

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第6期

Vol.35 No.6

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京地区冬夏季持续性雾-霾发生的环境气象条件对比分析·····	廖晓农, 张小玲, 王迎春, 刘伟东, 杜佳, 赵玲慧 (2031)
阜康大气气溶胶中水溶性无机离子粒径分布特征研究·····	苗红妍, 温天雪, 王跃思, 刘子锐, 王丽, 兰中东 (2045)
上海地铁站台大气颗粒物中过渡金属研究·····	包良满, 雷前涛, 谈明光, 李晓林, 张桂林, 刘卫, 李燕 (2052)
七一冰川地区苔藓中重金属元素含量研究·····	马娟娟, 李真 (2060)
冬季东海、南黄海中 DMS 和 DMSP 浓度分布及影响因素研究·····	宋以柱, 张洪海, 杨桂朋 (2067)
大亚湾石化排污海域重金属污染及生态风险评价·····	徐姗姗, 李纯厚, 徐娇娇, 肖雅元, 林琳, 黄小平 (2075)
深圳水库群表层水中全氟化合物的分布特征·····	王鑫璇, 张鸿, 何龙, 沈金灿, 柴之芳, 杨波, 王艳萍 (2085)
表层岩溶泉水中多环芳烃污染特征及来源解析·····	孙玉川, 沈立成, 袁道先 (2091)
桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程·····	唐文魁, 陶贞, 高全洲, 毛海若, 姜光辉, 焦树林, 郑雄波, 张乾柱, 马赞文 (2099)
汾河源区不同景观带水文过程研究·····	杨永刚, 李彩梅, 秦作栋, 邹松兵 (2108)
北京市通州区地下水分层质量评价及水化学特征·····	郭高轩, 琚宜文, 翟航, 许亮, 沈媛媛, 纪轶群 (2114)
光透法定量两相流中流体饱和度的模型及其应用·····	章艳红, 叶淑君, 吴吉春 (2120)
紫色土坡耕地氮淋溶过程及其环境健康效应·····	陈维梁, 高扬, 林勇明, 朱波, 徐亚娟, 于贵瑞, 吴承祯 (2129)
基于非点源溶解态氮负荷估算的率水流域土地利用结构优化研究·····	陆宇超, 毕孟飞, 李泽利, 沙健, 王玉秋, 钱丽萍 (2139)
镇江老城区古运河沉积物氮及有机质垂向分布及污染评价·····	周晓红, 李义敏, 周艺, 卫安平, 周广顺, 肖思思 (2148)
两种沉水植物对上覆水和间隙水中可溶性无机氮的影响·····	杨文斌, 李阳, 孙共献 (2156)
湖泊沉积物短时间反复扰动下悬浮物上生物有效磷的动态变化·····	武晓飞, 李大鹏 (2164)
不同扰动强度下城市重污染河道底泥对磷吸收和固定的影响·····	王尚, 李大鹏 (2171)
池塘残饵对底泥氮、磷释放影响的模拟研究·····	吕元蛟, 李瑞娇, 张念, 赵峰, 谢从新, 张敏 (2178)
再悬浮过程中河流底泥 PAHs 的迁移与释放·····	王晓慧, 毕春娟, 韩景超 (2185)
低分子有机酸对汞氧化还原反应的影响·····	赵士波, 孙荣国, 王定勇, 王小文, 张成 (2193)
活性炭催化过氧化氢去除荧光增白剂·····	刘海龙, 张忠民, 赵霞, 焦茹媛 (2201)
准分子灯光照降解水中烷基酚的动力学·····	刘玉海, 叶招莲, 文颖频, 毕承路 (2209)
AF + BAF 用于处理树脂化工集中区废水厂尾水的研究·····	涂勇, 刘伟京, 张耀辉, 徐军, 唐敏, 陈勇, 白永刚 (2216)
镉(II)-8-羟基喹啉分子印迹聚合物微球的合成及吸附性能研究·····	杨春艳, 陈复彬, 赵慧, 常自强, 章竹君 (2223)
微气泡曝气生物膜反应器同步硝化反硝化研究·····	刘春, 年永嘉, 张静, 张明, 张磊, 龚鹏飞, 肖太民, 李星 (2230)
聚乳酸/淀粉固体缓释碳源生物反硝化研究·····	唐丹琦, 王娟, 郑天龙, 刘建国, 汪群慧 (2236)
丝状菌膨胀对无纺布生物反应器处理效果及膜污染特征的影响·····	侍宽, 薛罡, 高品, 吴凡 (2241)
聚合氯化铝去除污泥水中磷的工艺优化·····	周振, 胡大龙, 乔卫敏, 陈冠翰, 蒋玲燕, 李震, 麦穗海 (2249)
鄱阳湖持久性有机污染物(POPs)长距离传输潜力模拟·····	弓晓峰, 向洪锐, 陈春丽, 周文斌, 王佳佳, 刘春英, 曾艳 (2256)
基于不确定性分析的垃圾焚烧烟气中重金属的土壤沉积及生态风险评估·····	廖志恒, 孙家仁, 吴兑, 范绍佳, 任明忠, 吕家扬 (2264)
农药企业场地土壤中苯系物污染风险及管理对策·····	谭冰, 王铁宇, 李奇峰, 张海燕, 庞博, 朱朝云, 王道涵, 吕永龙 (2272)
渤海湾海域 10 种鱼类中二噁英类及指示性多氯联苯的污染特征研究及风险评价·····	王莎莎, 高丽荣, 田益玲, 朱帅, 张芹 (2281)
基于荧光传感器 Frex 的特性检测水质环境中生物毒性物质·····	赵巍, 汪钊, 蔡强, 欧文斌, 孟凡国 (2287)
对苯二酚抑制铜绿微囊藻生长下藻毒素的产生与释放·····	张元春, 梁文艳, 赵远, 李飞贞, 曹敬灿, 胡绍杰 (2294)
基于沼液的培养基及产油小球藻藻种选育·····	赵凤敏, 梅帅, 曹有福, 丁进锋, 徐嘉杰, 李树君 (2300)
酸性矿山废水库周边土壤微生物多样性及氨氧化菌群落研究·····	刘莹, 王丽华, 郝春博, 李璐, 李思远, 冯传平 (2305)
河蚬(<i>Corbicula fluminea</i>)扰动对表层沉积物中氨氧化菌群落结构和丰度的影响·····	王雪, 赵大勇, 曾巾, 余多慰, 吴庆龙 (2314)
海洋油气田沉积物产甲烷活性及微生物生态·····	田琪, 王佳, 范晓蕾, 罗生军, 郭荣波, 邱艳玲 (2322)
DGGE 及 T-RFLP 分析光照下电位对细菌群落的影响·····	吴义诚, 邓欢, 肖勇, 赵峰 (2328)
重金属抗性解磷细菌的磷溶解特性研究·····	田江, 彭霞薇, 李霞, 孙雅君, 冯红梅, 江泽平 (2334)
1 株耐冷兼性嗜碱好氧反硝化菌的分离鉴定及反硝化特性·····	王兆阳, 陈国耀, 姜珂, 许培雅 (2341)
黑麦草-丛枝菌根对不同番茄品种抗氧化酶活性、镉积累及化学形态的影响·····	江玲, 杨芸, 徐卫红, 王崇力, 陈蓉, 熊仕娟, 谢文文, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (2349)
黄河三角洲区土壤活性氮对盐分含量的响应·····	李玲, 仇少君, 陈印平, 赵西梅, 刘京涛, 陆兆华 (2358)
宁南山区不同草地土壤原位矿化过程中氮素的变化特征·····	蒋跃利, 赵彤, 闫浩, 黄懿梅 (2365)
长期施用四环素残留猪粪对土壤中耐药菌及抗性基因形成的影响·····	张俊, 杨晓洪, 葛峰, 王娜, 焦少俊, 叶波平 (2374)
长期不同耕作方式对紫色水稻土重金属含量及有效性的影响·····	常同举, 崔孝强, 阮震, 赵秀兰 (2381)
伊犁河流域土壤重金属环境地球化学基线研究及污染评价·····	赵新儒, 特拉津·那斯尔, 程永毅, 詹江渝, 杨剑虹 (2392)
江苏如东互花米草盐沼湿地重金属分布及其污染评价·····	张龙辉, 杜永芬, 王丹丹, 高抒, 高文华 (2401)
小流域农业面源氮污染时空特征及与土壤呼吸硝化关系分析·····	欧阳威, 蔡冠清, 黄浩波, 耿晓君 (2411)
保护性耕作下小麦田土壤呼吸及碳平衡研究·····	张赛, 王龙昌, 黄召存, 贾会娟, 冉春燕 (2419)
米楮天然林和人工林土壤呼吸的比较研究·····	吴君君, 杨智杰, 翁发进, 刘小飞, 陈朝琪, 林伟盛, 王小红, 陈坦 (2426)
水力停留时间对复合式厌氧折流板反应器乙醇型发酵制氢系统的影响·····	刘晓桦, 张洪, 李永峰 (2433)
《环境科学》征订启事 (2208)	
《环境科学》征稿简则 (2400)	
信息 (2084, 2200, 2229, 2391)	

