一步提高,反应 20 min 时的臭氧衰减效率为 92%. RM7.0 和 RM8.0 也可以强化水中臭氧的衰减,但是此时的酸性活化作用不明显. 上述研究结果说明, RM6.0 对水中臭氧的利用表现出了较高能力. 可以初步判断, RM6.0 在催化臭氧氧化降解 NB 过程中表现出的高催化活性主要以促进臭氧分解或利用吸附臭氧为主要作用机制^[21]. 而 RM8.0 表现出的高催化活性,则不是以提高对臭氧的利用效率为主.



$[\text{O}_3]_0 = 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{catalyst}]_0 = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,

溶液 pH = 7.0, 无硝基苯

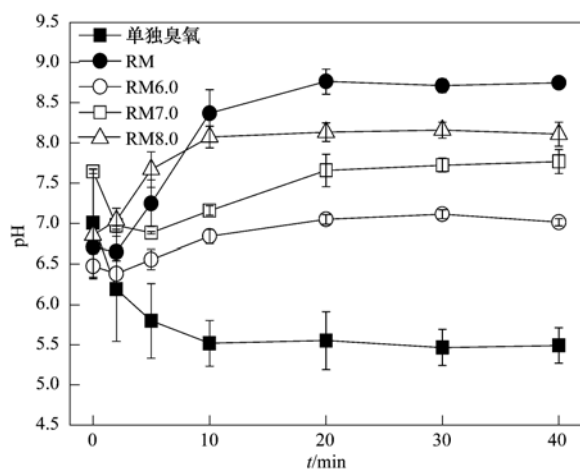
图 3 不同反应条件下,水中臭氧浓度的变化

Fig. 3 Variation of aqueous dissolved ozone under different reaction condition

2.4 酸化赤泥催化臭氧氧化降解硝基苯反应中溶液 pH 的变化

图 4 表示酸化赤泥催化氧化水中硝基苯过程中溶液 pH 的变化. 单独臭氧氧化过程前 5 min 溶液 pH 逐渐降低,这主要是由于硝基苯被臭氧降解后,产生一定量酸性中间产物而引起的^[22]. 从图 4 中可以看出,酸化赤泥的 pH 对其催化反应后的溶液 pH 变化,有着显著的影响. 赤泥原矿、酸改性赤泥催化氧化的溶液 pH 均出现先降低后上升的现象. 其中,赤泥原矿催化臭氧氧化体系 pH 值升高幅度最大. 这主要是由于赤泥自身为碱性材料,导致溶液 pH 逐渐升高. 酸化赤泥催化臭氧氧化体系 pH 值升高幅度与其自身酸化终点 pH 密切相关. 酸化赤泥 pH 终点越低,体系反应过程中 pH 变化越小. 此外, RM6.0 的催化活性更强,生成的酸性中间产物量较高,也是导致溶液 pH 变化幅度较小的另一重要原因. 由此可见, RM6.0 催化反应过程中溶液 pH 变化较缓,且最终溶液 pH 在 7.0 左右,符合水

质要求,可用于实际水处理工艺当中。RM6.0 不仅具有较高的催化活性,而且其反应过程中溶液 pH 升高幅度较低,更为安全。因此,后续研究以 RM6.0 为催化剂,开展相关效能因素及反应机制研究。



$$[\text{O}_3]_0 = 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{catalyst}]_0 = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1},$$

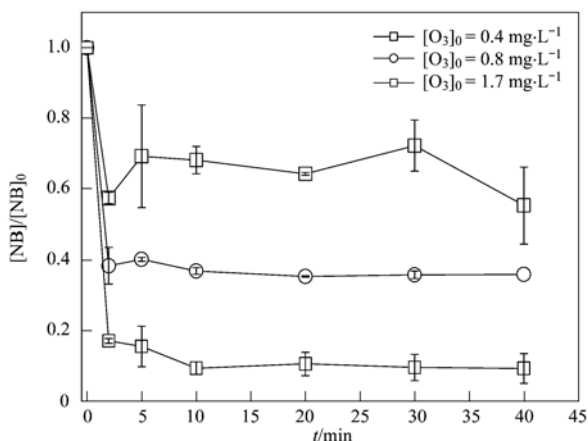
$$[\text{NB}]_0 = 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

