

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, 朱芳 (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)
丛枝菌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)	

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

(浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058)

摘要: 采用连续流配气系统, 利用氮掺杂 TiO_2 , 在 UV (4 W, 254 nm) 光照下光催化降解 (PCO) 室内甲苯和苯甲醛污染物, 运用质子转移反应质谱仪实时检测气相中间产物, 应用健康风险评估模型分析甲苯、苯甲醛光催化降解过程的健康效应。结果表明, 甲苯和苯甲醛转化率和矿化率较高, 但如乙醛和甲醛等低级醛类 (VAs) 中间产物形成潜在的健康风险, 常规的转化率和矿化率指标不能全面表征苯系物的光催化过程的健康风险。乙醛极易在气相积累, 是影响健康风险变化的关键; 甲醛的摩尔分数稳定在较低水平, 但其影响不可忽视。甲苯和苯甲醛降解过程的健康风险指数增大因子 (η) 随 VAs 积累而增大, 最大值分别为 8 499.68 和 21.43, VAs 的贡献率为 99.3% 和 98.3%; 光催化降解稳定后 η 分别为 236.09 和 2.30, VAs 的贡献率为 97.9% 和 97.8%; η 平均值 (30 min) 分别为 932.86 和 8.52, VAs 的贡献率为 98.5% 和 98.0%。由此提出了以低级醛类健康风险指数增大因子贡献值 (η_{VAs}) 表征苯系物光催化安全降解过程的特征评价指标。

关键词: 中间产物; 乙醛; 甲醛; 健康风险; 氮掺杂 TiO_2

中图分类号: X503.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)05-1871-06

Health Effect of Volatile Aldehyde Compounds in Photocatalytic Oxidation of Aromatics Compounds

ZHAO Wei-rong, LIAO Qiu-wen, YANG Ya-nan, DAI Jiu-song

(College of Environmental & Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Photocatalytic oxidation (PCO) of toluene and benzaldehyde in indoor air by N doped TiO_2 (N- TiO_2) was conducted under UV irradiation of 254 nm. The intermediates were identified and monitored on real-time by proton transfer reaction-mass spectrometry. The health risks of PCO of toluene and benzaldehyde were assessed based on health risk influence index (η). Results indicated that both the conversion rate and mineralization rate of toluene and benzaldehyde were relatively high, however, the volatile aldehyde compounds (VAs), including acetaldehyde and formaldehyde generated from ring-opening, significantly influenced the health risks of PCO of toluene and benzaldehyde. Acetaldehyde played a crucial role on health risks, which was inclined to desorb from the surface of catalysts, accumulate in gas-phase, and increase the health risks of PCO of the aromatic compounds. The concentration of formaldehyde kept stable at a relatively low level, however its impact cannot be neglected. In the PCO process of toluene and benzaldehyde, η reached the maximum values of 8 499.68 and 21.43, with the η_{VAs} , contribution of VAs to the health risk influence index of outlet, reaching 99.3% and 98.3%, respectively. The average values of η in the PCO process of 30 min were 932.86 and 8.52, and for which η_{VAs} reached 98.5% and 98.0%, respectively. When PCO of toluene and benzaldehyde reached steady state, η were 236.09 and 2.30, and η_{VAs} reached 97.9% and 97.8%, respectively. Hence, η_{VAs} can be taken as a characteristic parameter in assessment of health risks of PCO of aromatic compounds.