活性炭催化过氧化氢去除荧光增白剂

刘海龙¹, 张忠民², 赵霞¹, 焦茹媛³

(1. 山西大学环境与资源学院, 太原 030006; 2. 太原市环境监测中心站, 太原 030002; 3. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 研究了活性炭(activated carbon, AC)吸附、改性活性炭(activated carbon modified, ACM)吸附、过氧化氢(H_2O_2)氧化、AC 催化 H_2O_2 等方法对水体中荧光增白剂 VBL 的处理效果, 并通过自由基俘获剂叔丁醇、催化过程气体分析等探讨了 AC 催化 H_2O_2 分解 VBL 的机制. 结果表明, 经硝酸铁 $[Fe(NO_3)_3]$ 改性过的 ACM 对 VBL 的吸附去除率高于未改性的 AC. 活性炭催化 H_2O_2 对 VBL 的去除效果明显, 但未改性 AC 催化去除率高于 ACM. 60 min 时, AC 催化氧化去除率即可达到 95% 以上, 而 ACM 仅为 58%. 叔丁醇的加入降低了 AC 和 ACM 催化氧化对 VBL 的去除率, 表明 AC 催化 H_2O_2 氧化能促进 H_2O_2 形成羟基自由基($\cdot OH$)和原子氧参与反应. AC 催化 H_2O_2 分解及释放气体分析表明, AC 能催化 H_2O_2 形成氧气并放热, 且 ACM 明显快于 AC. 结合催化 H_2O_2 去除 VBL 效率的结果分析, ACM 催化反应时活性中间物(自由基和原子氧等)产生速率快于 AC, 活性中间物自身消耗形成氧气, 而不是用于分解 VBL. 催化反应中活性中间产物的形成速率与反应物供给速率的不匹配可能是导致 ACM 催化效果弱于 AC 的重要原因.

关键词: 活性炭; 过氧化氢; 催化氧化; 荧光增白剂

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)06-2201-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2014.06.022

Removal of Fluorescent Whitening Agent by Hydrogen Peroxide Oxidation Catalyzed by Activated Carbon

LIU Hai-long¹, ZHANG Zhong-min², ZHAO Xia¹, JIAO Ru-yuan³

(1. School of Environmental Sciences and Resources, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. Taiyuan Environmental Monitoring Center, Taiyuan 030002, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Degradation of fluorescent whitening agent VBL in the processes of activated carbon (AC) and activated carbon modified (ACM) adsorptions, hydrogen peroxide (H_2O_2) oxidation, and hydrogen peroxide oxidation catalyzed by activated carbon were studied. Mechanism of the above catalytic oxidation was also investigated by adding *tert*-Butyl alcohol (TBA), the free radical scavenger, and detecting the released gases. The results showed that: the activated carbon modified by $Fe(NO_3)_3$ (ACM) exhibited better adsorption removal than AC. Catalytic oxidation showed efficient removal of VBL, and the catalytic removal of AC (up to 95%) was significantly higher than that of ACM (58% only). Catalytic oxidation was inhibited by TBA, which indicates that the above reaction involved $\cdot OH$ radicals and atom oxygen generated by hydrogen peroxide with the presence of AC. The results of H_2O_2 decomposition and released gases detection involved in the process showed that activated carbon enhanced the decomposition of H_2O_2 which released oxygen and heat. More O_2 was produced and higher temperature of the reactor was achieved, which indicated that H_2O_2 decomposition catalyzed by ACM was significantly faster than that of AC. Combining the results of VBL removal, it could be concluded that the rate of active intermediates ($\cdot OH$ radicals and atom oxygen) production by ACM catalytic reaction was faster than that of AC. These intermediates consumed themselves and produced O_2 instead of degrading VBL. It seemed that the improper mutual matching of the forming rate of activating intermediates and the supply rate of reactants was an important reason for the lower efficiency of ACM catalytic reaction comparing with AC.

Key words: activated carbon(AC); hydrogen peroxide; catalytic oxidation; fluorescent whitening agent

荧光增白剂 VBL 是目前我国产量最大、应用最多的一种阴离子荧光增白剂, 具有耐氯漂剂、氧漂剂及耐强酸强碱性等特点, 被广泛应用于纺织、洗涤剂、造纸、印刷、皮革、塑料、涂料(油漆)等行业^[1~4]. VBL 用途广泛且水溶性较强, 容易进入水、土壤; 其分子结构(见图 1)较为复杂, 含有多个苯环, 并同时具有二苯乙烯和苯胺基三嗪两个共轭体系, 是一种典型的难降解化合物, 可能在环境中长

期积累, 污染环境并对人类健康和生态安全造成影响^[5~8]. VBL 的使用安全性一直是大众关注的焦点, 近年来媒体多次报道滥用荧光增白剂^[9~11]事件(如食用菌和一次性纸杯等), 但其危害和环境影响

收稿日期: 2013-10-28; 修订日期: 2014-02-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51179099/E090301); 山西省科技攻关项目(20110321021-01)

作者简介: 刘海龙(1971~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境水化学与水处理技术, E-mail: hlliu827@aliyun.com

仍存在强烈争议. 有报道指出 VBL 与皮肤直接接触存在潜在不相容性, 尤其是特殊的致敏反应, 可能引起过敏及光过敏反应, 以及其基因毒性和致癌性^[12~14]. 但也有研究认为荧光增白剂不具有潜在的危害性, 在一般的使用中也没有毒性、致敏性、致癌性、致突变性或其它危害人体健康的影响^[15,16]. 其环境降解机制和水处理降解工艺尚鲜见明确研究报道, 亟待深入研究.

