

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(H₂O₂)氧化、AC催化H₂O₂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H₂O₂分解VBL的机制.结果表明,经硝酸铁[Fe(NO₃)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H₂O₂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H₂O₂氧化能促进H₂O₂形成羟基自由基(\cdot OH)和原子氧参与反应.AC催化H₂O₂分解及释放气体分析表明,AC能催化H₂O₂形成氧气并放热,且ACM明显快于AC.结合催化H₂O₂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.hjkk.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 (H₂O₂) 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(NO₃)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 H₂O₂ decomposition and released gases detection involved in the process showed that activated carbon enhanced the decomposition of H₂O₂ which released oxygen and heat. More O₂ was produced and higher temperature of the reactor was achieved , which indicated that H₂O₂ 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 O₂ 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.

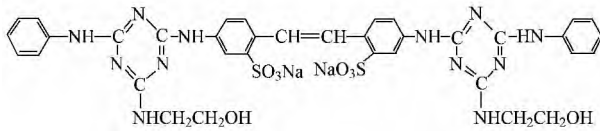


图 1 荧光增白剂 VBL 的分子结构式

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 ($\cdot OH$), 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 $\rho(H_2O_2)$ 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 $\rho(H_2O_2)$ 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 $\rho(H_2O_2)$ 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°C 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°C 下干燥 3 ~ 4 h, 再将其放入马弗炉中, 在 400°C 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	0.2059	0.1539	0.3598	-0.0520
ACM	0.1667	0.2211	0.3878	0.0544

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 5 min 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.

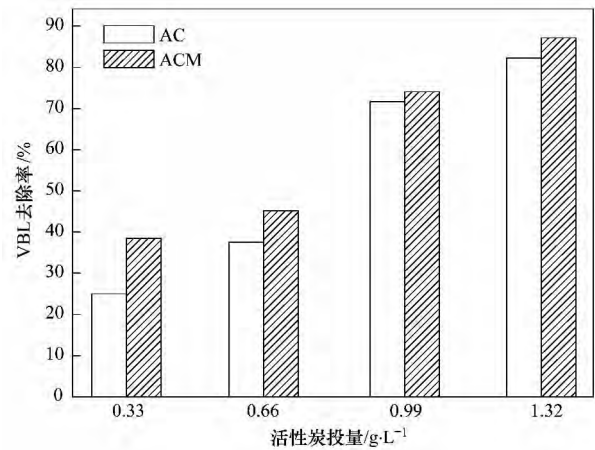


图 2 AC 及 ACM 60 min 对 VBL 吸附去除率

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

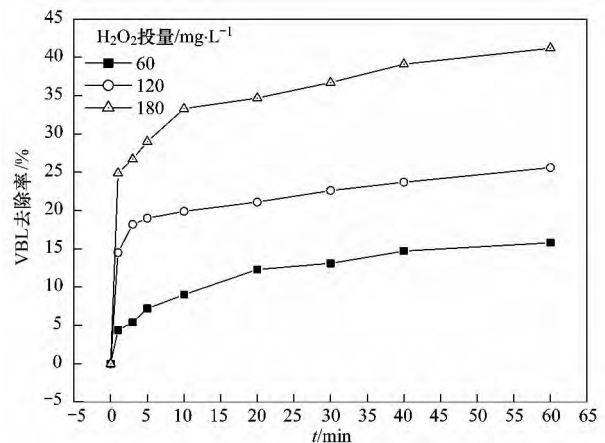
图 3 不同浓度 H_2O_2 对 VBL 的氧化效果

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 mg·L⁻¹ 60 min时浓度分别为3.6、0.95、0.45 mg·L⁻¹. 对比去除率在反应时间内,AC(0.66 g·L⁻¹)和H₂O₂(180 mg·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+H₂O₂);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 g·L⁻¹,去除率37.8%)单独吸附和H₂O₂(180 mg·L⁻¹,去除率41.2%)单独氧化作用之和(79%).