图4 酸化赤泥催化氧化水中硝基苯过程中溶液 pH 的变化

Fig. 4 Variation of water pH during the reaction of NB catalytic ozonation by acidified red mud

2.5 臭氧投量对 RM6.0 催化臭氧氧化效能的影响

图5表示了在 RM6.0 投量 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 情况下,臭氧浓度对 RM6.0 催化臭氧氧化 NB 效能的影响。可以看到,虽然加入了高效的催化剂 RM6.0,但过低浓度的臭氧导致对催化臭氧氧化 NB 的效能显著降低。催化剂需要臭氧的诱导,引发具有强氧化性的活性物种产生,从而提高对 NB 的氧化去除效果。因此, $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的臭氧投量使得氧化 5 min 时



$$[\text{catalyst}]_0 = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{NB}]_0 = 0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, \text{溶液 pH} = 6.8$$

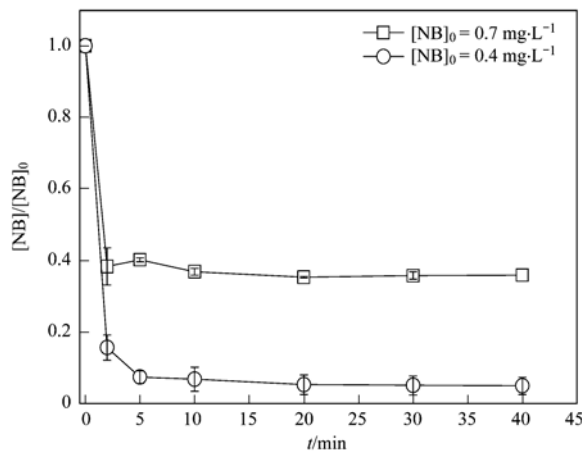
图5 臭氧浓度对 RM6.0 催化臭氧氧化 NB 效能的影响

Fig. 5 Effect of ozone concentration on the removal efficiency of NB by catalytic ozonation using acidified red mud

NB 的去除率仅仅为 31%,反应 40 min 后的去除率为 45%,不足以高效去除水体中的 NB;而当臭氧浓度增加到 $0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, RM6.0 催化臭氧氧化 NB 的去除率显著提高,氧化 5 min 时去除率达到 60%;当臭氧浓度继续提高至 $1.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氧化 5 min 时 NB 的去除率达到 85%,40 min 后达到 92%,同时氧化速率大大提高。可得出结论,臭氧浓度显著地限制了 NB 的降解效果,较高浓度的氧化剂可以提供更多的反应元素,诱导 RM6.0 催化剂,实现对 NB 的高效降解。

2.6 硝基苯初始浓度对 RM6.0 催化臭氧氧化效能的影响

图6表示了不同硝基苯初始浓度对于 RM6.0 催化效能的影响。如图所示,当硝基苯浓度为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氧化 5 min 时去除率就可以达到 92%,反应 40 min 后的去除率为 95%;当硝基苯浓度增加为 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,氧化 5 min 和 40 min 的去除率仅仅为 40% 和 42%。可见, RM6.0 催化臭氧氧化水中 NB 的去除效果受硝基苯初始浓度的影响十分显著,针对于水体中低浓度的 NB,体系具有较高的催化活性。



$$[\text{O}_3]_0 = 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{catalyst}]_0 = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, \text{溶液 pH} = 7.2$$

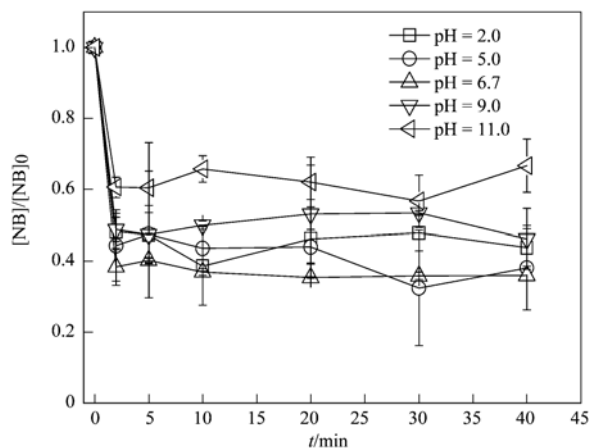
图6 硝基苯初始浓度对于 RM6.0 催化效能的影响

Fig. 6 Effect of initial concentration on the removal efficiency of NB by catalytic ozonation using acidified red mud