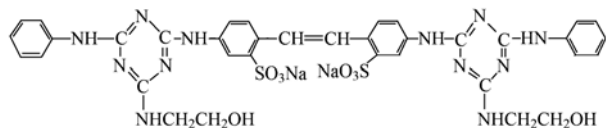


图 1 荧光增白剂 VBL 的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of fluorescent whitening agent VBL

H_2O_2 (过氧化氢) 氧化性强, 最终分解产物为水, 在去除污染物的过程中自身不产生二次污染; 且在催化剂作用下能产生具有更强氧化作用的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 可降解多种难降解污染物. 以活性炭 (AC) 为催化剂或载体的 AC- H_2O_2 法处理废水的研究已有一些报道^[17~22], 目前, AC- H_2O_2 主要用于印染废水、焦化废水等工业有机废水的处理^[17~21], 但 AC 催化 H_2O_2 的系统性研究尚不多见. 本研究力图探索 AC 催化 H_2O_2 处理荧光增白剂的机理和效率, 对比 H_2O_2 氧化、活性炭 (改性活性炭) 吸附、活性炭催化 H_2O_2 等对 VBL 的处理效率, 利用自由基俘获剂叔丁醇对 AC 催化 H_2O_2 处理效果的影响、反应过程释放气体分析、放热分析等, 研究 AC 对 H_2O_2 催化氧化效果及其作用机制; 并用 UMU 初步分析了 AC 催化 H_2O_2 处理 VBL 后水的毒性.

1 材料及方法

1.1 实验材料

荧光增白剂 VBL (分析纯), 上海富奇化工有限公司, 以蒸馏水配制成 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液作为使用液; 过氧化氢 (H_2O_2), 30% 水溶液, 上海凌峰化学试剂有限公司; 叔丁醇 (分析纯), 山西民丰化工有限公司; 活性炭 (太原新华化工厂, 煤质活性炭).

1.2 实验方法

1.2.1 H_2O_2 单独氧化去除 VBL

在 3 组 $\rho(\text{VBL})$ 均为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 VBL 溶液中分别加入 H_2O_2 使水溶液中 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 达到 60、120、180 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间为 1、3、5、10、20、30、40、60 min 时取样, 加入 NaNO_2 ($1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 作为 H_2O_2

猝灭剂) 1 mL, 充分摇匀后测量 $\rho(\text{VBL})$.

1.2.2 AC 单独吸附去除 VBL

在 3 组 $\rho(\text{VBL})$ 均为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 VBL 溶液中分别加入 0.33、0.66、0.99、1.32 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ AC 或 ACM (改性活性炭), 充分振荡, 反应时间为 5、10、20、30、40、60 min 时取样, 测量残余 $\rho(\text{VBL})$.

1.2.3 AC 催化 H_2O_2 对 VBL 的处理

在 3 组 $\rho(\text{VBL})$ 均为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 VBL 溶液中分别加入 H_2O_2 使水溶液中 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 达到 60、120、180 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 1.2.2 节实验得到的各剂量 AC 或 ACM 的降解率, 选择加入定量 AC 或 ACM, 参照 1.2.1 节实验方法, 测量残余 $\rho(\text{VBL})$.

1.2.4 AC 催化 H_2O_2 降解

将一定量 AC 或 ACM 分别放入锥形瓶中, 加入一定量的 H_2O_2 , 计时, 利用红外测温仪 (AR330 + 型手持式红外测温仪, 中国深圳) 测定锥形瓶中温度随时间变化, 测定释放气体中氧含量 (SCY-1 测氧仪, 中国上海)、 CO_2 含量 (TOC 分析仪, 日本岛津).

1.2.5 叔丁醇对 AC 催化 H_2O_2 去除 VBL 的影响

在 3 组 $\rho(\text{VBL})$ 均为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 VBL 溶液中分别加入 H_2O_2 使水溶液中 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 达到 60、120、180 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 1.2.2 节实验得到的各剂量 AC 或 ACM 的降解率, 选择加入定量 AC 或 ACM, 同时加入定量的叔丁醇 (作为羟基自由基猝灭剂), 参照 1.2.1 节实验方法, 测量残余 $\rho(\text{VBL})$.

1.2.6 $\rho(\text{VBL})$ 的测定

荧光分光光度法 (荧光分光光度计, 瓦里安 Cary Eclipse) 测定 VBL, 激发波长 350 nm, 发射波长 430 nm^[23].

2 ACM 的制备及其性质

将 AC 破碎筛分, 取粒径 0.25 ~ 0.38 mm, 用蒸馏水洗 2 ~ 3 次, 然后将 AC 与 5% 稀硝酸按质量比 1:10 混合, 浸泡 24 h, 再用蒸馏水清洗 2 ~ 3 次, 放入烘箱在 120℃ 下干燥 3 ~ 4 h, 置于干燥器中备用. 配置浓度为 0.3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 将上述预处理的 AC 与 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液按体积比 1:10 的比例混合, 振荡 4 h, 用适量蒸馏水洗 3 次, 离心脱水后放入烘箱在 120℃ 下干燥 3 ~ 4 h, 再将其放入马弗炉中, 在 400℃ 下焙烧 1 h, 取出后冷却即得铁改性后的 ACM. 以 Boehm 滴定法测定 AC 和 ACM 表面酸碱基团的量, 采用 BET 法测定 AC 和 ACM 的比表面积^[24]. 其主要性质如表 1、表 2 所示.

表 1 AC 及 ACM 的基本性质

Table 1 Basic properties of AC and ACM

样品	表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔隙体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔率/%
AC	890	0.63	0.42	66.7
ACM	860	0.59	0.39	66.1

表 2 AC 及 ACM 表面酸碱官能团含量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

Table 2 Surface acid and alkali functional groups of AC and ACM/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

样品	酸性基团	碱性基团	酸碱总量	净碱量
AC	0.205 9	0.153 9	0.359 8	-0.052 0
ACM	0.166 7	0.221 1	0.387 8	0.054 4

3 结果与讨论

3.1 AC 和 ACM 对 VBL 的吸附

活性炭吸附对 VBL 有一定的去除效果. 去除率随吸附时间的延长而增大,40 min 后去除率增速减缓,在 60 min 后去除率不再增大,达到吸附平衡. 由图 2 可见,VBL 初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 吸附 60 min 时,其去除率随 AC 和 ACM 投加量的增加而增大. ACM 的吸附效果均优于 AC,吸附剂 ACM 投加量由 $0.33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $1.32 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 去除率分别较同等条件下 AC 的去除率增加了 14.0%、8.9%、2.0%、6.3%. 但研究中发现,ACM 的吸附速率在初始时间段内较 AC 略慢,如剂量为 $0.33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,5min 去除率分别为 6.7% 和 9.5%.

ACM 对 VBL 的吸附效果好于 AC,表明改性过程改善了活性炭的表面结构,促进了对 VBL 的吸附. ACM 中的铁氧化物增大了 AC 表面的不均匀性,铁氧化物不规则地分布在 AC 的表面^[25];硝酸铁分解使 AC 表面含氧活性基团增加^[26],极性分子的化学吸附位随着 AC 表面氧化物的增多而增加;因而吸附能力增强.

3.2 H_2O_2 氧化

由图 3 可见, H_2O_2 剂量分别为 60、120、180 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随着剂量加大,1 min 去除率分别为 4.4%、14.5% 和 24.9%. 随着反应时间的延长,去除率不断提高,且反应前 3 min 内,VBL 去除速率较快;而反应 3 min 后,去除速率减缓;反应 60 min 时,VBL 去除率分别达到 15.8% [$\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$]、25.6% [$\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$] 和 41.2% [$\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$]. 可见, H_2O_2 单独作用对 VBL 有一定的去除效果,且反应时间较快,但 H_2O_2 剂量较大. 可见 H_2O_2 对 VBL 的单独氧化去除效果不佳,显示出 VBL 难被常规氧化剂降解的特性.

