

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第7期

Vol.35 No.7

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

区域污染对本底地区气溶胶光学特性及辐射强迫影响的地基和卫星遥感观测研究	张小玲, 夏祥鳌, 车慧正, 汤洁, 唐宜西, 孟伟, 董瑶 (2439)
北京上甸子区域大气本底站甲基氯仿在线观测研究	姚波, 周凌晔, 刘钊, 张根, 夏玲君 (2449)
浙江临安大气本底站 CO 浓度及变化特征	方双喜, 周凌晔, 栾天, 马千里, 王红阳 (2454)
南京北郊夏季大气颗粒物中有机碳和元素碳的污染特征	段卿, 安俊琳, 王红磊, 缪青 (2460)
西安冬季非灰霾天与灰霾天 PM _{2.5} 中水溶性有机氮污染特征比较	程玉婷, 王格慧, 孙涛, 成春雷, 孟静静, 任艳芹, 李建军 (2468)
沙尘天气对兰州市 PM ₁₀ 中主要水溶性离子的影响	王芳, 陈强, 张文煜, 郭勇涛, 赵连彪 (2477)
上海大气降水中细菌气溶胶的多样性研究	梁宗敏, 杜睿, 杜鹏瑞, 王亚玲, 李梓铭 (2483)
重庆主城区降水中重金属的分布特征及其沉降量	彭玉龙, 王永敏, 覃蔡清, 王定勇 (2490)
宁波人为源 VOC 清单及重点工业行业贡献分析	李璇, 王雪松, 刘中, 吴梁, 翁燕波, 胡杰 (2497)
包装印刷行业挥发性有机物控制技术评估与筛选	王海林, 王俊慧, 祝春蕾, 聂磊, 郝郑平 (2503)
氨水混合吸收剂脱除 CO ₂ 实验研究	夏芝香, 项群扬, 周旭萍, 方梦祥 (2508)
焦炉烟气中二噁英类物质排放水平研究	孙鹏程, 李晓璐, 成钢, 陆勇, 吴昌敏, 罗锦洪 (2515)
2012 年夏季长江口颗粒有机碳、氮分布特征及其来源	邢建伟, 钱薇微, 绳秀珍 (2520)
千岛湖水体悬浮颗粒物吸收特性及其典型季节差异	王明珠, 张运林, 施坤, 高冀, 刘刚, 蒋浩 (2528)
千岛湖溶解氧的动态分布特征及其影响因素分析	殷燕, 吴志旭, 刘明亮, 何剑波, 虞左明 (2539)
太湖夏季水体中尿素的来源探析	韩晓霞, 朱广伟, 许海, Steven W. Wilhelm, 秦伯强, 李兆富 (2547)
鄱阳湖阻隔湖泊浮游植物群落结构演化特征: 以军山湖为例	刘霞, 钱奎梅, 谭国良, 邢久生, 李梅, 陈宇炜 (2557)
不同营养湖泊沉积物中 ²¹⁰ Pb _{ex} 和营养盐垂向分布特征及相关性分析	王小雷, 杨浩, 顾祝军, 张明礼 (2565)
地下水硝酸盐污染抽出处理优化方法模拟研究	姜烈, 何江涛, 姜永海, 刘菲 (2572)
预压力混凝沉淀除藻工艺中 DOC 变化规律研究	陈雯婧, 丛海兵, 徐亚军, 王巍, 蒋新跃, 刘玉娇 (2579)
类水滑石 Mg/Zn/Al 焙烧产物对高氯酸盐的吸附	王红宇, 刘艳 (2585)
粉煤灰对阴离子水溶性混合染料的吸附动力学	孙德帅, 郑强强, 张晓东, 方龙 (2590)
SDS 对两性修饰膨润土吸附 Cd ²⁺ 的影响	王建涛, 孟昭福, 杨亚提, 杨淑英, 李彬, 马麟莉, 许绍娥 (2596)
老化的生物质炭性质变化及对非吸持的影响	唐伟, 郭悦, 吴景贵, 黄兆琴, 代静玉 (2604)
