

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第2期

Vol.36 No.2

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

霾与非霾期间汞在不同粒径颗粒物上的分布特征 朱琮宇,程金平,魏雨晴,薄丹丹,陈筱佳,江璇,王文华(373)

大气传输路径对上甸子本底站气溶胶光学特性的影响 蒲维维,石雪峰,马志强,赵秀娟,张小玲,徐晓峰(379)

近3年太原市夏季降水的化学特征研究 郭晓方,崔阳,王开扬,何秋生,王新明(388)

太原市PM_{2.5}中有机碳和元素碳的污染特征 刘珊,彭林,温彦平,白慧玲,刘凤娴,史美鲜,李丽娟(396)

青海省西宁市和天峻县大气颗粒物中有机氯农药和类二噁英多氯联苯的水平与分布 李秋旭,何畅,马召辉,马丽花,扎西卓玛,王英,金军(402)

北京10个常绿树种颗粒物吸附能力研究 王兵,张维康,牛香,王晓燕(408)

人工湿地空气微生物群落碳源代谢特征 宋志文,王琳,徐爱玲,吴等等,夏岩(415)

春季融雪补给后巩乃斯河水物理化学性质空间分布特征研究 刘翔,郭玲鹏,张飞云,马杰,牟书勇,赵鑫,李兰海(421)

青藏高原湖泊小流域水体离子组成特征及来源分析 李鹤,李军,刘小龙,杨曦,张伟,王洁,牛颖权(430)

亚热带深水水库——龙滩水库季节性分层与富营养化特征分析 张垒,李秋华,黄国佳,欧腾,李翎,吴迪,周黔兰,高廷进(438)

长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性 金晓丹,吴昊,陈志明,宋红军,何义亮(448)

黄河口溶解无机碳时空分布特征及影响因素研究 郭兴森,吕迎春,孙志高,王传远,赵全升(457)

苕溪干流悬浮物和沉积物的磷形态分布及成因分析 陈海龙,袁旭音,王欢,李正阳,许海燕(464)

滇池表层沉积物氮污染特征及其潜在矿化能力 孟亚媛,王圣瑞,焦立新,刘文斌,肖焱波,祖维美,徐天敏,丁帅,周童(471)

城郊排水沟渠溶质传输的暂态存储影响及参数灵敏性 李如忠,钱靖,董玉红,唐文坤,杨继伟(481)

艾比湖表层沉积物重金属的来源、污染和潜在生态风险研究 张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清(490)

工矿业绿洲城郊排污渠沉积物重金属的形态分布规律及风险评估 臧飞,王胜利,南忠仁,王兆炜,任业萌,王德鹏,廖琴,周婷(497)

山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评估 戴彬,吕建树,战金成,张祖陆,刘洋,周汝佳(507)

UV协同ClO₂去除三氯生及其降解产物的研究 李玉瑛,何文龙,李青松,金伟伟,陈国元,李国新(516)

氯化铁絮凝-直接过滤工艺对地下水中As(V)的去除机制研究 康英,段晋明,景传勇(523)

负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中Cr(VI)的研究 曾淦宁,武晓,郑林,伍希,屠美玲,王铁杆,艾宁(530)

磁性石墨烯吸附水中Cr(VI)研究 刘伟,杨琦,李博,陈海,聂兰玉(537)

TiO₂@酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL的研究 王菲,张凯强,白波,王洪伦,索有瑞(545)

MnO₂/CFP复合电极的制备及电吸附Pb²⁺特性的研究 刘方园,胡承志,李永峰,梁乾伟(552)

吸附相反应技术制备微弱光响应的多组分掺杂TiO₂催化剂 王挺,祝轶琛,孙志轩,吴礼光(559)

掺铁TiO₂纳米管阵列模拟太阳光光电催化降解双酚A的研究 项国梁,喻泽斌,陈颖,徐天佐,彭振波,刘钰鑫(568)

天然矿物负载Fe/Co催化H₂O₂氧化降解阳离子红3R 马楠,刘华波,谢鑫源(576)

臭氧微气泡处理酸性大红3R废水特性研究 张静,杜亚威,刘晓静,周玉文,刘春,杨景亮,张磊(584)

碳源类型、温度及电子受体对生物除磷的影响 韩芸,许松,董涛,王斌帆,王显耀,彭党聪(590)

低温低溶解氧EBPR系统的启动、稳定运行及工艺失效问题研究 马娟,李璐,俞小军,魏雪芬,刘娟丽(597)

O池溶解氧水平对石化废水A/O工艺污染物去除效果和污泥微生物群落的影响 丁鹏元,初里冰,张楠,王星,王建龙(604)

改善污泥脱水性能的丝状真菌的分离及其促进污泥脱水的机制初探 周雨璐,付豪逸,范先锋,王振宇,郑冠宇(612)

热碱处理对污水处理厂污泥特性的影响研究 杨世东,陈霞,刘操,肖本益(619)

不同退化程度羊草草原碳收支对模拟氮沉降变化的响应 齐玉春,彭琴,董云社,肖胜生,贾军强,郭树芳,贺云龙,闫钟清,王丽芹(625)

地表臭氧浓度升高对旱作农田N₂O排放的影响 吴杨周,胡正华,李岑子,陈书涛,谢燕,肖启涛(636)

亚热带次生林不同土壤呼吸组分的多年观测研究 刘义凡,陈书涛,胡正华,沈小帅,张旭(644)

川中丘陵县域土壤氮素空间分布特征及其影响因素 罗由林,李启权,王昌全,李冰,张新,冯文颖,翁倩,吴冕(652)

黄土丘陵区土地利用变化对深层土壤活性碳组分的影响 张帅,许明祥,张亚锋,王超华,陈盖(661)

汶川地震灾区不同气候区土壤微生物群落碳源代谢多样性 张广帅,林勇明,马瑞丰,邓浩俊,杜锟,吴承祯,洪伟(669)

土壤电动修复的电极空间构型优化研究 刘芳,付融冰,徐珍(678)

有机氯农药污染场地挖掘过程中污染物的分布及健康风险 张石磊,薛南冬,杨兵,李发生,陈宣宇,刘博,孟磊(686)

水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律 杨文骏,王英杰,周航,易开心,曾敏,彭佩钦,廖柏寒(694)

植物根系体外溶液的提取方法研究:以多环芳烃为例 朱满党,都江雪,乐乐,李金凤,杨青青,陆守昆,占新华(700)

垂序商陆叶细胞壁结合锰机制研究 徐向华,刘翠英,李平,郎漫,赵小艳,杨建军,官敏(706)