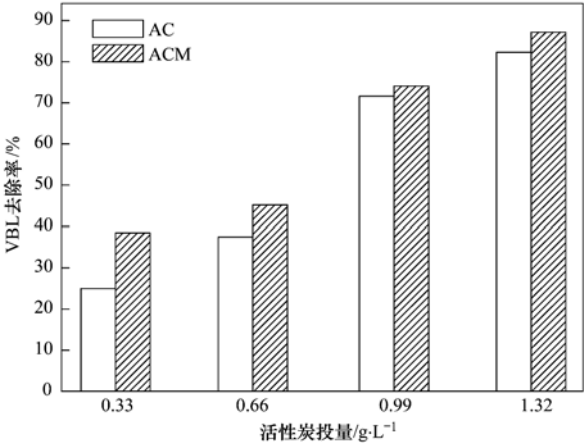


图 2 AC 及 ACM 60 min 对 VBL 吸附去除率

Fig. 2 VBL removal by AC and ACM at 60 min adsorption

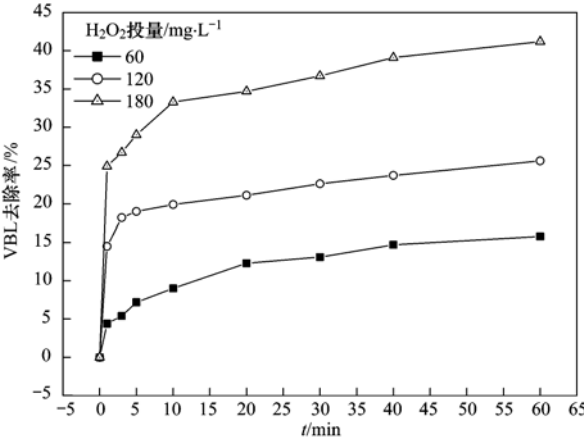


图 3 不同浓度 H_2O_2 对 VBL 的氧化效果

Fig. 3 VBL removal by hydrogen peroxide oxidation

3.3 AC 催化氧化

AC 催化 H_2O_2 对 VBL 的去除效果如图 4~6 所示. AC($0.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)催化 H_2O_2 ($180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)快速氧化 VBL,去除率显著高于 AC($0.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)单独吸附(图 2)和 H_2O_2 ($180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)单独氧化(图 3). 在 AC 同等剂量条件下, H_2O_2 投量越大 VBL 残余浓度越低, H_2O_2 由 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,5 min

时,VBL分别为8.2、6.3、3.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,60 min时浓度分别为3.6、0.95、0.45 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.对比去除率,在反应时间内,AC (0.66 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)和 H_2O_2 (180 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)催化氧化作用对VBL的去除率均高于相应剂量条件下单独吸附与单独氧化作用之和(AC + H_2O_2);60 min时催化氧化作用对VBL的去除率达到95%以上,显著高于AC (0.66 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率37.8%)单独吸附和 H_2O_2 (180 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率41.2%)单独氧化作用之和(79%).

对比图2、5、6,ACM的吸附效率高AC,但ACM催化氧化作用对VBL的去除效率明显低于AC.当活性炭剂量为0.66 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 为180 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应时间由5 min增至60 min,ACM对VBL的去除率较AC分别降低了34.4%、52.0%、53.2%、48.7%、44.4%、37.6%.当活性炭剂量为0.66 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 由60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至180 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,60 min ACM催化氧化去除率分别为49.7%、54.5%和57.8%,较同等条件下AC的催化氧化去

除率分别降低了14.1%、35.9%和37.6%.

活性炭对反应物的强烈吸附造成反应物浓度富集可能提高反应效率.一般认为,吸附能力较强的ACM可能会有更强的催化氧化能力.然而研究中催化氧化效果显示,ACM并未能取得强于AC的催化氧化效果.

对AC结构和表面基团等的表征显示:AC和ACM在比表面积等表面结构特征上并未发现显著差异.但AC表面以酸性官能团为主(表2),净碱量为负值(-0.0520 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$),表面呈现酸性;而经过硝酸铁改性的AC表面碱性含氧基团大量增加,净碱量为正值(0.0544 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$),表面呈现碱性,表面碱性基团的增加有利于水溶液中有机物的吸附^[27].因此,ACM的吸附效果要好于AC,而催化氧化效果远低于AC,可能与其表面负载的大量铁的氧化物有关.