Key words: intermediate; acetaldehyde; formaldehyde; health risk; N doped TiO_2

苯系物是一类重要的挥发性有机化合物 (VOCs), 是主要的室内空气污染物之一^[1], 已被世界卫生组织确定为强致癌物质。TiO₂ 光催化氧化 VOCs 是室内空气催化净化的研究热点之一^[2~7]。非金属元素 N 掺杂是实现 TiO₂ 光敏化的有效途径^[4,8,9], 氮掺杂 TiO₂ (N-TiO₂) 可提高 TiO₂ 对 VOCs 的光催化转化和矿化效率^[10], 但由于光催化氧化反应不能直接完全矿化 VOCs 为无害的 CO₂ 和 H₂O, 其分步降解产生的有毒有害中间产物^[3,11] 对人体健康有风险^[12~14]。甲苯先氧化生成如苯甲醛、苯甲酸等侧链氧化产物, 再氧化分解生成丙烯醛、乙醛、丙酮、甲醛、甲酸等开环产物^[2,3,14,15]。苯甲

醛、丙烯醛、乙醛、甲醛等醛类毒性较高^[16], 其中如乙醛和甲醛等低级醛类 (VAs) 极易在气相中积累^[13], 是光催化降解过程中引发健康风险的主要中间产物。目前未见以甲醛、乙醛等低级醛类作为特征指标评价气相苯系物催化氧化健康风险的报道。甲醛、乙醛等低级醛类能够通过气相色谱同时检测^[17], 以低级醛作为健康风险评价指标具有较

收稿日期: 2012-08-26; 修订日期: 2012-11-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51178412); 浙江省自然科学基金项目 (Y5090149); 浙江省教育厅科研项目 (Z201122663)

作者简介: 赵伟荣 (1972~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境催化技术和高级氧化技术, E-mail: weirong@mail.hz.zj.cn

好的可操作性. 为此, 本研究以甲苯和苯甲醛为模型污染物, 利用 PTR-MS 实时检测中间产物, 分析低级醛类在光催化降解 VOCs 中的健康效应, 提出用低级醛健康风险增大因子贡献值来表征甲苯、苯甲醛等苯系物光催化降解健康风险的特征评价指标, 以简化室内空气光催化净化 VOCs 的健康风险评估. 本研究对室内空气 VOCs 光催化净化性能评价和健康风险评估研究及应用具有重要的参考价值.

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

甲苯、苯甲醛(国药集团化学试剂有限公司)为分析纯, P25 TiO₂ 购自 Degussa 公司, N-TiO₂ 采用文献[18]中的方法制备.

1.2 甲苯和苯甲醛连续流降解实验

催化剂置于自制聚四氟乙烯光催化反应器中, 用标准干空气通过 3 个气路连续配气, 其中流经甲苯/苯甲醛气源和水蒸气气源的混合气体流量分别 30 mL·min⁻¹ 和 60 mL·min⁻¹, 标准干空气流量 60 mL·min⁻¹, 混合后气体相对湿度为 45%, 停留时间约 40 s. 在温度(25 ± 1)℃ 稳定 30 min 达到吸附脱附平衡后, 在光源 UV (4 W, 254 nm) 下进行光催化降解实验, 甲苯初始摩尔分数 610 × 10⁻⁹, 苯甲醛初始摩尔分数 1 100 × 10⁻⁹. 采用 Ionicon Analytik 质子转移反应质谱仪 (PTR-MS, Austria) 实时检测气相甲苯及其中间产物^[2,14], 对甲醛的检测精度为 ± 5%^[19], 甲苯经稀释动态标准气体校正的检测精度为 ± 15%^[20,21], 其它 VOCs 经校正的检测精度 ± 30%^[21].

1.3 健康风险评估方法

基于已有的健康风险评估模型^[13], 定义如式 (1) 的中间产物 *i* 健康风险指数增大因子贡献值 (η_i).

$$\eta_i = \text{HRI}_{i,\text{outlet}} / \sum \text{HRI}_{i,\text{inlet}} \\ = (c_i / \text{REL}_i)_{\text{outlet}} / \sum (c_i / \text{REL}_i)_{\text{inlet}} \quad (1)$$

式中, c_i 为污染物 *i* 的摩尔分数. 污染物、中间产物的参考暴露浓度限值 (REL) 见表 1.