1株筛自柴油污染土壤的铜绿假单胞菌对萘的降解特性研究 刘文超,吴彬彬,李晓森,卢滇楠,刘永民(712)

CdSe/ZnS量子点对斑马鱼胚胎发育的毒性效应 陈慕飞,黄承志,蒲德永,郑朝依,袁开米,金星星,张耀光,金丽(719)

锯齿新米虾对Cu²⁺和毒死蜱毒性的生理响应 李典宝,张玮,王丽卿,张瑞雷,季高华(727)

同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物 田立勋,戴之希,王国栋,翁焕新(736)

热水环境中Na⁺活化斜发沸石吸附钙离子除硬过程研究 张硕,王栋,陈远超,张兴文,陈贵军(744)

区域经济-污染-环境三维评价模型的构建与应用 樊新刚,米文宝,马振宁(751)

《环境科学》征订启事(401) 《环境科学》征稿简则(437) 信息(489,522,726,735)

UV 协同 ClO_2 去除三氯生及其降解产物的研究

李玉瑛^{1,2}, 何文龙^{1,2}, 李青松^{2*}, 金伟伟^{2,3}, 陈国元², 李国新²

(1. 五邑大学化学与环境工程学院, 江门 529000; 2. 厦门理工学院水资源环境研究所, 厦门 361024; 3. 浙江工业大学建筑工程学院, 杭州 310014)

摘要: 采用 UV/ ClO_2 工艺对三氯生 (TCS) 的去除进行了研究, 考察了初始 pH、 ClO_2 投加量、TCS 初始浓度、腐殖酸 (HA) 在 UV/ ClO_2 联用工艺中对 TCS 降解的影响. 研究表明, UV/ ClO_2 工艺可以有效去除 TCS 且具有协同作用, 光强为 $6.5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 ClO_2 投加量为 $0.5 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 TCS 浓度为 $300 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 单独 UV 和 ClO_2 在 1 min 内对 TCS 的去除分别为 5.23% 和 84.93%, UV/ ClO_2 联用工艺 TCS 在 1 min 内去除可达到 99.13%. 实验范围内 (pH 6~9) 随着 pH 的增大 TCS 去除率从 99.4% 升到 99.63%; 增大 ClO_2 投加量可以提高 TCS 的去除, ClO_2 投加量从 $0.5 \sim 1.5 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 TCS 去除率由 98.1% 提高到 99.89%; TCS 初始浓度与去除率呈负相关, 初始浓度从 $100 \sim 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 TCS 去除率由 99.98% 下降到 94.39%; 低浓度的腐殖酸有利于 TCS 的去除, 高浓度的腐殖酸则相反. GC/MS 对 TCS 的 UV、 ClO_2 和 UV/ ClO_2 的降解产物分析表明, TCS 的主要降解产物包括 2,4-二氯苯酚 (2,4-DCP)、2,7-二氯代二苯并-对-二噁英 (2,7-DCDD) 等.

关键词: UV/ ClO_2 ; 三氯生; 去除; GC/MS; 降解产物

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0516-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.02.019

Removal of Triclosan with the Method of UV/ ClO_2 and Its Degradation Products

LI Yu-ying^{1,2}, HE Wen-long^{1,2}, LI Qing-song^{2*}, JIN Wei-wei^{2,3}, CHEN Guo-yuan², LI Guo-xin²

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529000, China; 2. Institute of Water Resources and Environment, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China; 3. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The UV/ ClO_2 process for triclosan (TCS) removal was studied. The influences of several factors such as the initial pH, dose of ClO_2 , initial concentration of TCS and humic acid (HA) on TCS degradation in the UV/ ClO_2 combined process were discussed. The results showed that the UV/ ClO_2 process could effectively remove TCS and had a synergistic effect. When the light intensity was $6.5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, the dose of ClO_2 was $0.5 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and the concentration of TCS was $300 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, when UV and ClO_2 were applied alone, the TCS removal rates within 1 min were only 5.23% and 84.93% respectively. The removal rate reached up to 99.13% after 1 min degradation using the UV/ ClO_2 combined process. In test conditions (pH 6-9), the removal rate increased from 99.4% to 99.63% with the increase of pH. Increasing dose of ClO_2 could promote TCS removal. When the dose of ClO_2 was $0.5 \sim 1.5 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the removal rate was increased from 98.1% to 99.89%. The initial concentration of TCS was negatively correlated with the removal rate. When the initial concentration increased from $100 \sim 500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the removal rate of TCS was decreased from 99.98% to 94.39%. Low concentration of humic acid was beneficial to the removal of TCS, and high concentration of it had the opposite effect. Degradation products of TCS were investigated by GC/MS. Degradation of TCS by the processes of UV, ClO_2 and UV/ ClO_2 also indicated that the main degradation products of the TCS were 2, 4-dichlorophenol (2,4-DCP), 2,7-dichlorodibenzo-*p*-dioxin (2,7-DCDD), etc.

Key words: UV/ ClO_2 ; TCS; removal; GC/MS; degradation product

三氯生 (triclosan, TCS) 是目前国际流行的广谱高效抗菌剂^[1,2]. 广泛应用于个人护理产品、日用消费类产品、医疗用品以及家居清洁用品等, 特别在各类口腔护理方面应用更为普遍^[3,4]. 近年来在地表水中检出三氯生的报道越来越多^[5,6]. 水中某些形态的 TCS 不易被分解, 而且其半衰期也比较长^[7,8]. 研究表明光解过程中 TCS 会生成苯醌、对苯二酚、2,7/2,8-DCDD 和致癌物二噁英的前体物 2,4-二氯苯酚等产物^[9-12]. 因此, 三氯生对水质的健康风险引起了人们的普遍关注^[13,14].

UV/ ClO_2 是一种新型的饮用水处理工艺, 但是 UV/ ClO_2 去除有机物鲜有报道^[15-17]. UV/ ClO_2 工艺利用 UV 光照产生的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)^[18,19] 与 ClO_2 共同去除水中有机物, 并且 ClO_2 可以减少副

收稿日期: 2014-07-16; 修订日期: 2014-10-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51378446, 51208468, 51309197); 福建省自然科学基金项目 (2013J01212); 厦门市科技局项目 (3502Z20131157, 3502Z20130039); 福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划项目 (JA14227)

作者简介: 李玉瑛 (1971~), 女, 博士, 主要研究方向为污水处理和污泥处理处置, E-mail: wyuchemlyy@126.com

* 通讯联系人, E-mail: leetsingsong@sina.com

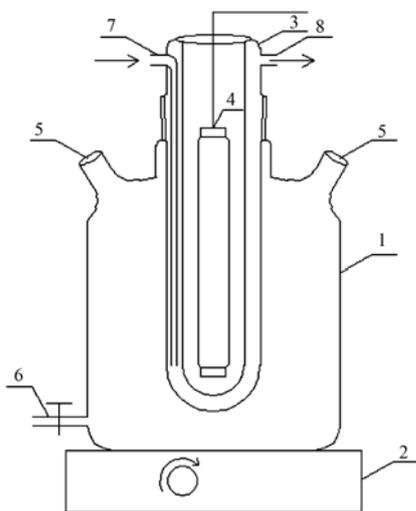
产物的生成^[20].