2.7 溶液 pH 对 RM6.0 催化臭氧氧化效能及臭氧分解的影响

图7表示了溶液 pH 对 RM6.0 催化臭氧氧化 NB 的影响。从中可知,溶液 pH 对硝基苯的降解效率具有一定影响。当溶液 pH = 2.0 时,反应 5 min 时硝基苯的降解率为 52%,氧化 40 min 后为 54%;当溶液 pH = 5.0 时,反应 5 min 和 40 min 的降解率分别为 52% 和 62%;当溶液 pH = 6.7 时, NB 去除降解效果

最为理想,氧化 5 min 和 40 min 的降解率分别为 59% 和 65%; 当溶液 pH=9.0 时,降解效率开始下降,反应 5 min 和 40 min 的降解率分别 51% 和 52%; 当溶液 pH=11.0 时,降解效果最差,氧化 5 min 和 40 min 的降解率分别为 40% 和 35%。可以发现,当溶液 pH 位于酸性及中性条件时,溶液 pH 的升高显著增加催化剂的催化活性; 当溶液 pH 位于碱性范围时,溶液 pH 的升高,硝基苯的降解效能降低。



$$[\text{O}_3]_0 = 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{catalyst}]_0 = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1},$$

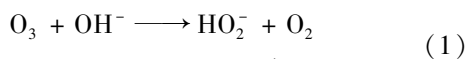
$$[\text{NB}]_0 = 0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1},$$

反应初始 pH 值采用浓度为 5% 的 HCl 或 NaOH 溶液进行调节

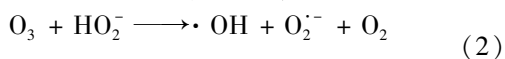
图 7 溶液 pH 对 RM6.0 催化臭氧氧化 NB 的影响

Fig. 7 Effect of water pH on the removal efficiency of NB degradation by acidified red mud

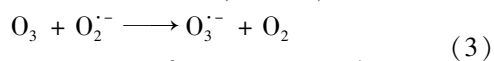
图 8 表示了溶液 pH 对臭氧分解的影响。从图中可以看出,溶液 pH 对臭氧分解具有很强的影响。当溶液 pH=2.0 时,5 min 和 20 min 的分解率分别为 48% 和 79%; 当溶液 pH=5.0 时,臭氧 5 min 和 20 min 的分解率分别为 58% 和 86%; 当溶液 pH=7.0 时,催化臭氧分解效率最高,臭氧 5 min 和 20 min 的分解率分别为 92% 和 99%; 当溶液 pH=9.0 时,臭氧 5 min 和 20 min 的分解率分别为 75% 和 72%; 当溶液 pH=11.0 时,臭氧 5 min 和 20 min 的分解率分别为 85% 和 88%。蒸馏水中臭氧的分解机制可用以下反应方程式表示^[23]:



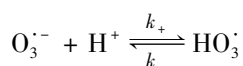
$$k = 70 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$



$$k = 2.8 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$

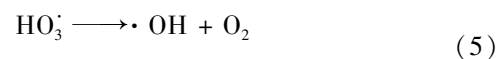


$$k = 1.6 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$

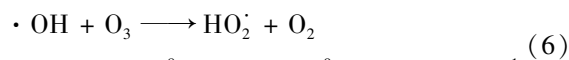


$$k_+ = 5.0 \times 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1} \quad (4)$$

$$k_- = 3.3 \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$

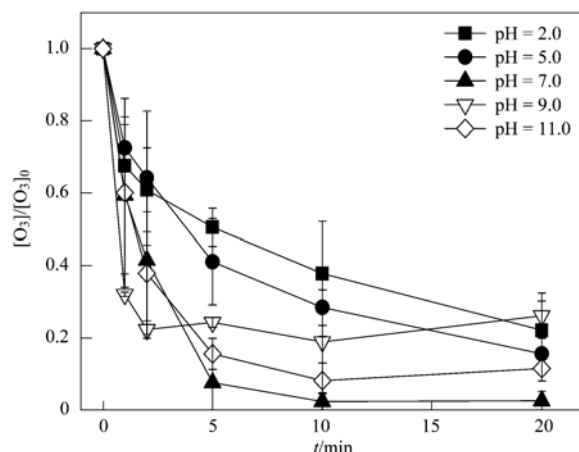


$$k = 1.4 \times 10^5 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$



$$k = 1.0 \times 10^8 \sim 2.0 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$