2 结果与讨论

2.1 中间产物分布

图 1 显示了光催化降解甲苯和苯甲醛过程中间产物摩尔分数的变化. 甲苯和苯甲醛降解产生了 9

表 1 中间产物分类及其 REL 值

类型	VOCs	M_r	中间产物		REL ¹⁾ × 10 ⁻⁹
			甲苯	苯甲醛	
苯系物	甲苯	92	—	—	100 000
	苯甲醛	106	✓	—	95 ²⁾
醛类	甲醛	30	✓	✓	16
	乙醛	44	✓	✓	5 ²⁾
	丙烯醛	56	✓	✓	100
烯烃	丙烯	42	✓	✓	100 ²⁾
	1,3-丁二烯	54	✓	✓	1 000 ²⁾
醇	甲醇	32	✓	✓	200 000
酮	丙酮	58	✓	✓	250 000
有机酸	甲酸	46	✓	✓	5 000
	乙酸	60	✓	✓	10 000

1) REL 值根据 IRIS、NOISH 等毒理学数据库确定; 2) IRIS、NOISH 等毒理学数据库未确定的, 参考暴露浓度限值或参考允许接触限值 (PEL) (<http://www.osha.gov>), 或者经口服参考剂量 (RfD) 或参考浓度 (RfC) (<http://www.epa.gov/iris>); RfD 和 RfC 以 ppm、mg·m⁻³ 为单位的换算为摩尔分数 10⁻⁹, 以 mg·(kg·d)⁻¹ 为单位的根据如下公式换算:

$$\text{REL}(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{\text{RfD}[\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}] \times 70 (\text{kg})}{15.2 (\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1})}$$

种气相开环产物, 其相对分子质量 (M_r) 为 30、32、42、44、46、54、56、58 和 60, 分别认定为甲醛、甲醇、丙烯、乙醛、丙烯醛、甲酸、1,3-丁二烯、丙酮和乙酸.

研究表明^[22~24], 苯甲醛 ($M_r = 106$) 是甲苯的首要产物. 图 1(a) 显示, 甲苯气相产物中苯甲醛的摩尔分数较低. 苯系物在催化剂表面发生侧链氧化反应, 首要产物苯甲醛、苯甲酸等强烈吸附在催化剂表面^[23,25,26]. 苯甲酸的反应活性较低, 易占据催化剂表面活性位, 导致催化剂失活, 而苯甲醛反应活性较甲苯高, 可快速降解为较不活跃的中间产物^[23], 只有少量苯甲醛脱附进入气相^[27].

比较而言, 苯甲醛[图 1(b)]降解生成的气相中间产物的摩尔分数较高. 甲苯降解产物中乙醛最高摩尔分数 253.07 × 10⁻⁹, 甲醛、丙酮等其它中间产物的摩尔分数均小于 60.00 × 10⁻⁹, 其中苯甲醛最高的摩尔分数仅 11.06 × 10⁻⁹; 而苯甲醛降解速率较甲苯快, 中间产物生成更为迅速, 更易在气相中积累, 乙醛最高摩尔分数达 1 197.33 × 10⁻⁹, 丙酮达 717.70 × 10⁻⁹, 丙烯、丙烯醛、甲醛、甲醇等最高摩尔分数均在 50.00 × 10⁻⁹ 以上.