本文利用 UV/ ClO_2 工艺对饮用水中 TCS 的降解进行研究,考察了不同实验因素对其去除的影响,并对其降解产物进行鉴定分析,有助于为 UV/ ClO_2 工艺在实际水治理工程设计中的应用提供基础实验数据.

1 材料与方法

1.1 实验装置及方法

实验在多功能光化学反应器中进行,该反应器结构见图 1 所示. 反应器高 780 mm,直径 250 mm,有效容积 6 L. 反应器中紫外灯功率 20 W,主波长 254 nm. 紫外灯管外为全石英玻璃光源保护冷阱,外径 60 mm.



1. 反应容器; 2. 专用平板式磁力搅拌器; 3. 全石英玻璃光源保护冷阱; 4. 紫外灯管; 5. 进样口; 6. 取样口; 7. 冷却水进水口; 8. 冷却水出水口

图 1 多功能光化学反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of multifunctional photochemical reactor

实验在光化学反应器中进行,首先加入 2 L 不同浓度 TCS 溶液,然后开启循环冷却水,再启动磁力搅拌器,最后开启紫外灯,在加入 ClO_2 后开始计时,实验过程中依据设定时间段在取样口取 1 mL 样品,用适量 1% 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 使反应终止,然后进行测定.

降解产物鉴定中分别取 1 L 经过 UV、 ClO_2 和 UV/ ClO_2 降解 TCS 的溶液,经过 HC-C18 小柱富集、洗脱和萃取,用所得萃取物在 GC/MS 上分析其降解产物. 用紫外线强度计在离紫外灯 6 cm 处测紫外灯的光强.

1.2 化学试剂

三氯生 (99.0%, 德国 Dr), 稳定二氧化氯溶液

及其激活溶剂 (Dr), 五水合硫代硫酸钠、氢氧化钠、硫酸和腐殖酸均为分析纯,甲醇和乙腈是色谱纯,二氧化氯试剂 (Glycin 试剂和 DPD free Chlorine 试剂包,美国哈希), HC-C18 小柱 (Anpel).

1.3 实验仪器及条件

LC-20A 高效液相色谱仪 (日本岛津); 磁力搅拌器 (德国 IKA); pH 计 (Eutech); DR2800 分光光度计 (美国哈希公司); GC-MS (日本岛津); UV-2550 (日本岛津); Millipore 纯水仪 (美国 millipore 公司); 固液萃取装置 (美国 Suplco 公司), 紫外线强度计 (台湾泰纳).

液相色谱: 色谱柱为 Inertsil® ODS-SP 柱 (4.6 × 250 mm ID, 5 μm); 流动相采用乙腈: 水 = 70% : 30% 的溶液进行等度洗脱, 流速 0.8 mL·min⁻¹, 柱温 35°C, SPD-M20A 检测器 (波长范围 190 ~ 800 nm), 检测波长为 230nm, 进样量 10 μL.

气相色谱-质谱联用: 色谱柱为 RXI® -5ms (30 m, 0.32 mm ID, 0.25 μm df), 进样口温度 280°C, 进样方式为不分流, 程序升温: 初始温度为 60°C 保持 3 min, 以 5°C·min⁻¹ 的速度升温至 150°C, 恒温 5 min, 再以 10°C·min⁻¹ 的速度升温至 280°C, 恒温 3 min. 质谱为 EI 电离源, 载气为氦气 (1.90 mL·min⁻¹), 全扫描 (m/z 为 50 ~ 600) 检测, 离子源温度为 250°C.

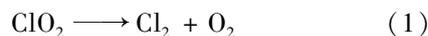
2 结果与讨论

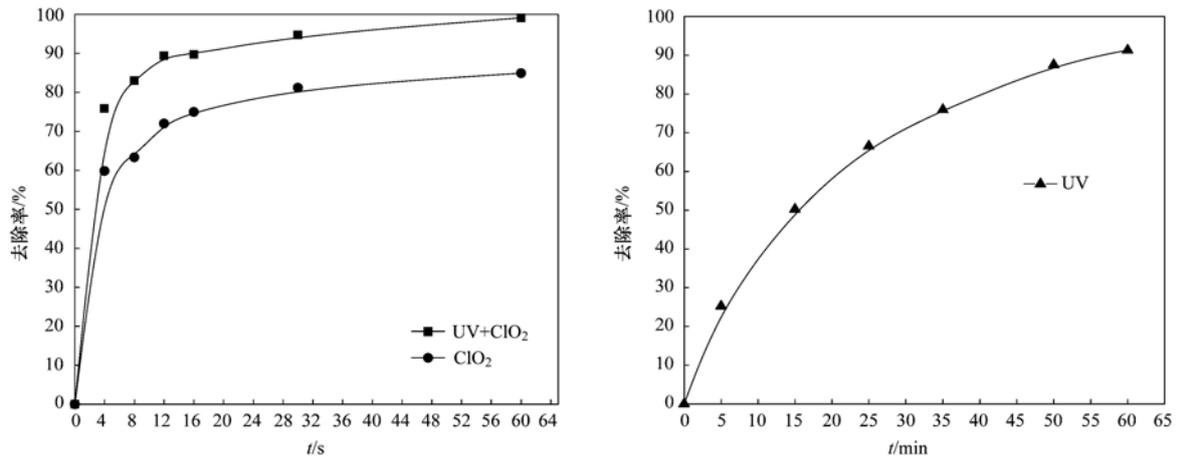
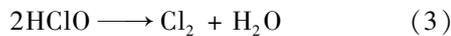
2.1 UV、 ClO_2 和 UV/ ClO_2 去除 TCS

在光强为 6.5 μW·cm⁻²、 ClO_2 浓度为 0.5 mg·L⁻¹、TCS 浓度为 300 μg·L⁻¹ 的条件下, 考察了 UV、 ClO_2 和 UV/ ClO_2 联用 3 种工艺对 TCS 的去除, 见图 2.