3.4 叔丁醇对AC催化氧化的影响

叔丁醇对AC催化氧化的影响如图7所示,对于ACM及AC,加入叔丁醇后溶液中VBL残余浓度

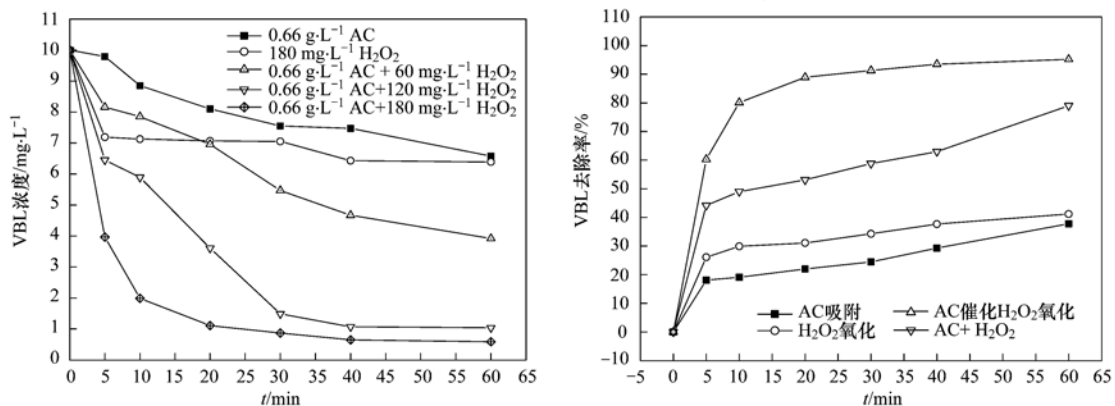


图4 AC催化 H_2O_2 对VBL的去除效果

Fig. 4 VBL removal by activated carbon catalytic oxidation

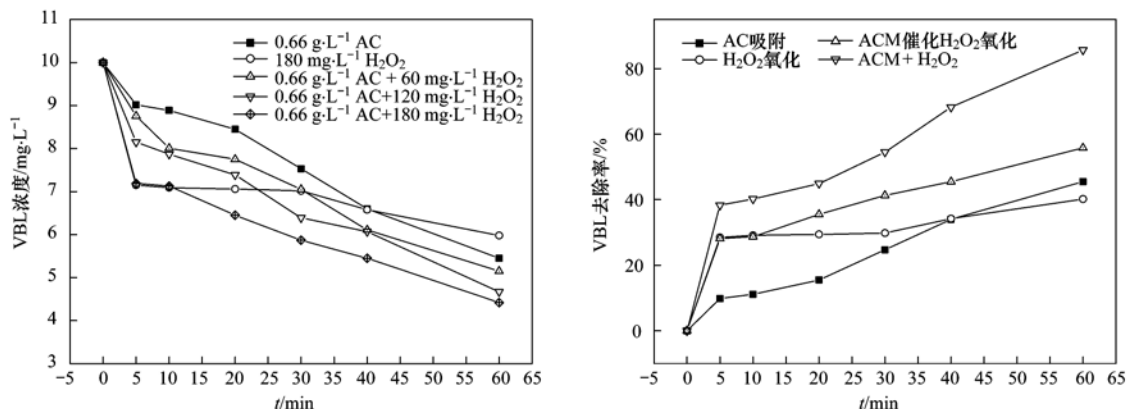
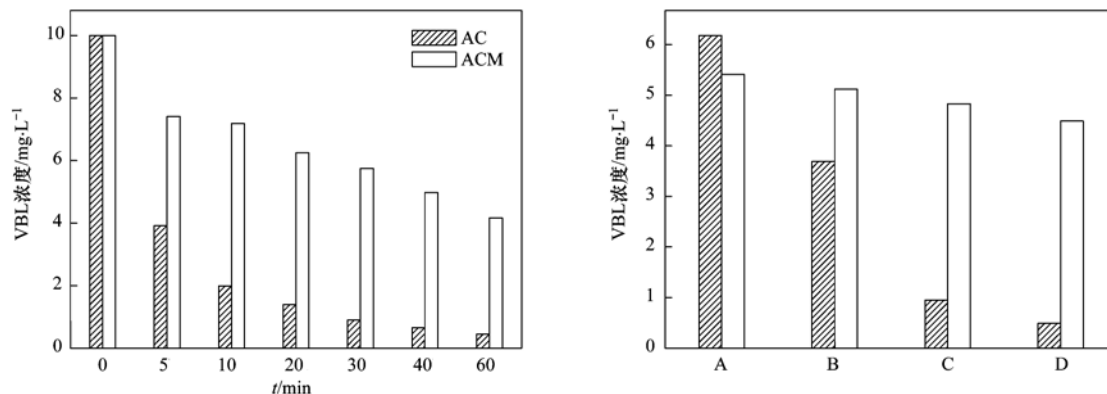


图5 ACM催化 H_2O_2 对VBL的去除效果

Fig. 5 VBL removal by modified activated carbon catalytic oxidation

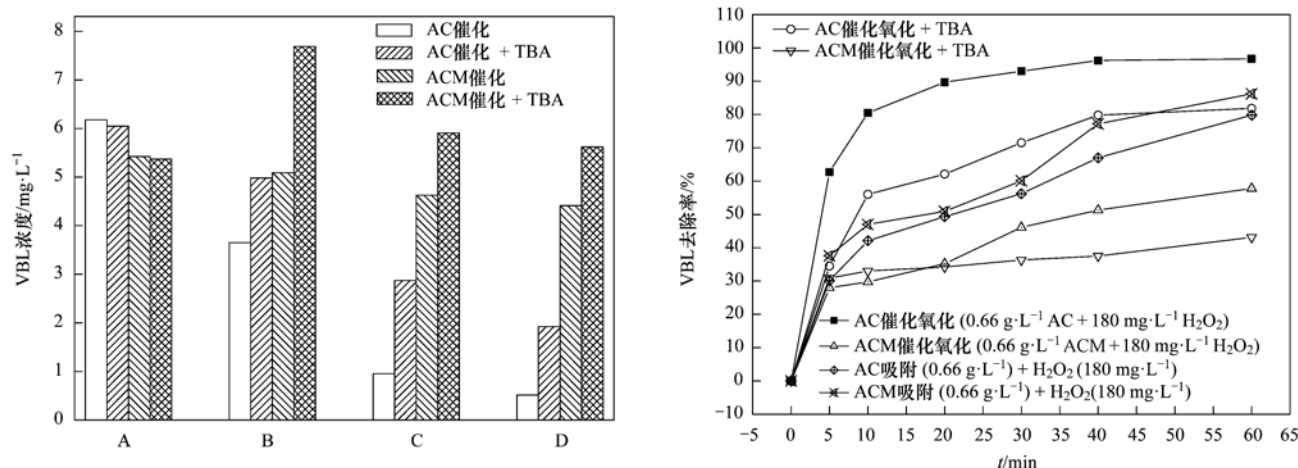


A: 活性炭 $0.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; B: 活性炭 $0.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} + \text{H}_2\text{O}_2 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C: 活性炭 $0.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} + \text{H}_2\text{O}_2 120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

D: 活性炭 $0.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} + \text{H}_2\text{O}_2 180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图6 AC与ACM催化氧化效果

Fig. 6 Catalytic oxidation efficiency of AC and ACM



A: 活性炭 $0.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; B: 活性炭 $0.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} + \text{H}_2\text{O}_2 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C: 活性炭 $0.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} + \text{H}_2\text{O}_2 120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

D: 活性炭 $0.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} + \text{H}_2\text{O}_2 180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图7 叔丁醇对AC催化 H_2O_2 去除VBL的影响

Fig. 7 Effect of TBA on VBL removal in the catalysis of hydrogen peroxide by activated carbon

较未加时都明显升高,说明叔丁醇对AC催化 H_2O_2 去除VBL有较大的影响. 加入叔丁醇后,AC剂量为 $0.66 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, H_2O_2 由 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,60 min时催化氧化VBL的去除率分别为51.1%、72.7%、81.6%,较未加入叔丁醇时分别降低了12.7%、17.8%、14.1%,且 H_2O_2 剂量为 $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,催化氧化对VBL的去除率(81.6%)仍稍高于单独氧化与单独吸附效果之和(79.0%). 对于ACM, H_2O_2 由 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $180 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,60 min时去除率分别为23.5%、40.6%、43.5%,较未加入叔丁醇时分别降低了26.1%、13.9%、14.3%,且在不同剂量的 H_2O_2 条件下,ACM催化氧化对VBL的去除率远低于单独氧化与单独吸附效

果之和(87.1%). 叔丁醇几乎不被 H_2O_2 氧化,但能被 $\cdot\text{OH}$ 迅速氧化^[28,29],从而抑制 $\cdot\text{OH}$ 与体系中其他反应物反应,因而常被用作自由基俘获剂研究高级氧化过程作用机制. 加入叔丁醇后,AC及ACM催化氧化对VBL的去除率均有所降低,表明叔丁醇竞争、消耗了活性炭催化 H_2O_2 形成的次生强氧化剂 $\cdot\text{OH}$. 上述实验表明在活性炭催化 H_2O_2 氧化去除VBL过程中有自由基参与;自由基氧化在ACM催化过程中所占比例大于AC催化过程.

3.5 AC催化 H_2O_2 分解

AC对 H_2O_2 的分解如图8所示. 在同等条件下,蒸馏水中分别加入等量的AC或ACM和等量的 H_2O_2 ,检测气体释放和温度变化情况,研究 H_2O_2 和

两种 AC 作用的基本差异. ACM 与 H_2O_2 体系反应剧烈、升温迅速, 75 s 即达到 80°C 左右; 气体也随之快速放出, 体系冒白气. 经吸收分析证明, 所释放的白气主要是水蒸气, 且其中氧含量较高. AC 与 H_2O_2 反应相对缓和, 75 s 仅升至 50°C 左右, 且最高温度也仅为 58°C 左右; 但持续时间较长, 释放气体总量基本相当, 成分差别也不大.