由表 1 可知, 气相中间产物可以分为醛、烯烃、酮、醇和酸等 5 类, 其中醛类毒性较大, 是影响健康风险的主要中间产物, 包括侧链氧化产物苯甲醛

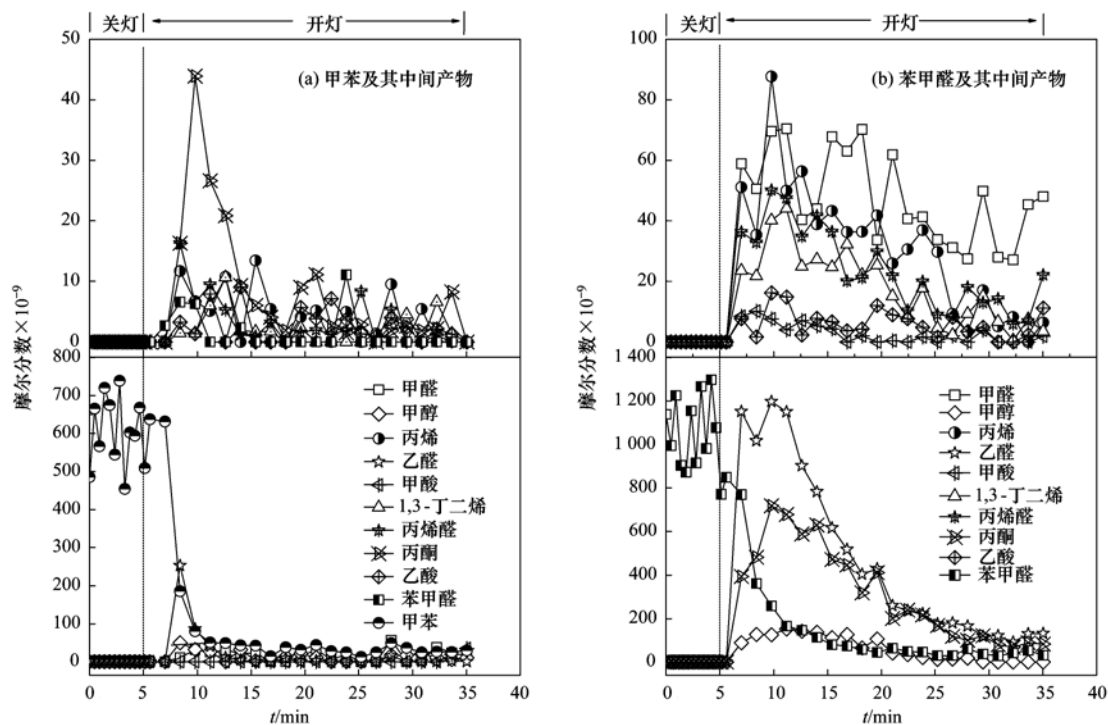


图 1 污染物及其中间产物摩尔分数随时间变化

Fig. 1 Evolution of pollutants and intermediates in PCO of toluene and benzaldehyde

以及开环产物丙烯醛、乙醛、甲醛等，根据浓度暴露限值，其毒性大小依次为乙醛 > 甲醛 > 苯甲醛 > 丙烯醛。Destailats 等^[16]报道，在短停留时间连续流反应中，VOCs 和催化剂表面之间发生多次吸附脱附过程，难挥发有机物与催化剂接触时间较长，降解速率较高；反之，乙醛、甲醛、丙酮等易挥发 VOCs 较稳定，易积累。如图 2 所示，甲苯的光催化降解过程中是分步进行的^[3]，侧链氧化生成的苯甲

醛^[25]，大部分强烈吸附在催化剂表面，进一步开环降解产生的乙醛和丙酮易于从催化剂表面脱附^[28]，在气相积累，而副产物丙烯醛、乙酸等强烈吸附在催化剂表面^[3,28]。乙酸进一步降解产生甲醛、甲醇、甲酸等。因此，虽然苯甲醛是甲苯降解的首要中间产物，且毒性较高，但并不是影响甲苯光催化开环降解过程健康风险的关键。开环降解产生的乙醛、甲醛等挥发性醛类对甲苯光催化降解过程的健康风险形成重要影响，尤其乙醛参考暴露浓度限值最小，极易在气相中积累，是甲苯光催化开环降解过程健康风险的决定性因素。

2.2 污染物转化和矿化效果

图 3 为甲苯、苯甲醛的转化率 (d) 和矿化率 (m) 随时间变化曲线，图中 d 和 m 按式 (2) 和 (3) 计算：

$$d = \frac{c_0 - c_r}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$m = \frac{c_0 - c_t - c_r}{c_0 - c_r} \times 100\% \quad (3)$$