由图 2 可知, 单独 UV 无法对 TCS 快速去除, 1 min 只能达到 5.23%, 60 min 才能达到 91.33%; 单独 ClO_2 对 TCS 可以很好地去除, 1 min 就达到 84.93%; 而 UV/ ClO_2 对 TCS 的降解作用最好, 反应 1 min 就能达到 99.13%. 在 1 min 内 UV/ ClO_2 去除大于 UV 和 ClO_2 去除之和, UV/ ClO_2 工艺对 TCS 的去除具有协同作用.

UV 对 TCS 的去除主要是 UV 照射产生的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 参与反应. ClO_2 对 TCS 的去除主要是 ClO_2 的氧化去除. UV/ ClO_2 工艺中 ClO_2 在水中发生以下反应:



图2 UV、ClO₂和UV/ClO₂去除TCS效果的比较Fig. 2 Comparison of removal effect of TCS by UV, ClO₂ and UV/ClO₂

由式(1)、(2)和(3)可以看出,溶液中ClO₂可以生成活性氯Cl₂和HClO,活性氯Cl₂和HClO经UV辐照可以生成·OH^[21,22].因而,UV/ClO₂体系中不仅有UV辐照作用,还有ClO₂的直接氧化,此外还有ClO₂产生的活性氯经UV照射产生的·OH氧化作用,三者的共同作用增加了溶液中的·OH浓度,促进了TCS的去除,加快了反应的进行,所以UV/ClO₂工艺具有协同作用,可以更好地去除有机物.

2.2 pH对TCS去除的影响

在光强为6.5 μW·cm⁻²、ClO₂浓度为0.5 mg·L⁻¹、TCS浓度为400 μg·L⁻¹的条件下,用硫酸和氢氧化钠调节pH值,考察pH对TCS的去除的影响,结果见图3.

可以看出,溶液的初始pH对TCS的降解影响不大,在pH 6、7、8和9时,1 min去除率分别达

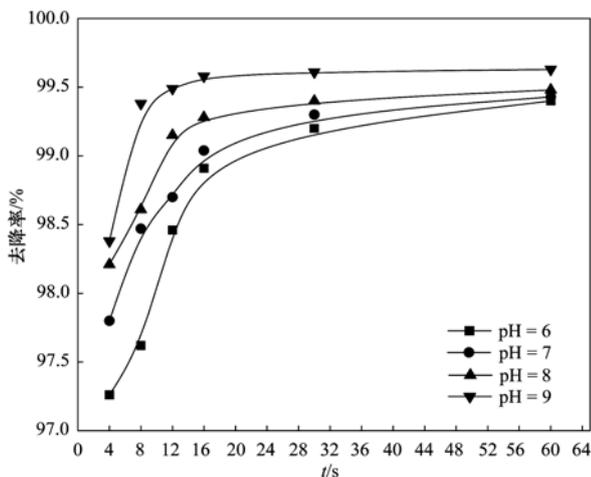


图3 初始pH对TCS去除效率的影响

Fig. 3 Effect of initial pH on the removal efficiency of TCS

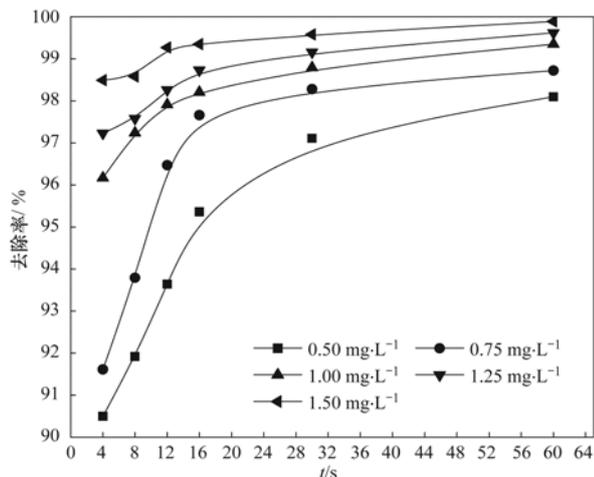
99.4%、99.43%、99.48%和99.63%.研究表明TCS在碱性环境下更容易降解.

原因一可能是当溶液是弱碱时TCS有一部分以分子形式存在(TCS的pK_a = 7.9)^[13],随着酸性的增强,以分子形式存在的TCS就越多,分子形式不易降解;而在碱性环境中,TCS是以负离子形式存在的^[12,23],更容易降解;原因二可能是在碱性条件下反应中的ClO₂易发生歧化反应或被·OH消耗,ClO₂不稳定,氧化性会有所降低,但在碱性条件下UV照射更容易产生·OH,而且氢氧根离子(OH⁻)是·OH的前驱体^[24],而在酸性条件下反应中的ClO₂与UV产生的·OH并不反应或反应很少,ClO₂比较稳定,可以表现出较强的氧化性,所以溶液由酸到碱对TCS的去除效率会由快逐渐变慢.

2.3 ClO₂对TCS去除的影响

在光强为6.5 μW·cm⁻²、TCS浓度为400 μg·L⁻¹的条件下,考察了ClO₂投加量对TCS去除的影响.结果见图4.

由图4可知,TCS的去除效率随着ClO₂投加量的增加而增大,ClO₂的投加量分别为0.50、0.75、1.00、1.25和1.50 mg·L⁻¹时,1 min后TCS的去除分别达到98.1%、98.72%、99.35%、99.62%和99.89%.这可能是因为,在UV照射下,随着ClO₂浓度的增加,生成更多促进·OH产生的物质,从而产生更多·OH促进TCS的去除;而提高ClO₂浓度能增强氧化性自由基浓度^[25];另一原因是随着反应的进行ClO₂及·OH逐渐消耗,导致反应液中ClO₂和·OH的浓度逐渐降低,使其氧化能力也逐渐降低;而且反应中TCS浓度一定,随着ClO₂浓度的增加,

图4 ClO_2 投加量对 TCS 去除效率的影响Fig. 4 Effect of ClO_2 dose on the removal efficiency of TCS

在很短时间内 TCS 被迅速反应。

2.4 TCS 初始浓度对 TCS 去除的影响

在光强为 $6.5 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$, ClO_2 浓度为 $0.5 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,考察 TCS 初始浓度对其去除的影响。结果见图 5。