可见,OH⁻ 是臭氧链式分解的引发剂,HO₂⁻ 是臭氧链式分解反应的中间物质,这就是 OH⁻ 可以启动臭氧链式分解的原因。溶液的 pH 值,表征了溶液中 OH⁻ 的浓度。因此,pH 值对臭氧分解及臭氧在水中变化过程有显著影响。溶液 pH 的升高(从 2.0 ~ 7.0)可以显著提高 RM6.0 催化臭氧分解效率; 当溶液 pH 继续升高至碱性条件时,臭氧分解效率出现一定程度的降低,溶液的碱性条件是有利于臭氧的分解的。当过多的 OH⁻ 存在于溶液中时,作为臭氧的分解促进剂 OH⁻,也可以作为羟基自由基的猝灭剂,进而终止臭氧分解。溶液 pH 对 RM6.0 催化剂催化臭氧分解能力的影响与溶液 pH 对其催化臭氧氧化 NB 的影响表现出一致的结果。这一实验结果说明,在初始 pH 变化过程所带来的 RM6.0 催化活性的变化,主要是由于体系中 OH⁻ 浓度变化,导致臭氧分解形成羟基自由基所致^[24]; 过高 pH 值导致的羟基自由基的猝灭显促使 RM6.0 催化臭氧氧化 NB 活性的降低。



$$[\text{O}_3]_0 = 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{catalyst}]_0 = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[\text{NB}]_0 = 0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1},$$

反应初始 pH 值采用 5% 的 HCl 或 NaOH 溶液进行调节

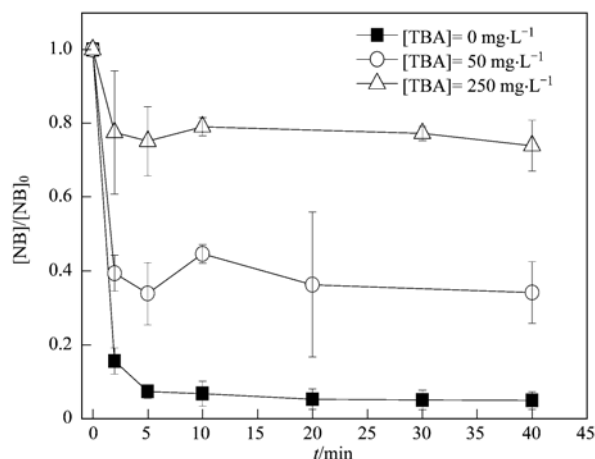
图 8 溶液 pH 对 RM6.0 催化臭氧分解的影响

Fig. 8 Effect of water pH on catalytic ozone decomposition by acidified red mud

2.8 叔丁醇对 RM6.0 催化臭氧氧化氧化效能及臭氧分解的影响

自由基抑制剂叔丁醇(*tert*-butyl alcohol, TBA)

与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的反应常数为 $k = 5.9 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 它与羟基自由基反应生成惰性中间物质, 终止臭氧分解链式反应。因此, TBA 是一种常用的自由基抑制剂^[25]。实验通过考察自由基抑制剂对氧化过程的影响, 以分析 RM6.0 催化臭氧氧化 NB 过程的机制。从图 9 可以看到, TBA 的加入大大降低了 RM6.0 催化臭氧氧化 NB 的催化活性。加入 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TBA 后, 相比未加入 TBA, 反应 5 min 时, NB 的去除率分别降低了 28.3 和 72.8 个百分点, 氧化 40 min 时分别降低了 28.7 和 72.3 个百分点, 且伴随着 TBA 浓度的增加, 催化臭氧氧化反应的速率也呈现出下降的趋势。可见, TBA 的加入, 显著地抑制了 RM6.0 的催化活性, 抑制了 NB 的降解效率, 说明羟基自由基被 TBA 猝灭了, 导致 NB 的去除效果降低。实验现象间接证明, 反应过程中羟基自由基是存在的, 是实现 NB 高效去除的关键组分之一。