其中， c_0 为污染物初始摩尔分数 (VOCs 的量以其中碳元素的物质的量计算)， c_t 和 c_r 分别为光照 t min 污染物的摩尔分数和中间产物的摩尔分数。

图 3 显示，甲苯和苯甲醛等苯系物降解最终达到较高的转化率和矿化率。UV 光照 25.0 min 转化

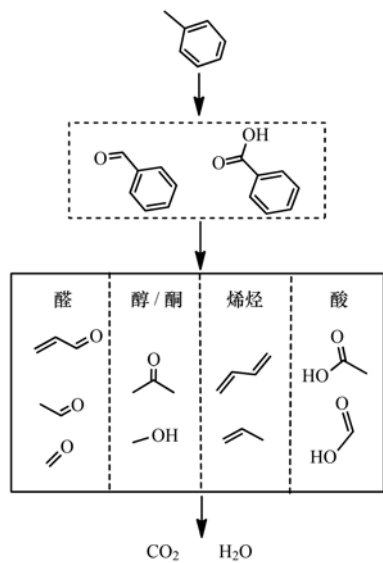


图 2 甲苯开环降解路径

Fig. 2 Pathway of the PCO of toluene

率趋于稳定, 在 UV 光照 25.0 ~ 30.0 min 之间甲苯和苯甲醛平均转化率分别为 95.6% 和 96.5%, 平均矿化率分别为 92.9% 和 92.0%。图 3(a) 显示, 甲苯在 UV 光照后延迟 1.4 min 左右发生转化, 而苯甲醛在光照后开始迅速降解; UV 光照 2.5 min 后, 甲苯的转化率高于苯甲醛。比较而言, 污染物的矿化明显滞后, 图 3(b) 显示, UV 光照后延迟 1.4 min 左右发生矿化, 在较短光照时间内矿化率较低, 光照 8.1 min 甲苯矿化率小于 90.0%, 苯甲醛矿化率达到 90.0% 则需要光照 25.0 min 以上。中间产物不能迅速降解为 CO_2 和 H_2O , 其中如乙醛、甲醛等低级醛类在气相中积累, 形成健康风险。因此, 仅仅从污染物转化率和矿化率的角度来评价光催化安全降解过程是不够全面的。

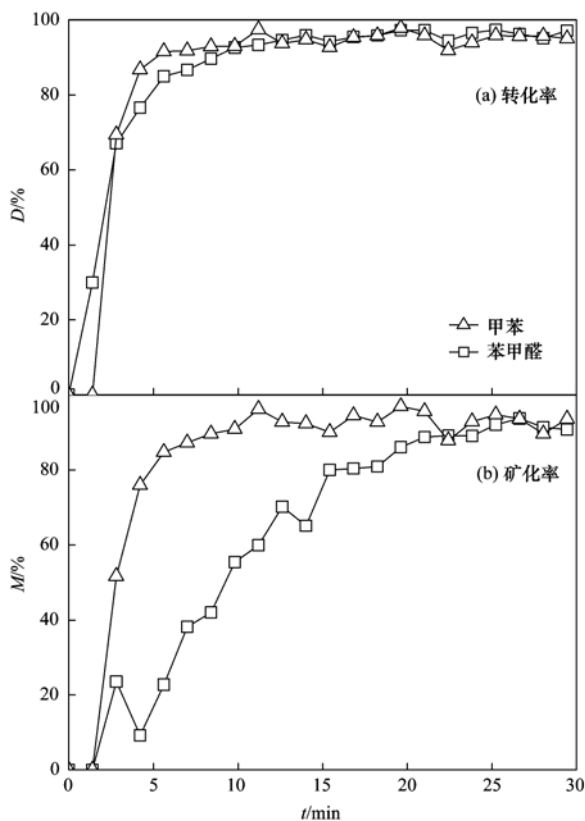


图 3 甲苯和苯甲醛降解效果随时间变化

Fig. 3 Degradation of toluene and benzaldehyde in PCO

2.3 低级醛健康风险分析

图 4 显示甲苯、苯甲醛在 30.0 min 内的光催化降解中间产物平均分布 (VOCs 的量 W_i 以中间产物 i 中碳元素的物质的量计算) 及其健康风险增大因子 η_i 贡献率。甲苯、苯甲醛光催化降解 30.0 min 过程中 η 的平均值分别为 932.86 和 8.52。由图 4 可知, 乙醛是决定光催化降解过程健康风险的关键, 甲醛对健康风险的影响也不容忽视, 低级醛在