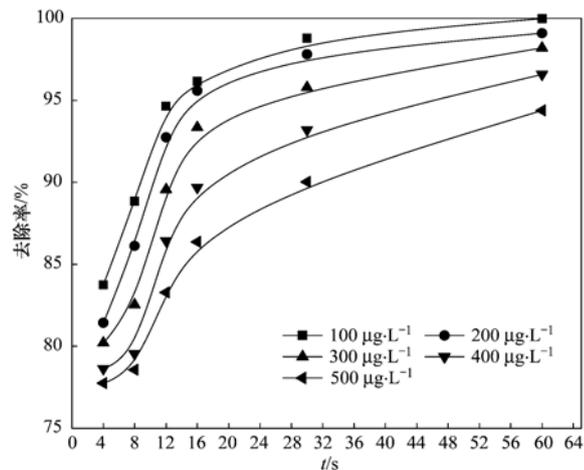


图5 不同 TCS 初始浓度对 TCS 的去除效率的影响

Fig. 5 Effect of different TCS initial concentration on the removal efficiency of TCS

由图 5 可知, TCS 初始浓度为 100 、 200 和 $300 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应 16 s 时 TCS 去除率达到 96.16% 、 95.59% 和 95.35% , 而 TCS 浓度达到 $400 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 则在反应 30 s 时才能达到相同的去除率, 较高浓度的 TCS 需要更长时间才能达到相同的去除率。这可能是因为溶液中 TCS 浓度高时, 反应生成的中间产物, 并且消耗掉一定量的 $\cdot\text{OH}$ 和 ClO_2 , 影响了 TCS 的去除。另一部分原因是 UV 照射时间及 ClO_2 投加量不变时, TCS 的初始浓度增加, 单位 TCS 所

受到的 ClO_2 及 $\cdot\text{OH}$ 的几率降低, 因此 TCS 的去除效率明显降低。

2.5 腐殖酸对 TCS 去除的影响

腐殖酸(HA)是广泛存在于水体的最重要的天然吸光物质之一, 光化学性质较为活泼, 吸收光子后会引发一系列的自由基反应, 产生活性氧自由基, 从而影响共存体系中有机污染物等物质的迁移转化规律。在光强为 $6.5 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 ClO_2 浓度为 $0.5 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、TCS 浓度为 $400 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 向标准溶液中投加腐殖酸, 测得其吸光度分别为 0.054 、 0.098 、 0.179 、 0.223 和 0.286 , 考察了腐殖酸对 TCS 去除效率的影响, 结果见图 6, 单独 ClO_2 和腐殖酸/ ClO_2 对 TCS 去除效率对比见图 7。

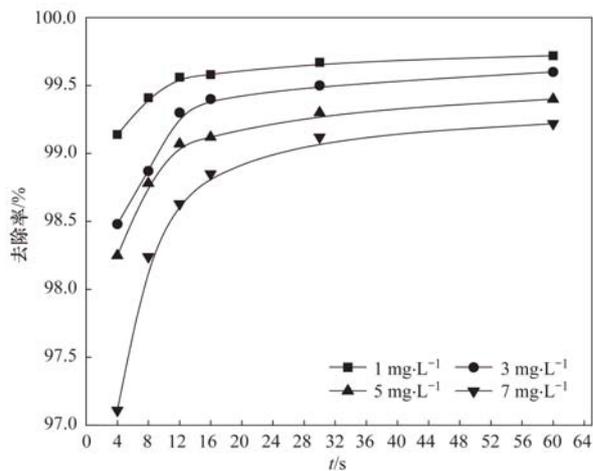
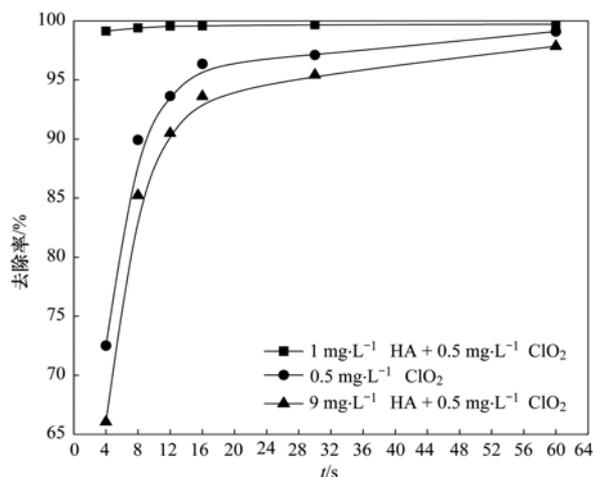


图6 腐殖酸对 TCS 的去除效率的影响

Fig. 6 Effect of humic acid on the removal efficiency of TCS

图7 单独 ClO_2 和腐殖酸/ ClO_2 对 TCS 去除效率的影响Fig. 7 Comparison of humic acid/ ClO_2 and ClO_2 on the removal efficiency of TCS

由图 6 可知,当腐殖酸在溶液中含量分别为 1、3、5 和 7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,1 min 去除率分别为 99.72%、99.6%、99.4% 和 99.22%。而且对于不同浓度的腐殖酸如 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时在 8 s 的去除率可达 99.41%,而在 3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到相同的去除率则分别需要 16 s 和 60 s。由图 7 可知低浓度的腐殖酸对 TCS 的去除有促进作用;高浓度的腐殖酸会和 TCS 产生竞争,从而影响 TCS 的去除效率。虽然紫外照射下腐殖酸可以增加 $\cdot\text{OH}$ 产生^[18],这将促进降

解反应的进行,但腐殖酸会增加水中的色度影响透光率,从而抑制反应的进行,并且抑制作用可能占主导地位,腐殖酸的本身降解也会消耗一部分 $\cdot\text{OH}$ 。

2.6 TCS 的降解产物

通过 GC/MS 对经过固液萃取的 UV、 ClO_2 和 UV/ ClO_2 这 3 种工艺降解 TCS 的溶液进行分析检测,鉴定识别 TCS 的降解产物。UV、 ClO_2 和 UV/ ClO_2 降解 TCS 所得 GC/MS 色谱图分别见图 8、图 9 和图 10。