对比图2、5、6,ACM的吸附效率高于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 g·L⁻¹,H₂O₂为180 mg·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 g·L⁻¹,H₂O₂由60 mg·L⁻¹增加至180 mg·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(-0.052 0 mmol·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(0.054 4 mmol·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

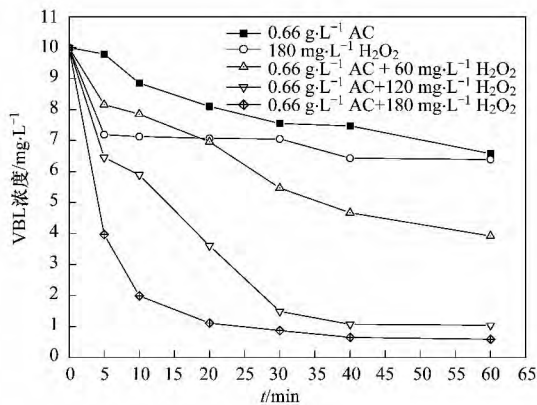


图4 AC催化H₂O₂对VBL的去除效果

Fig. 4 VBL removal by activated carbon catalytic oxidation

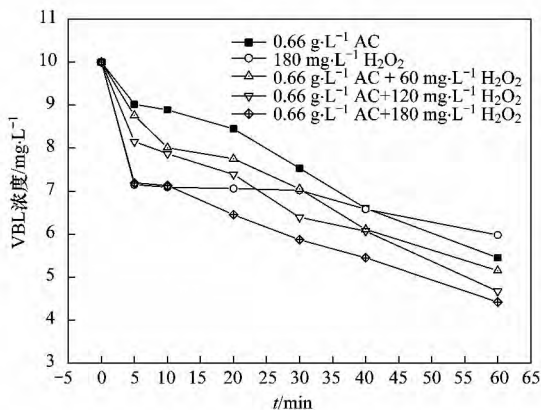
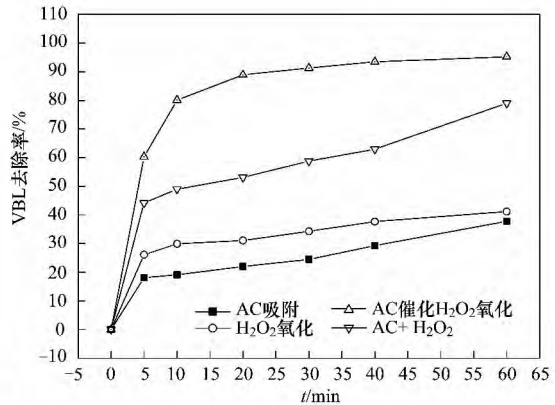
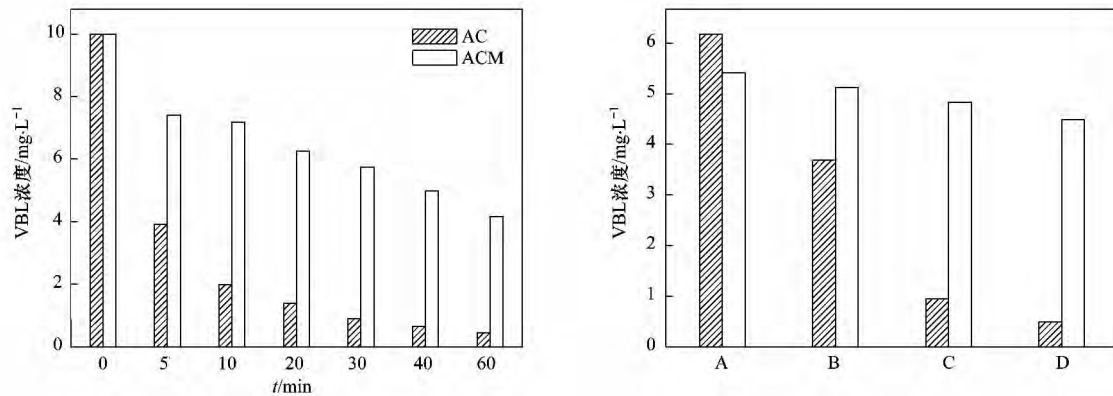