甲苯和苯甲醛光催化降解混合气体中的含量分别为 7.9% 和 31.3%, 相应的 η_{VAs} 分别为 919.00 和 8.34, 其贡献率为 98.5% 和 98.0%。

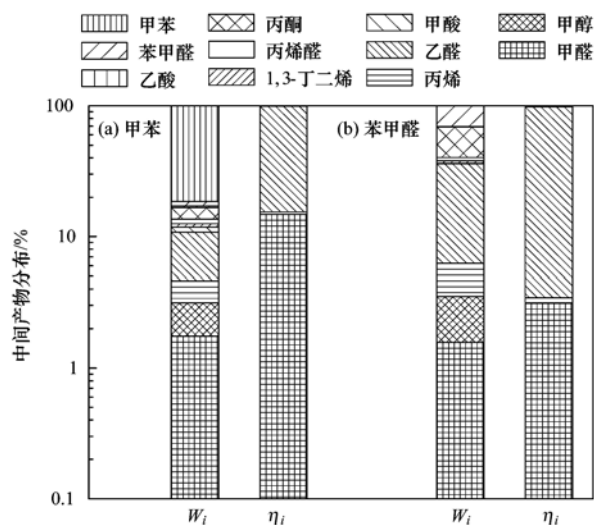


图 4 降解 30 min 内中间产物与 η_i 分布

Fig. 4 Distribution of intermediates and η_i within 30 mins

图 5 显示甲苯、苯甲醛降解中间产物低级醛类摩尔分数、 η_{VAs} 和 η 随时间的变化。甲醛摩尔分数较稳定, 没有明显的波动和变化趋势, 甲苯降解过程中, 甲醛摩尔分数范围约为 4.00×10^{-9} ~ 57.00×10^{-9} , 平均摩尔分数 16.38×10^{-9} ; 苯甲醛降解过程中, 甲醛摩尔分数范围约 27.00×10^{-9} ~ 70.00×10^{-9} , 平均摩尔分数 45.89×10^{-9} 。乙醛摩尔分数随光照时间呈先急剧上升, 再逐渐下降直至稳定的变化趋势。甲苯降解中 [图 5(a)], 光照甲苯后乙醛难以立即生成, 乙醛未在气相中检出, 光照 0 ~ 1.4 min 内 η 为 5.00 ~ 73.00, η 主要由于甲苯侧链氧化产生苯甲醛及其开环产物丙烯醛、1,3-丁二烯等气相产物构成。只有到 1.4 min 后乙醛才开始积累, η 急剧上升。光照 2.8 min 左右乙醛摩尔分数和 η 均达到最大值, 分别为 253.07×10^{-9} 和 8499.68, 其中 η_{VAs} 为 8441.55, 对 η 贡献率为 99.3%。苯甲醛 [图 5(b)] 降解中, 乙醛在光照开始后迅速积累, 光照 1.4 min 乙醛摩尔分数达 1151.70×10^{-9} , η 为 21.00; 光照 4.2 min 达到最大值, 乙醛摩尔分数 1197.33×10^{-9} , η 为 21.43, 其中 η_{VAs} 为 21.07, 对 η 贡献率为 98.3%。

随着光催化降解反应进行, 乙醛摩尔分数逐渐降低。光照 25.0 min 后 $\text{HRI}_{\text{outlet}}$ 、 η 、乙醛摩尔分数和 η_{VAs} 均达到稳定 (以光照 25.0 ~ 30.0 min 的平均值计算)。甲苯和苯甲醛降解产物中乙醛摩尔分数

分别为 0.63×10^{-9} 和 118.56×10^{-9} , 甲醛摩尔分数分别为 20.46×10^{-9} 和 37.13×10^{-9} , 由表 2 可知, η 分别为 236.09 和 2.30, 其中 η_{VAs} 的贡献率分别为 97.9% 和 97.8%. 综上, η_{VAs} 对 η 的贡献率接近 100.0%, 表明 η_{VAs} 是一种比转化率和矿化率等更为确切的指标来评价苯系物光催化安全降解过程.