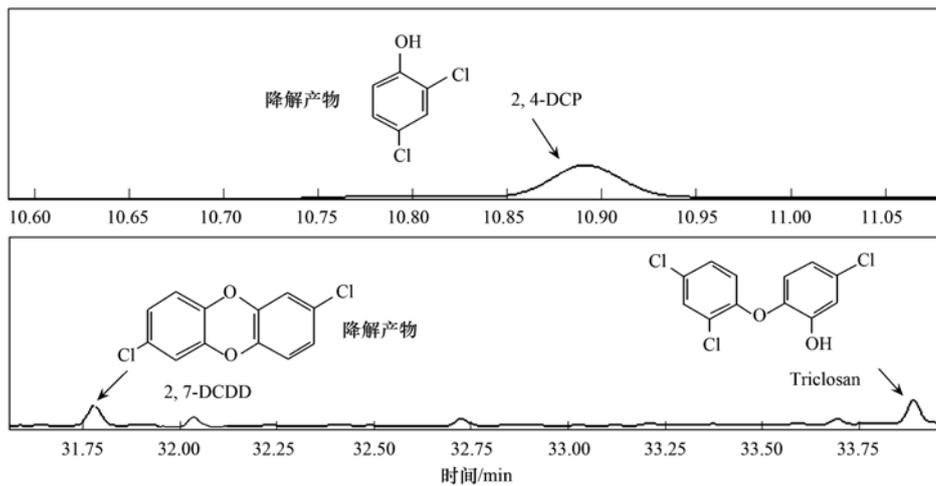


图 8 UV 照射 TCS 所得 GC/MS 色谱图

Fig. 8 GC/MS chromatograms obtained by UV irradiation of TCS

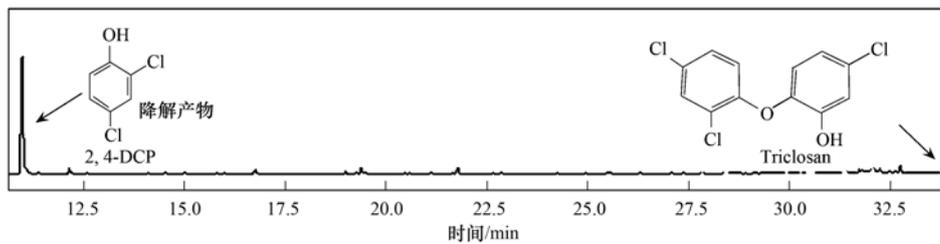


图 9 ClO_2 氧化 TCS 所得 GC/MS 色谱图

Fig. 9 GC/MS chromatogram obtained by oxidation of TCS with ClO_2

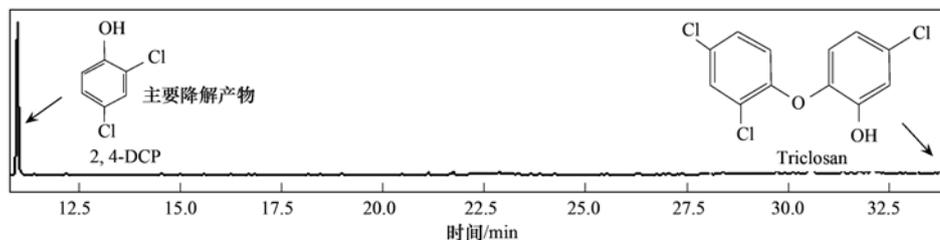


图 10 UV/ ClO_2 降解 TCS 所得 GC/MS 色谱图

Fig. 10 GC/MS chromatogram obtained by degradation of TCS with UV/ ClO_2

由图 8 可以看出,10.9 min 为 2,4-DCP 出峰时间,31.78 min 为 2,7-DCDD 出峰时间,33.89 min 为

TCS 出峰时间。由谱库分析可知,UV 降解 TCS 所得的降解产物为 2,4-DCP 和 2,7-DCDD。

由图 9 可知, 10.9 min 为 2,4-DCP 出峰时间, 33.89 min 为 TCS 出峰时间. 由谱库分析可知, 经 ClO_2 降解 TCS 所得的降解产物为 2,4-DCP, 并未检测出 2,7-DCDD.

由图 10 可知, 10.9 min 为 2,4-DCP 出峰时间, 33.89 min 为 TCS 出峰时间. 由谱库分析可知, 经过 UV/ ClO_2 去除 TCS 所得主要降解产物为 2,4-DCP, 并未检测出 2,7-DCDD, 可能原因是 ClO_2 是一种强氧化剂, 与 TCS 反应迅速, 在 UV/ ClO_2 降解 TCS 中占主导地位. UV/ ClO_2 去除 TCS 降低了单独 UV 降解 TCS 生成致癌物质 2,7-DCDD 的概率.

3 结论

(1) 研究了 UV、 ClO_2 、UV/ ClO_2 这 3 种工艺对 TCS 去除, 去除效果为 UV/ ClO_2 > ClO_2 > UV, 在 1min 内 UV/ ClO_2 对 TCS 去除可达 99.13%.

(2) 实验条件内 TCS 的去除随 pH 增大而提高; ClO_2 投加量的增加促进 TCS 的去除; TCS 的去除随着 TCS 初始浓度的增大而降低; 低浓度的腐殖酸有利于 TCS 的去除, 高浓度的腐殖酸则反之.

(3) 对 TCS 的降解产物进行分析, 其降解产物为 2,4-DCP 和 2,7-DCDD, 并且 UV/ ClO_2 去除 TCS 降低了单独 UV 降解 TCS 生成致癌物质 2,7-DCDD 的概率.

参考文献:

- [1] Butth J M, Ross M R, McNeill K, *et al.* Reprint of: Removal and formation of chlorinated triclosan derivatives in wastewater treatment plants using chlorine and UV disinfection [J]. *Chemosphere*, 2011, **85**(2): 284-289.
- [2] Chen Z F, Ying G G, Liu Y S, *et al.* Triclosan as a surrogate for household biocides: An investigation into biocides in aquatic environments of a highly urbanized region [J]. *Water Research*, 2014, **58**: 269-279.
- [3] Chen X J, Richard J, Liu Y L, *et al.* Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2012, **46**(7): 2247-2256.
- [4] Bedoux G, Roig B, Thomas O, *et al.* Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2012, **19**(4): 1044-1065.
- [5] Gautam P, Carsella J S, Kinney C A. Presence and transport of the antimicrobials triclocarban and triclosan in a wastewater-dominated stream and freshwater environment [J]. *Water Research*, 2014, **48**: 247-156.
- [6] Chen F, Ying G G, Ma Y B, *et al.* Field dissipation and risk assessment of typical personal care products TCC, TCS, AHTN and HHCB in biosolid-amended soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **470-471**: 1078-1086.
- [7] Rai S K, Ali S, Fernandes Milena B F, *et al.* Bioconcentration of triclosan and methyl-triclosan in marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*) under laboratory conditions and in metropolitan waters of Gulf St Vincent, South Australia [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, **74**(1): 66-72.
- [8] Veetil P G P, Nadaraja A V, Bhasi A, *et al.* Degradation of triclosan under aerobic, anoxic, and anaerobic conditions [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2012, **167**(6): 1603-1612.
- [9] Chen Z L, Cao G Q, Song Q J. Photo-polymerization of triclosan in aqueous solution induced by ultraviolet radiation [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2008, **8**(1): 33-37.
- [10] Yu J C, Kwong T Y, Luo Q, *et al.* Photocatalytic oxidation of triclosan [J]. *Chemosphere*, 2006, **65**(3): 390-399.
- [11] Latch D E, Packer J L, Arnold W A, *et al.* Photochemical conversion of triclosan to 2, 8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin in aqueous solution [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, **158**(1): 63-66.
- [12] Lores M, Llompart M, Sanchez-Prado L, *et al.* Confirmation of the formation of dichlorodibenzo-*p*-dioxin in the photodegradation of triclosan by photo-SPME [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, **381**(6): 1294-1298.
- [13] Gao Y P, Ji Y M, Li G Y, *et al.* Mechanism, kinetics and toxicity assessment of OH-initiated transformation of triclosan in aquatic environments [J]. *Water Research*, 2014, **49**: 360-370.
- [14] Wang X N, Liu Z T, Wang W H, *et al.* Assessment of toxic effects of triclosan on the terrestrial snail (*Achatina fulica*) [J]. *Chemosphere*, 2014, **108**: 225-230.
- [15] Rand J L, Hofmann R, Alam M Z B, *et al.* A field study evaluation for mitigating biofouling with chlorine dioxide or chlorine integrated with UV disinfection [J]. *Water Research*, 2007, **41**(9): 1939-1948.
- [16] 范少文. ClO_2 /UV 催化氧化酚醛废水的研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2012. 1-53.
- [17] Sichel C, Garcia C, Andre K. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants [J]. *Water Research*, 2011, **45**(19): 6371-6380.
- [18] Martínez-Zapata M, Aristizábal C, Peñuela G. Photodegradation of the endocrine-disrupting chemicals 4*n*-nonylphenol and triclosan by simulated solar UV irradiation in aqueous solutions with Fe(III) and in the absence/presence of humic acids [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013, **251**: 41-49.
- [19] Vallejo M, San Román M F, Ortiz I, *et al.* Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment [J]. *Chemosphere*, 2014, **118**: 44-56.
- [20] Yang X, Guo W H, Wontae L. Formation of disinfection byproducts upon chlorine dioxide preoxidation followed by chlorination or chloramination of natural organic matter [J].

- Chemosphere, 2013, **91**(11): 1477-1485.
- [21] Wang D, Bolton J R, Hofmann R. Medium pressure UV combined with chlorine advanced oxidation for trichloroethylene destruction in a model water[J]. Water Research, 2012, **46**(15): 4677-4686.
- [22] Chan P Y, El-Din M G, Bolton J R. A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process [J]. Water Research, 2012, **46**(17): 5672-5682.
- [23] Ren Y Z, Franke M, Anschuetz F, *et al.* Sonoelectrochemical degradation of triclosan in water[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, **21**(6): 2020-2025.
- [24] Zhao J H. Research on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of organic matter in drinking water and its influencing factors[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, **12**: 445-452.
- [25] 赵德明, 张谭, 张建庭, 等. 微波辅助二氧化氯氧化降解苯酚[J]. 化工学报, 2011, **62**(7): 2020-2025.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2014年9月26日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了2013年度中国科技论文统计结果.统计结果显示2013年度《环境科学》多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.

《环境科学》综合评价总分76.6,排名第一,总被引频次6941,影响因子1.266.

综合评价总分是根据中国科技期刊综合评价指标体系,计算多项科学计量指标(总被引频次、影响因子、他引率、基金论文比、引文率等),采用层次分析法确定重要指标的权重,分学科对每种期刊进行综合评定,计算出每个期刊的综合评价总分.这项指标屏蔽了各个学科之间总体指标背景值的差异,使科技期刊可以进行跨学科比较.根据发布的统计结果,2013年度《环境科学》综合评价总分76.6,在被统计的33种环境科学技术及资源科学技术类期刊中名列第一.