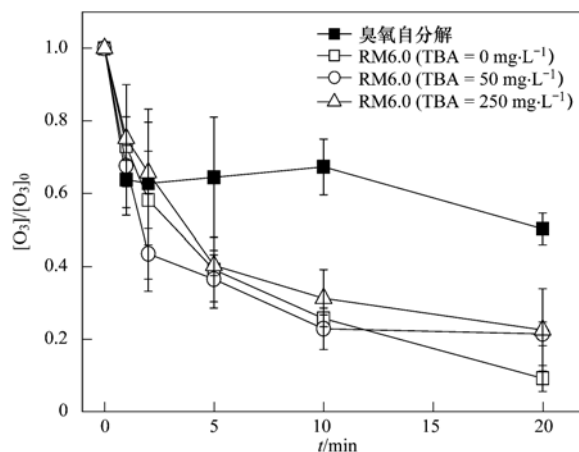
$[\text{O}_3]_0 = 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{catalyst}]_0 = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{NB}]_0 = 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 $\text{pH} = 7.0$

图 9 叔丁醇对 RM6.0 催化活性的抑制

Fig. 9 Inhibiting effect of TBA on the degradation of NB by acidified red mud

图 10 表示了 TBA 对 RM6.0 催化体系中臭氧浓度变化的影响。TBA 加入体系后, 对臭氧浓度变化的影响极为微弱。无论 TBA 浓度为何值, 其对臭氧浓度变化的影响均不明显, 且与未加 TBA 区别不大。根据图 3 的研究结果, 在 RM6.0 催化体系中, 催化剂的加入加速了溶液中臭氧浓度的衰减, 起到提高臭氧利用效率的作用。结合图 10 的结果, 间接证明了催化剂加速臭氧浓度的衰减, 并不是由产生羟基自由基所致。也就是说, 在 RM6.0 催化体系中, 催化剂对臭氧分解的贡献较低, 而溶液

中臭氧浓度的衰减是由于催化剂 RM6.0 对臭氧的表面吸附导致的。隋铭皓等^[26]和张华等^[27]的研究结果证明了臭氧在催化剂表面吸附, 完成对臭氧分子的富集, 进而实现对目标污染物的强化去除。这也是继羟基自由基催化臭氧氧化机制之外, 一种典型的多相催化臭氧氧化机制。此外, RM6.0 催化臭氧降解 NB 过程中, 产生一定的羟基自由基(图 8), 然而, 羟基自由基的产生并不是由臭氧分解所致, 极有可能是臭氧与硝基苯在界面氧化过程中分解形成。



$[\text{O}_3]_0 = 0.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{catalyst}]_0 = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{NB}]_0 = 0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 $\text{pH} = 6.7$

图 10 叔丁醇对臭氧分解的抑制作用

Fig. 10 Inhibiting effect of TBA on catalytic ozone decomposition by acidified red mud

3 结论

(1) 酸化赤泥与赤泥原矿相比, 表现出更为显著的催化能力, 且 RM6.0 的催化性能最高, 可实现较高活性的催化臭氧去除硝基苯, 并且随着臭氧浓度增加, 催化活性越来越显著。

(2) 溶液 pH 对 RM6.0 催化体系利用臭氧能力的影响与其催化臭氧氧化降解 NB 的影响表现出一致的结果, 在初始 pH 变化过程所带来的 RM6.0 催化活性的变化, 主要是由于体系中 OH^- 浓度变化, 导致臭氧分解形成羟基自由基所致; 过高 pH 值导致的羟基自由基的猝灭显促使 RM6.0 催化臭氧氧化 NB 活性的降低。

(3) RM6.0 催化臭氧降解 NB 的主要作用机制是催化剂表面吸附臭氧, 实现臭氧在催化剂表面的富集, 进而实现对 NB 有机污染物的氧化降解。羟基自由基极有可能是在臭氧与硝基苯在界面氧化过程中分解而成, 进一步氧化 NB。

参考文献:

- [1] Ang E L, Zhao H M, Obbard J P. Recent advances in the bioremediation of persistent organic pollutants via biomolecular engineering[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2005, **37** (5): 487-496.
- [2] Kasprzyk H B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **46** (4): 639-669.
- [3] Kasprzyk-Hordern B, Raczek-Stanisławski U, Świetlik J, *et al.* Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **62** (3-4): 345-358.
- [4] Burkholder J B, Talukdar R K. Temperature dependence of the ozone absorption spectrum over the wavelength range 410 to 760 nm[J]. *Geophysical Research Letters*, 1994, **21** (7): 581-584.
- [5] Zhang T, Lu J F, Ma J, *et al.* Fluorescence spectroscopic characterization of DOM fractions isolated from a filtered river water after ozonation and catalytic ozonation[J]. *Chemosphere*, 2008, **71** (5): 911-921.
- [6] 南相莉, 张延安, 刘燕, 等. 我国主要赤泥种类及其对环境的影响[J]. *过程工程学报*, 2009, **9** (S1): 459-464.
- [7] Gu H, Wang N, Liu S. Radiological restrictions of using red mud as building material additive[J]. *Waste Management and Research*, **30** (9): 961-965.
- [8] Orešćanin V, Nad K, Valkovic V, *et al.* Red mud and waste base: raw materials for coagulant production [J]. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 2001, **19** (3): 419-428.
- [9] Santona L, Castaldi P, Melis P. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **136** (2): 324-329.
- [10] Altundoğan H S, Altundoğan S, Tümen F, *et al.* Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud [J]. *Waste Management*, 2000, **20** (8): 761-767.
- [11] Genç-Fuhrmun H, Bregnhøj H, McConchie D. Arsenate removal from water using sand red mud columns[J]. *Water Research*, 2005, **39** (13): 2944-2954.
- [12] Genç-Fuhrmun H, Tjell J C, McConchie D. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38** (8): 2428-2434.
- [13] 张书武, 刘昌俊, 栾兆坤, 等. 铁改性赤泥吸附剂的制备及其除砷性能研究[J]. *环境科学学报*, 2007, **27** (12): 1972-1977.
- [14] 郑雁, 郑红, 赵磊, 等. 赤泥除氟效果及吸附特性研究[J]. *有色矿冶*, 2008, **24** (5): 38-41.
- [15] 陈程, 吴永贵, 钱晓莉, 等. 赤泥对含磷废水中磷的去除效果及其影响因素研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, **34** (6): 152-155.
- [16] Atun G, Hisarlı G. A study of surface properties of red mud by potentiometric method [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, **228** (1): 40-45.
- [17] 程雅靖, 单保庆, 张洪, 等. 赤泥在控制沉积物磷释放中的应用研究[J]. *环境工程学报*, 2009, **3** (7): 1180-1184.
- [18] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. *Water Research*, 1981, **15** (4): 449-456.
- [19] Qi F, Chen Z L, Xu B B, *et al.* Influence of surface texture and acid-base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminum (hydroxyl) oxides [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **84** (3-4): 684-690.
- [20] Jans U, Hoigné J. Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals [J]. *Ozone Science and Engineering*, 1998, **20** (1): 67-90.
- [21] 马军, 张涛, 陈忠林, 等. 水中羟基氧化铁催化臭氧分解和氧化痕量硝基苯的机理探讨[J]. *环境科学*, 2005, **26** (2): 78-82.
- [22] Yang Y X, Ma J, Qin Q D, *et al.* Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ catalyzed ozonation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2007, **267** (1-2): 41-48.
- [23] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation[J]. *Water Research*, 2003, **37** (7): 1443-1467.
- [24] Bing J, Li L, Lan B, *et al.* Synthesis of cerium-doped MCM-41 for ozonation of *p*-chlorobenzoic acid in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **115-116**: 16-24.
- [25] 谭桂霞, 陈烨璞, 徐晓萍, 等. 臭氧在气态和水溶液中的分解规律[J]. *上海大学学报 (自然科学版)*, 2005, **5** (11): 510-512.
- [26] 隋铭皓, 马军, 盛力. 吸附在多相催化臭氧氧化降解有机物中的作用[J]. *中国给水排水*, 2006, **23** (22): 99-102.
- [27] 张华, 石锐, 臧兴杰, 等. CuO-Ru/Al₂O₃ 催化臭氧氧化降解苯乙酮的研究[J]. *环境科学*, 2010, **3** (31): 715-719.

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