表 2 甲苯和苯甲醛光催化降解健康风险分析

Table 2 Assessments of health risk influence in steady state of PCO of toluene and benzaldehyde

污染物	$\text{HRI}_{\text{inlet}}$	$\text{HRI}_{\text{outlet}}$	η_{VAs}	η	$R^{1)}/\%$
甲苯	0.0061	1.44	231.10	236.10	97.9
苯甲醛	11.56	27.10	2.25	2.30	97.8

1) R 表示 η_{VAs} 对 η 的贡献率

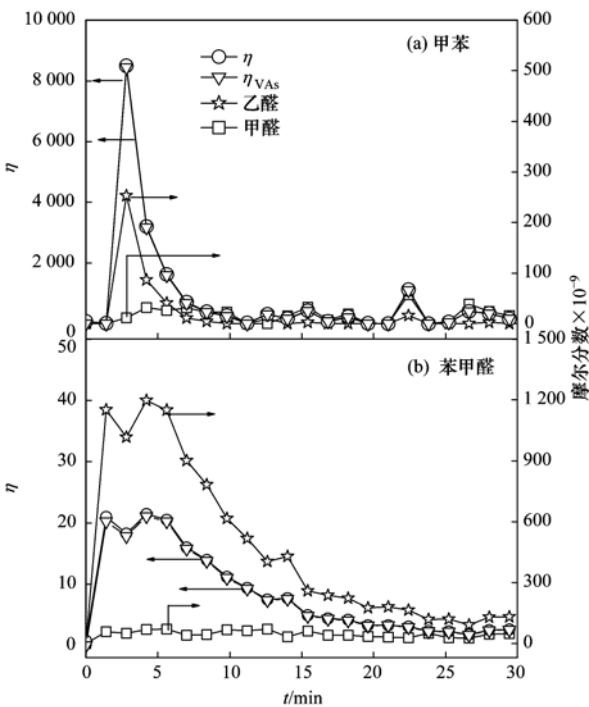


图 5 低级醛摩尔分数、 η_{VAs} 和 η 随时间变化曲线

Fig. 5 Evolution of concentrations of VAs and values of η_{VAs} and η in PCO of toluene and benzaldehyde

3 结论

乙醛、甲醛等低级醛类是影响甲苯、苯甲醛等苯系物光催化开环降解健康风险的主要产物, 其中乙醛是导致健康风险增大的关键, 甲醛对健康风险也形成重要的影响. 低级醛类健康风险增大因子贡献值(η_{VAs}) 可以作为苯系物光催化安全降解的特征评价指标.

参考文献:

[1] Wang S B, Ang H M, Tade M O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of the art

[J]. Environment international, 2007, 33(5): 694-705.

[2] Mo J H, Zhang Y P, Xu Q J, et al. Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 89 (3-4): 570-576.

[3] Mo J H, Zhang Y P, Xu Q J, et al. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: a literature review[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(14): 2229-2246.

[4] Zhao J, Yang X D. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review[J]. Building and Environment, 2003, 38(5): 645-654.

[5] 殷永泉, 苏元成, 由丽娜, 等. 复合催化剂对气相苯和甲苯的光催化降解研究[J]. 环境科学, 2007, 28(6): 1188-1192.

[6] 刘洋, 李岩, 尚静, 等. TiO_2 纳米粒子光催化氧化室内挥发性有机污染物甲苯的研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26 (12): 1964-1970.