CONTENTS

Size Distribution Characteristics of Particulate Mercury on Haze and Non-haze Days	ZHU Qiong-yu, CHENG Jin-ping, WEI Yu-qing, <i>et al.</i> (373)
Impact of Atmospheric Pollutants Transport Pathways on Aerosol Optical Properties at Shangdianzi Background Station	PU Wei-wei, SHI Xue-feng, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (379)
Chemical Characteristics of 3-year Atmospheric Precipitation in Summer, Taiyuan	GUO Xiao-fang, CUI Yang, WANG Kai-yang, <i>et al.</i> (388)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Taiyuan	LIU Shan, PENG Lin, WEN Yan-ping, <i>et al.</i> (396)
Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Atmospheric Particulates in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China	LI Qiu-xu, HE Chang, MA Zhao-hui, <i>et al.</i> (402)
Particulate Matter Adsorption Capacity of 10 Evergreen Species in Beijing	WANG Bing, ZHANG Wei-kang, NIU Xiang, <i>et al.</i> (408)
Carbon Sources Metabolic Characteristics of Airborne Microbial Communities in Constructed Wetlands	SONG Zhi-wen, WANG Lin, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (415)
Spatial Distribution Characteristics of the Physical and Chemical Properties of Water in the Kunes River After the Supply of Snowmelt During Spring	LIU Xiang, GUO Ling-peng, ZHANG Fei-yun, <i>et al.</i> (421)
Composition Characteristics and Source Analysis of Major Ions in Four Small Lake-watersheds on the Tibetan Plateau, China	LI He, LI Jun, LIU Xiao-long, <i>et al.</i> (430)
Seasonal Stratification and Eutrophication Characteristics of a Deep Reservoir, Longtan Reservoir in Subtropical Area of China	ZHANG Lei, LI Qiu-hua, HUANG Guo-jia, <i>et al.</i> (438)
Phosphorus Fractions, Sorption Characteristics and Its Release in the Sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China	JIN Xiao-dan, WU Hao, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> (448)
Spatial-Temporal Distributions of Dissolved Inorganic Carbon and Its Affecting Factors in the Yellow River Estuary	GUO Xing-sen, LÜ Ying-chun, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (457)
Distributions of Phosphorus Fractions in Suspended Sediments and Surface Sediments of Tiaoxi Mainstreams and Cause Analysis	CHEN Hai-long, YUAN Xu-yin, WANG Huan, <i>et al.</i> (464)
Characteristics of Nitrogen Pollution and the Potential Mineralization in Surface Sediments of Dianchi Lake	MENG Ya-yuan, WANG Sheng-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (471)
Influence of Transient Storage on Solute Transport and the Parameter Sensitivity Analysis in a Suburban Drainage Ditch	LI Ru-zhong, QIAN Jing, DONG Yu-hong, <i>et al.</i> (481)
Sources, Pollution Statue and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Aibi Lake, Northwest China	ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwaili, JIANG Feng-qing (490)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments in Suburban Outfall of Industrial Oasis Region	ZANG Fei, WANG Sheng-li, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (497)
Assessment of Sources, Spatial Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in Soils in a Typical Industry-based City of Shandong Province, Eastern China	DAI Bin, LÜ Jian-shu, ZHAN Jin-cheng, <i>et al.</i> (507)
Removal of Triclosan with the Method of UV/ClO ₂ and Its Degradation Products	LI Yu-ying, HE Wen-long, LI Qing-song, <i>et al.</i> (516)
Mechanism of Groundwater As(V) Removal with Ferric Flocculation and Direct Filtration	KANG Ying, DUAN Jin-ming, JING Chuan-yong (523)
Preparation of Nano Zero-valent Iron/ <i>Sargassum horneri</i> Based Activated Carbon for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution	ZENG Gan-ming, WU Xiao, ZHENG Lin, <i>et al.</i> (530)
Adsorption of Cr(VI) on Magnetic Graphene from Aqueous Solution	LIU Wei, YANG Qi, LI Bo, <i>et al.</i> (537)
Adsorption of the TiO ₂ @Yeast Composite Microspheres for Adsorbing Fluorescent Whitening Agent-VBL in Fixed Bed	WU Fei, ZHANG Kai-qiang, BAI Bo, <i>et al.</i> (545)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of MnO ₂ /CFP Composite Electrode	LIU Fang-yuan, HU Cheng-zhi, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (552)
Preparation of Weak Light Driven TiO ₂ Multi Composite Photocatalysts via Adsorption Phase Synthesis	WANG Ting, ZHU Yi-chen, SUN Zhi-xuan, <i>et al.</i> (559)
Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A in Water by Fe Doped-TiO ₂ Nanotube Arrays Under Simulated Solar Light Irradiation	XIANG Guo-liang, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i> (568)
Oxidation of Cationic Red 3R in Water with H ₂ O ₂ Catalyzed by Mineral Loaded with Fe/Co	MA Nan, LIU Hua-bo, XIE Xin-yuan (576)
Characteristics of Acid Red 3R Wastewater Treatment by Ozone Microbubbles	ZHANG Jing, DU Ya-wei, LIU Xiao-jing, <i>et al.</i> (584)
Effects of Carbon Sources, Temperature and Electron Acceptors on Biological Phosphorus Removal	HAN Yun, XU Song, DONG Tao, <i>et al.</i> (590)
Startup, Stable Operation and Process Failure of EBPR System Under the Low Temperature and Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (597)
Effects of Dissolved Oxygen in the Oxidative Parts of A/O Reactor on Degradation of Organic Pollutants and Analysis of Microbial Community for Treating Petrochemical Wastewater	DING Peng-yuan, CHU Li-bing, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (604)
Isolation of Filamentous Fungi Capable of Enhancing Sludge Dewaterability and Study of Mechanisms Responsible for the Sludge Dewaterability Enhancement	ZHOU Yu-jun, FU Hao-yi, FAN Xian-feng, <i>et al.</i> (612)
Impacts of Alkaline Thermal Treatment on Characteristics of Sludge from Sewage Treatment Plant	YANG Shi-dong, CHEN Xia, LIU Cao, <i>et al.</i> (619)
Responses of Ecosystem Carbon Budget to Increasing Nitrogen Deposition in Differently Degraded <i>Leymus chinensis</i> Steppes in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (625)
Impacts of Elevated Ozone Concentration on N ₂ O Emission from Arid Farmland	WU Yang-zhou, HU Zheng-hua, LI Cen-zi, <i>et al.</i> (636)
Multi-Year Measurement of Soil Respiration Components in a Subtropical Secondary Forest	LIU Yi-fan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (644)
Spatial Variability of Soil Nitrogen and Related Affecting Factors at a County Scale in Hilly Area of Mid-Sichuan Basin	LUO You-lin, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (652)
Effects of Land Use Change on Soil Active Organic Carbon in Deep Soils in Hilly Loess Plateau Region of Northwest China	ZHANG Shuai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (661)
Carbon Source Metabolic Diversity of Soil Microbial Community Under Different Climate Types in the Area Affected by Wenchuan Earthquake	ZHANG Guang-shuai, LIN Yong-ming, MA Rui-feng, <i>et al.</i> (669)
Optimization of Electrode Configuration in Soil Electrokinetic Remediation	LIU Fang, FU Rong-bing, XU Zhen (678)
Distribution and Health Risk of HCHs and DDTs in a Contaminated Site with Excavation	ZHANG Shi-lei, XUE Nan-dong, YANG Bing, <i>et al.</i> (686)
Transformation and Mobility of Arsenic in the Rhizosphere and Non-Rhizosphere Soils at Different Growth Stages of Rice	YANG Wen-tao, WANG Ying-jie, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (694)
Extraction of Plant Root Apoplast Solution; A Case Study with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	ZHU Man-dang, DU Jiang-xue, YUE Le, <i>et al.</i> (700)
Mechanism of Manganese Binding to Leaf Cell Wall of <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LIU Cui-ying, LI Ping, <i>et al.</i> (706)
Degradation Characteristics of Naphthalene with a <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain Isolated from Soil Contaminated by Diesel	LIU Wen-chao, WU Bin-bin, LI Xiao-sen, <i>et al.</i> (712)
Toxic Effects of CdSe/ZnS QDs to Zebrafish Embryos	CHEN Mu-fei, HUANG Cheng-zhi, PU De-yong, <i>et al.</i> (719)
Physiological Response of <i>Neocaridina denticulata</i> to the Toxicity of Cu ²⁺ and Chlorpyrifos	LI Dian-bao, ZHANG Wei, WANG Li-qing, <i>et al.</i> (727)
Determination of Anilines in Environmental Water Samples by Simultaneous Derivatization and Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction Combined with Gas Chromatography-Flame Ionization Detectors	TIAN Li-xun, DAI Zhi-xi, WANG Guo-dong, <i>et al.</i> (736)
Adsorption of Calcium Ion from Aqueous Solution Using Na ⁺ -Conditioned Clinoptilolite for Hot-Water Softening	ZHANG Shuo, WANG Dong, CHEN Yuan-chao, <i>et al.</i> (744)
Construction and Application of Economy-Pollution-Environment Three-Dimensional Evaluation Model for District	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning (751)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年2月15日 第36卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 2 Feb. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行