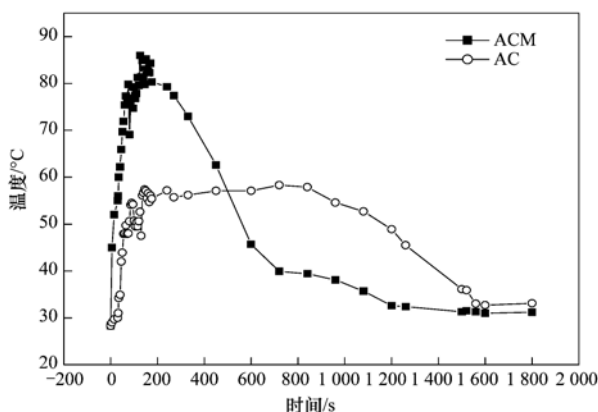


图 8 AC 对 H_2O_2 的催化分解反应

Fig. 8 Catalytic decomposing reaction of H_2O_2 by activated carbon

H_2O_2 在 $\text{pH} < 3.5$ 的强酸性条件下是稳定的, 但是在弱酸性和碱性条件下不稳定, 能快速分解^[30]; 另有文献报道^[31], 多种三价铁的化合物能够催化分解 H_2O_2 . H_2O_2 分解途径有自由基途径和非自由基途径两种. 自由基途径的分解产物具有较强的氧化性并对 VBL 进行去除; 而非自由基途径的分解则产生原子氧, 原子氧也具有较强的氧化性, 但如果没有及时遇到还原分子, 则可能变成氧分子, 丧失强氧化性, 降低氧化去除有机物的效果. 本研究中 pH 值一直保持在 7 左右, ACM 表面的铁氧化物以及表面基团以碱性基团占优势, 更有利于 H_2O_2 分解. 在催化反应过程中, H_2O_2 分解速率远远超过 ACM 吸附 VBL 的速率, 更多的原子氧或 H_2O_2 降解中间产物(氧化剂)未被有效用于 VBL 的降解, 而是生成氧气释放出反应器. 而 AC 分解 H_2O_2 的反应缓和, 持续时间长, 与吸附到 AC 表面附近的 VBL 吸附速率匹配程度高, 催化反应中产生的原子氧或 H_2O_2 分解中间产物(氧化剂)被更有效地用于 VBL 的降解. 因此尽管 ACM 的吸附能力强于 AC, 但其催化 H_2O_2 降解 VBL 的效能远低于 AC.

尽管前期催化氧化研究中, 由于体系中活性炭和 H_2O_2 的剂量和接触浓度较小, 并未监测到系统温度明显发生变化, 但活性炭对 H_2O_2 的分解反应依然存在. 由此, AC 催化 H_2O_2 降解 VBL 的机制主

要是: 一方面 AC 对反应物和 H_2O_2 强烈吸附造成反应物浓度富集而提高反应效率; 另一方面 AC 催化 H_2O_2 促进 H_2O_2 分解形成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和原子氧, 羟基自由基和原子氧发挥其强氧化性使 VBL 降解. 但反应效率还取决于 H_2O_2 降解形成的活性中间物($\cdot\text{OH}$ 和原子氧)的速率和 VBL 吸附速率的匹配.

3.6 降解产物毒性分析

umu 实验又称 *umu*/SOS 实验, 通过构建一个含 *umuC-lacZ* 融合基因的特异质粒, 并将其导入细菌中; 当该菌株受到受试物攻击时, 诱发 SOS 反应, *umuC-lacZ* 基因表达, 通过检测 *lacZ* 基因产物 β -半乳糖苷酶的活性水平, 可以判断遗传毒性的强弱^[32,33]. 当毒性响应值大于等于空白毒性响应值 2 倍时, 则水体呈现阳性, 即有毒.

采用 *umu* 遗传毒性测试研究了 AC 催化 H_2O_2 处理 VBL 后水样的毒性(图 9), 结果表明: 随水样量的增加, 毒性响应值逐渐增大. VBL 原水的遗传毒性较弱, 在水样量为 150 mL 时毒性最高响应值为 186.2, 不足空白值(150.44)的 1.3 倍; 处理后水样的遗传毒性更弱, 毒性最高响应值(163)为空白值的 1.1 倍. 原水及处理后水样的毒性响应值均远低于空白值的 2 倍, 未表现出毒性; 且处理后水样的毒性响应值大幅降低, 显示 AC 催化 H_2O_2 能有效降低水样的毒性.

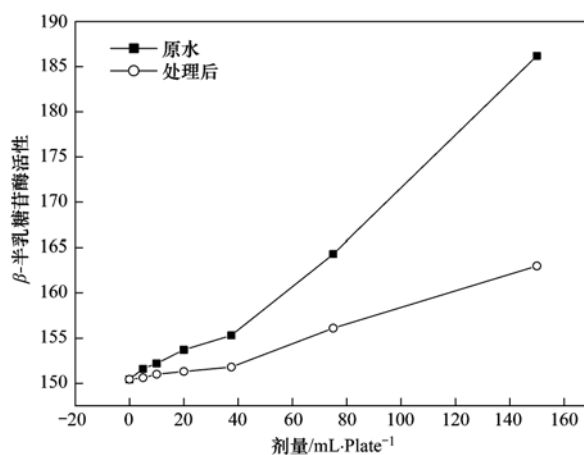


图 9 处理后水样的毒性响应值

Fig. 9 Toxicity response value of water after treatment

4 结论

(1) 活性炭(AC 和 ACM)吸附和 H_2O_2 氧化对 VBL 均有一定的去除效果; 活性炭能有效催化 H_2O_2 对 VBL 的去除反应, 较单独使用活性炭吸附和 H_2O_2 氧化对 VBL 去除效率有显著提高.

(2) 活性炭催化 H_2O_2 去除 VBL 的过程中次级氧化剂自由基和原子氧在其中发挥着重要的作用。尽管 ACM 的吸附效果好于 AC, 但 ACM 与 H_2O_2 的催化氧化效果明显低于 AC。催化反应中活性中间产物的形成速率与反应物供给速率的匹配至关重要。

(3) 活性炭催化 H_2O_2 去除 VBL 导致 *umu* 遗传毒性测试中原水毒性下降, 证明催化过程具备一定程度的安全性。

参考文献:

- [1] 许夕峰, 宋艳茹, 竹百均, 等. 双三嗪氨基二苯乙烯类型荧光增白剂新结构品种[J]. 精细化工原料及中间体, 2007, (8): 12-15.
- [2] Park M Y, Lee Y K, Lim B S. Influence of fluorescent whitening agent on the fluorescent emission of resin composites[J]. Dental Materials, 2007, **23**(6): 731-735.
- [3] Wong-Wah-Chung P, Mailhot G, Bolte M. Fate of a stilbene-type fluorescent whitening agent (DSBP) in the presence of Fe(III) aquacomplexes: From the redox process to the photodegradation[J]. Chemosphere, 2006, **65**(11): 2185-2192.
- [4] Sankararamakrishnan N, Guo Q. Chemical tracers as indicator of human fecal coliforms at storm water outfalls[J]. Environment International, 2005, **31**(8): 1133-1140.
- [5] Wong-Wah-Chung P, Mailhot G, Bolte M, et al. 4', 4'-Diaminostilbene-2, 2'-disulfonate (DSD) behaviour: under irradiation in water. Decrease of its activity as a fluorescent whitening agent[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, **138**: 275-280.
- [6] Köhler A, Hellweg S, Escher B I, et al. Organic pollutant removal versus toxicity reduction in industrial wastewater Treatment: the example of wastewater from fluorescent whitening agent production[J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(10): 3395-3401.
- [7] Managaki S, Takada H. Fluorescent whitening agents in Tokyo Bay sediments: molecular evidence of lateral transport of land-derived particulate matter[J]. Marine Chemistry, 2005, **95**(1-2): 113-127.
- [8] Hayashi Y, Managaki S, Takada H. Fluorescent whitening agents in Tokyo bay and adjacent rivers: their application as anthropogenic molecular markers in coastal environments[J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36**: 3556-3563.
- [9] Poiger T, Field J A, Field T M, et al. Behavior of fluorescent whitening agents during sewage treatment[J]. Water Research, 1998, **32**(6): 1939-1947.
- [10] 蒋治国, 吴冬梅, 堵燕钰. 食用菌中荧光增白剂的风险评估[J]. 环境与可持续发展, 2010, (5): 47-49.
- [11] 许洁玲, 王勃, 许思昭, 等. 食品纸质包装材料中的有害物质的产生与分析[J]. 现代食品科技, 2009, **25**(9): 1083-1085.
- [12] Forbes P D, Urbach F. Photo carcinogens was: lack of enhancement by fluorescent whitening agents [A]. In: Environmental Quality and Safety [M]. New York: Academic Press, 1975. 212-215.
- [13] Zinkernagel R. Fluorescent whitening agents in the environment [J]. Environmental Quality and Safety, 1975, **4**: 12-42.
- [14] Wang B, Shang J, Liu X, et al. Enhanced effect of fluorescent whitening agent on peroral infection for recombinant baculovirus in the host *Bombyx mori* L. [J]. Current Microbiology, 2007, **54**(1): 5-8.
- [15] 沈永嘉, 许煦. 荧光增白剂的毒性[J]. 化工科技, 2002, (8): 5-8.
- [16] 郭惠萍, 张美云, 刘亚恒. 荧光增白剂的毒性分析[J]. 湖南造纸, 2007, (4): 43-45.
- [17] 王晓, 冯振满. 催化氧化法处理对氯硝基苯(PCNB)废水的研究[J]. 青海大学学报, 2003, **21**(4): 31-33.
- [18] 许丹倩, 严新焕, 楼芝英, 等. 活性炭- H_2O_2 催化氧化降解对氨基苯酚(PAP)废水[J]. 中国环境科学, 2000, **2**(2): 111-113.
- [19] Gomes H T, Miranda S M, Sampaio M J, et al. Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation [J]. Catalysis Today, 2010, **151**(1-2): 153-158.
- [20] Hörsch P, Speck A, Frimmel F H. Combined advanced oxidation and biodegradation of industrial effluents from the production of stilbene-based fluorescent whitening agents [J]. Water Research, 2003, **37**(11): 2748-2756.
- [21] Santos V P, Pereira M F R, Faria P C C, et al. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H_2O_2 in the presence of modified activated carbons [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **162**(2-3): 736-742.
- [22] Bach A, Semiat R. The role of activated carbon as a catalyst in GAC/iron oxide/ H_2O_2 oxidation process [J]. Desalination, 2011, **273**(1): 57-63.
- [23] 潘可亮, 杨利, 刘勇, 等. 荧光增白剂 VBL 的荧光光谱及测定方法研究[J]. 化学研究与应用, 2010, **22**(9): 1210-1213.
- [24] 范延臻, 王宝贞, 王琳, 等. 改性活性炭的表面特性及其对金属离子的吸附性能[J]. 环境化学, 2001, **20**(5): 436-439.
- [25] 宋晓峰, 王建刚, 王策. 浸渍法改性活性炭纤维吸附一氧化氮的研究[J]. 合成纤维工业, 2005, **28**(2): 30-35.
- [26] Song Q F, Zhang Y C, Zhou J X. Removing hydrogen sulfide with activated carbon fibers modified ferric salts at ambient temperature [J]. Modern Chemical Industry, 2007, **27**(1): 272-275.
- [27] 孔玉谱, 李春虎, 王亮, 等. 改性方法对活性炭脱除模拟合成气中硫化氢的影响[J]. 化工进展, 2010, **29**(S1): 508-511.
- [28] 钟理. 叔丁醇的复合氧化反应动力学及其降解的研究[J]. 高校化学工程学报, 1999, **13**(3): 229-233.
- [29] Ma J, Zhang T, Zhang Z L, et al. Pathway of aqueous ferric

- hydroxide catalyzed ozone decomposition and ozonation of trace nitrobenzene [J]. *Environmental Science*, 2005, **26**(2): 78-82.
- [30] Huang S H, Lu M C, Chen N Z, *et al.* Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons [J]. *Chemosphere*, 2003, **51**(9): 935-943.
- [31] 朱伟长. 乙二胺四乙酸铁(Ⅲ)催化分解过氧化氢的反应机理[J]. *催化学报*, 1997, **18**(1): 83-87.
- [32] Liu Q, Zhang L P, Liu W J, *et al.* Genotoxicity of drinking water during chlorine and chloramine disinfection and the influence of disinfection conditions using the *umu*-test [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(1): 93-98.
- [33] Wang D S, Xu Z Z, Zhao Y M, *et al.* Change of genotoxicity for raw and finished water: Role of purification processes [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(1): 14-20.

欢迎订阅 2014 年《环境科学》

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

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

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

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2014 年为大 16 开本,90 元/册,全年 12 期。