[7] 赵春禄, 王培霞, 张鹏. 光催化降解模拟室内挥发性有机污染物研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(2): 249-252.

[8] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269-271.

[9] 张晓茹, 林艳红, 张健夫, 等. N 掺杂 TiO_2 纳米粒子表面光生电荷特性与光催化活性[J]. 物理化学学报, 2010, 26 (10): 2733-2738.

[10] Jo W K, Kim J T. Application of visible-light photocatalysis with nitrogen-doped or unmodified titanium dioxide for control of indoor-level volatile organic compounds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(1): 360-366.

[11] Zhong L X, Haghighat F, Blondeau P, et al. Modeling and physical interpretation of photocatalytic oxidation efficiency in indoor air applications[J]. Building and Environment, 2010, 45 (12): 2689-2697.

[12] Sun Y X, Fang L, Wyon D P, et al. Experimental research on photocatalytic oxidation air purification technology applied to aircraft cabins[J]. Building and Environment, 2008, 43(3): 258-268.

[13] Zhao W R, Yang Y, Hao R, et al. Synthesis of mesoporous $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanorods using PEG as template: preparation, characterization and photocatalytic properties [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3): 1548-1554.

[14] Zhao W R, Dai J S, Liu F F, et al. Photocatalytic oxidation of indoor toluene: process risk analysis and influence of relative humidity, photocatalysts, and VUV irradiation[J]. Science of the Total Environment, 2012, 438(1): 201-209.

[15] Blount M C, Falconer J L. Steady-state surface species during toluene photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39(1): 39-50.

[16] Destailhats H, Sleiman M, Sullivan D P, et al. Key parameters influencing the performance of photocatalytic oxidation (PCO) air purification under realistic indoor conditions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 128(30): 159-170.

[17] 任清, 郭友嘉. 气相色谱法快速测定空气中低分子量醛[J].

- 色谱, 1997, **15**(4): 356-357.
- [18] Dong F, Zhao W R, Wu Z B. Characterization and photocatalytic activities of C, N and S co-doped TiO₂ with 1D nanostructure prepared by the nano-confinement effect [J]. *Nanotechnology*, 2008, **19**(36): 1-10.
- [19] Xu Q J, Zhang Y P, Mo J H, *et al.* Indoor formaldehyde removal by thermal catalyst: kinetic characteristics, key parameters, and temperature influence[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(13): 5754-5760.
- [20] De Gouw J A, Goldan P D, Warneke C, *et al.* Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108** (D21): 4682, doi: 10.1029/2003JD003863.
- [21] Wisthaler A, Tamás G, Wyon D P, *et al.* Products of ozone-initiated chemistry in a simulated aircraft environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39** (13): 4823-4832.
- [22] Guo T, Bai Z P, Wu C, *et al.* Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO₂ loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **79**(2): 171-178.
- [23] Blount M C, Falconer J L. Characterization of adsorbed species on TiO₂ after photocatalytic oxidation of toluene[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, **200**(1): 21-33.
- [24] Sun L, Li G Y, Wan S G, *et al.* Mechanistic study and mutagenicity assessment of intermediates in photocatalytic degradation of gaseous toluene [J]. *Chemosphere*, 2010, **78** (3): 313-318.
- [25] Deveau P A, Arsac F, Thivel P X, *et al.* Different methods in TiO₂ photodegradation mechanism studies: gaseous and TiO₂-adsorbed phases[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **144** (3): 692-697.
- [26] Jeong J Y, Sekiguchi K, Sakamoto K. Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: comparison of three UV sources[J]. *Chemosphere*, 2004, **57**(7): 663-671.
- [27] Debono O, Thevenet F, Gravejat P, *et al.* Toluene photocatalytic oxidation at ppbv levels: kinetic investigation and carbon balance determination[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **106**(3-4): 600-608.
- [28] Sleiman M, Conchon P, Ferronato C, *et al.* Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **86**(3-4): 159-165.

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