图5 ACM催化H₂O₂对VBL的去除效果

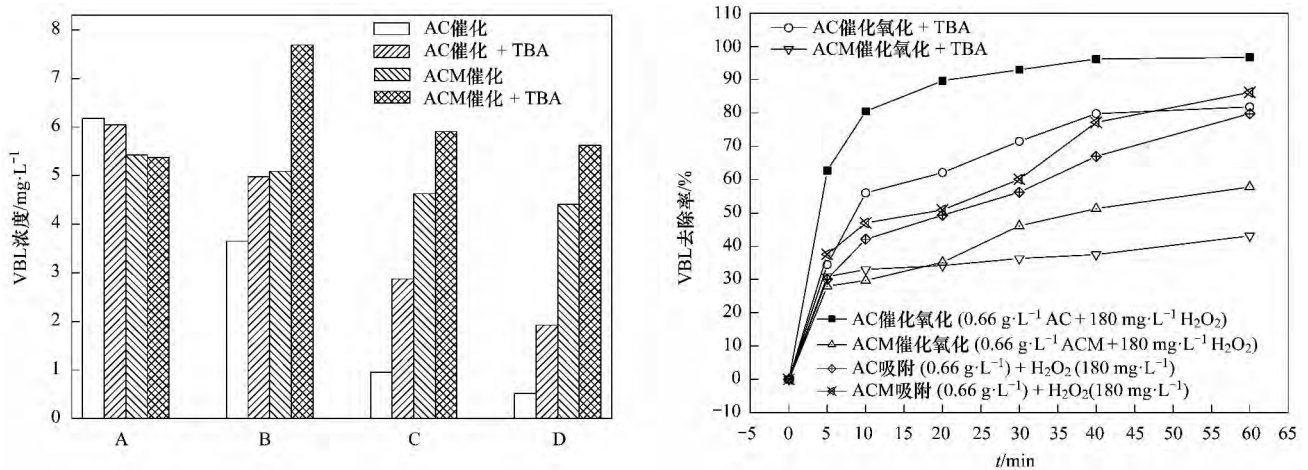
Fig. 5 VBL removal by modified activated carbon catalytic oxidation



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.

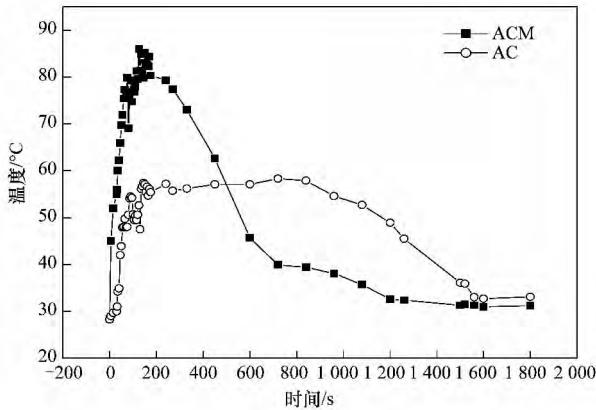


图 8 AC 对 H_2O_2 的催化分解反应

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.

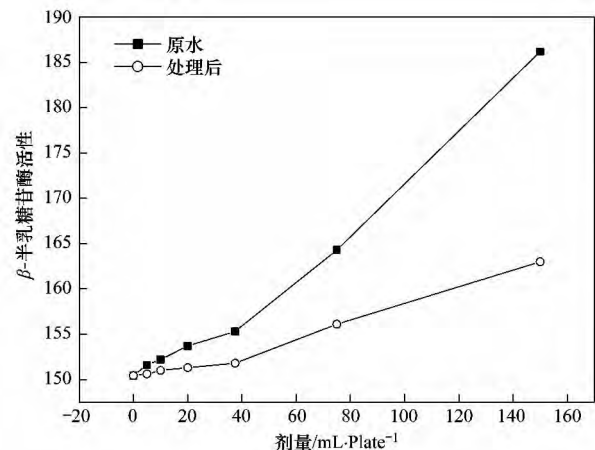


图 9 处理后水样的毒性响应值

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] Sankaramakrishnan 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] 范廷臻, 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 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: hjkx@rcees.ac.cn; 网址: www.hjkx.ac.cn