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

国外发行代号:M 205 国内邮发代号:2-821

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

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

CONTENTS

Comparative Analysis on Meteorological Condition for Persistent Haze Cases in Summer and Winter in Beijing	LIAO Xiao-nong, ZHANG Xiao-ling, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2031)
Size Distributions of Water-Soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Fukang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2045)
Study on Transition Metals in Airborne Particulate Matter in Shanghai City's Subway	BAO Liang-man, LEI Qian-tao, TAN Ming-guang, <i>et al.</i> (2052)
Heavy Metal Concentrations in Mosses from Qiye Glacier Region	MA Juan-juan, LI Zhen (2060)
Distributions of Dimethylsulfide and Dimethylsulfoniopropionate and Influencing Factors in the East China Sea and the Southern Yellow Sea During the Winter	SONG Yi-zhu, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (2067)
Pollution by Heavy Metals in the Petrochemical Sewage Waters of the Sea Area of Daya Bay and Assessment on Potential Ecological Risks	XU Shan-nan, LI Chun-hou, XU Jiao-jiao, <i>et al.</i> (2075)
Distribution of Perfluorinated Compounds in Surface Water of Shenzhen Reservoir Groups	WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, HE Long, <i>et al.</i> (2085)
Contamination and Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Epikarst Spring Water	SUN Yu-chuan, SHEN Li-cheng, YUAN Dao-xian (2091)
Biogeochemical Processes of the Major Ions and Dissolved Inorganic Carbon in the Guijiang River	TANG Wen-kui, TAO Zhen, GAO Quan-zhou, <i>et al.</i> (2099)
Hydrologic Processes of the Different Landscape Zones in Fenhe River Headwater Catchment	YANG Yong-gang, LI Cai-mei, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i> (2108)
Assessment of Groundwater Quality of Different Aquifers in Tongzhou Area in Beijing Plain and Its Chemical Characteristics Analysis	GUO Gao-xuan, JU Yi-wen, ZHAI Hang, <i>et al.</i> (2114)
Models for Quantification of Fluid Saturation in Two-Phase Flow System by Light Transmission Method and Its Application	ZHANG Yan-hong, YE Shu-jun, WU Ji-chun (2120)
Nitrogen Leaching and Associated Environmental Health Effect in Sloping Cropland of Purple Soil	CHEN Wei-liang, GAO Yang, LIN Yong-ming, <i>et al.</i> (2129)
Research on Land Use Structure Optimization Based on Nonpoint Source Dissolved Nitrogen Load Estimation in Shuashui Watershed	LU Yu-chao, BI Meng-fei, LI Ze-li, <i>et al.</i> (2139)
Nitrogen and Organic Matter Vertical Distribution Characteristics and Evaluation in Ancient Canal Sediments of Zhenjiang Old Town	ZHOU Xiao-hong, LI Yi-min, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (2148)
Effects of Two Submerged Macrophytes on Dissolved Inorganic Nitrogen in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, LI Yang, SUN Gong-xian (2156)
Bioavailable Phosphorus on Suspended Solids of Lake Under Short-term and Repeated Sediment Disturbance	WU Xiao-fei, LI Da-peng (2164)
Influence of Different Disturbance Intensity on the Phosphorus Adsorption and Immobilization by the Sediments from an Inner City Heavily Polluted Canal	WANG Shang, LI Da-peng (2171)
Effect of Feed Residues on the Release of Nitrogen and Phosphorus of Pond Sediment	LÜ Yuan-jiao, LI Rui-jiao, ZHANG Nian, <i>et al.</i> (2178)
Delivery and Release of Sediment PAHs During Resuspension	WANG Xiao-hui, BI Chun-juan, HAN Jing-chao (2185)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Redox Reactions of Mercury	ZHAO Shi-bo, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2193)
Removal of Fluorescent Whitening Agent by Hydrogen Peroxide Oxidation Catalyzed by Activated Carbon	LIU Hai-long, ZHANG Zhong-min, ZHAO Xia, <i>et al.</i> (2201)
Kinetics of Alkylphenols Degradation in Aqueous Phase with Excilamp Irradiation	LIU Yu-hai, YE Zhao-lian, WEN Ying-pin, <i>et al.</i> (2209)
AF + BAF for Treating Effluent in the Sewage Plant of the Resin and Chemical Industry Park	TU Yong, LIU Wei-jing, ZHANG Yao-hui, <i>et al.</i> (2216)
Synthesis and Adsorption Property of Cd(II)-8-hydroxyquinoline Molecularly Imprinted Polymer Microspheres	YANG Chun-yan, CHEN Fu-bin, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2223)
Simultaneous Nitrification and Denitrification in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, NIAN Yong-jia, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2230)
Effect of PLA/Starch Slow-Release Carbon Source on Biological Denitrification	TANG Dan-qi, WANG Juan, ZHENG Tian-long, <i>et al.</i> (2236)
Impacts of Filamentous Bulking on Treatment Effect and Fouling Characteristics of Nonwoven Bioreactor	SHI Kuan, XUE Gang, GAO Pin, <i>et al.</i> (2241)
Optimization for Phosphorous Removal in Thickening and Dewatering Sludge Water by Polyaluminum Chloride	ZHOU Zhen, HU Da-long, QIAO Wei-min, <i>et al.</i> (2249)
Simulation of Long-Range Transport Potential of POPs in Poyang Lake	GONG Xiao-feng, XIANG Hong-rui, CHEN Chun-li, <i>et al.</i> (2256)
Uncertainty Analysis of Ecological Risk Assessment Caused by Heavy-metals Deposition from MSWI Emission	LIAO Zhi-heng, SUN Jia-ren, WU Dui, <i>et al.</i> (2264)
Risk Assessment and Countermeasures of BTEX Contamination in Soils of Typical Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, LI Qi-feng, <i>et al.</i> (2272)
Levels Distribution and Risk Assessment of the Indicator and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Ten Different Species of Marine Fish of Bohai Bay, China	WANG Sha-sha, GAO Li-rong, TIAN Yi-ling, <i>et al.</i> (2281)
Detection of Biohazardous Materials in Water upon the Characteristics of Fluorescent Sensor Frex	ZHAO Wei, WANG Zhao, CAI Qiang, <i>et al.</i> (2287)
Generation and Release of Microcystin-LR by <i>Microcystis aeruginosa</i> Under Hydroquinone Inhibition	ZHANG Yuan-chun, LIANG Wen-yan, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (2294)
Culture Medium Based on Biogas Slurry and Breeding of Oil Chlorella	ZHAO Feng-min, MEI Shuai, CAO You-fu, <i>et al.</i> (2300)
Microbial Diversity and Ammonia-Oxidizing Microorganism of a Soil Sample Near an Acid Mine Drainage Lake	LIU Ying, WANG Li-hua, HAO Chun-bo, <i>et al.</i> (2305)
Effects of <i>Corbicula fluminea</i> Bioturbation on the Community Composition and Abundance of Ammonia-Oxidizing Archaea and Bacteria in Surface Sediments	WANG Xue, ZHAO Da-yong, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2314)
Methanogenic Activity and Methanogen Diversity in Marine Gas Field Sediments	TIAN Qi, WANG Jia, FAN Xiao-lei, <i>et al.</i> (2322)
Effect of the Potential on Bacterial Community Under Illumination by DGGE and T-RFLP	WU Yi-cheng, DENG Huan, XIAO Yong, <i>et al.</i> (2328)
Isolation and Characterization of Two Bacteria with Heavy Metal Resistance and Phosphate Solubilizing Capability	TIAN Jiang, PENG Xia-wei, LI Xia, <i>et al.</i> (2334)
Identification and Denitrification Characteristics of a Psychrotolerant Facultative Basophilic Aerobic Denitrifier	WANG Zhao-yang, CHEN Guo-yao, JIANG Ke, <i>et al.</i> (2341)
Effects of Ryegrass and Arbuscular Mycorrhiza on Activities of Antioxidant Enzymes, Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Different Varieties of Tomato	JIANG Ling, YANG Yun, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (2349)
Response of Active Nitrogen to Salinity in a Soil from the Yellow River Delta	LI Ling, QIU Shao-jun, CHEN Yin-ping, <i>et al.</i> (2358)
Variation of Soil Nitrogen During <i>in situ</i> Mineralization Process Under Different Grasslands in the Mountainous Area of Southern Ningxia, Northwest China	JIANG Yue-li, ZHAO Tong, YAN Hao, <i>et al.</i> (2365)
Effects of Long-Term Application of Pig Manure Containing Residual Tetracycline on the Formation of Drug-Resistant Bacteria and Resistance Genes	ZHANG Jun, YANG Xiao-hong, GE Feng, <i>et al.</i> (2374)
Long-Term Effects of Tillage Methods on Heavy Metal Accumulation and Availability in Purple Paddy Soil	CHANG Tong-ju, CUI Xiao-qiang, RUAN Zhen, <i>et al.</i> (2381)
Environmental Geochemical Baseline of Heavy Metals in Soils of the Ili River Basin and Pollution Evaluation	ZHAO Xin-ru, Telajin Nasier, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2392)
Distribution Patterns and Pollution Assessments of Heavy Metals in the <i>Spartina alterniflora</i> Salt-Marsh Wetland of Rudong, Jiangsu Province	ZHANG Long-hui, DU Yong-fen, WANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2401)
Temporal-Spatial Distribution of Agricultural Diffuse Nitrogen Pollution and Relationship with Soil Respiration and Nitrification	OUYANG Wei, CAI Guan-qing, HUANG Hao-bo, <i>et al.</i> (2411)
Soil Respiration and Carbon Balance in Wheat Field Under Conservation Tillage	ZHANG Sai, WANG Long-chang, HUANG Zhao-cun, <i>et al.</i> (2419)
Comparison of Soil Respiration in Natural <i>Castanopsis carlesii</i> Forest and Plantation Forest	WU Jun-jun, YANG Zhi-jie, WENG Fa-jin, <i>et al.</i> (2426)
Influences of Hydraulic Retention Time on the Ethanol Type Fermentation Hydrogen Production System in a Hybrid Anaerobic Baffled Reactor	LIU Xiao-ye, ZHANG Hong, LI Yong-feng (2433)

《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)

2014年6月15日 第35卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 6 Jun. 15, 2014

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