TiO ₂ 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究	李明洁, 喻泽斌, 陈颖, 王莉, 刘晴, 刘钰鑫, 何丽丽 (2612)
荧光猝灭法研究洛克沙肿与腐殖酸的相互作用	朱江鹏, 梅婷, 彭云, 葛思怡, 李时银, 王国祥 (2620)
改性活性炭纤维电芬顿降解苯酚废水性能研究	马楠, 田耀金, 杨广平, 谢鑫源 (2627)
催化铁强化低碳废水生物反硝化过程的探讨	王梦月, 马鲁铭 (2633)
聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 为反硝化固体碳源的脱氮特性研究	刘佳, 沈志强, 周岳溪, 曹蓉, 李元志 (2639)
某造纸厂废水中二噁英含量及其电子束辐照降解	青宪, 黄锦琼, 余小巍, 张素坤, 杨艳艳, 任明忠, 温玉龙 (2645)
嘉兴市规模化养猪场沼液水质调查研究	卫丹, 万梅, 刘锐, 王根荣, 张讯达, 文晓刚, 赵远, 陈吕军 (2650)
提高污泥碱性发酵挥发酸积累的新方法	李晓玲, 彭永臻, 柴同志, 朱建平, 王淑莹 (2658)
滴水湖及其水体交换区沉积物和土壤中 PAHs 的分布及生态风险评价	郭雪, 毕春娟, 陈振楼, 王薛平 (2664)
舟山近海水体和沉积物中多环芳烃分布特征	江敏, Le Huy Tuan, 梅卫平, 阮慧慧, 吴昊 (2672)
青藏高原湖泊流域土壤与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析	谢婷, 张淑娟, 杨瑞强 (2680)
福建鹭峰山脉土壤有机氯农药分布特征及健康风险评价	黄焕芳, 祁士华, 瞿程凯, 李绘, 陈文文, 张莉, 胡婷, 石燎 (2691)
不同功能区表层土中全氟化合物污染指纹及其来源解析	张鸿, 赵亮, 何龙, 柴之芳, 沈金灿, 杨波 (2698)
桑沟湾溶解态无机砷的分布、季节变化及影响因素	李磊, 任景玲, 刘素美, 蒋增杰, 杜金洲, 方建光 (2705)
引黄灌区不同尺度农田土壤重金属空间分布及污染评价: 以银川市兴庆区为例	王幼奇, 白一茹, 王建宇 (2714)
三峡水库消落区土壤、植物汞释放及其在斑马鱼体的富集特征	李楚娴, 孙荣国, 王定勇, 赵铮, 张金洋, 马明, 张成 (2721)
广东典型海水养殖区沉积物及鱼体中磺胺类药物的残留及其对人体的健康风险评价	何秀婷, 王奇, 聂湘平, 杨永涛, 程章 (2728)
青岛市区大气降尘重金属对人体健康风险的评价	张春荣, 吴正龙, 姚春卉, 高宗军 (2736)
焦炉排放多环芳烃与人体健康风险评价研究	伯鑫, 王刚, 温秉, 赵春丽, 吴铁, 李时蓓 (2742)
Cd、Cu 和 Pb 复合污染对蚯蚓抗氧化酶活性的影响	王辉, 谢鑫源 (2748)
3 种氯酚对嗜热四膜虫的毒性效应	李雅洁, 崔益斌, 蒋丽娟, 窦静, 李梅 (2755)
施硅方式对稻米镉阻隔潜力研究	陈喆, 铁柏清, 雷鸣, 刘孝利, 叶长城, 罗梅梅, 毛懿德 (2762)
保护性耕作对茬冬小麦土壤 CO ₂ 和 N ₂ O 排放的影响	潘莹, 胡正华, 吴杨周, 孙银银, 盛露, 陈书涛, 肖启涛 (2771)
渭北生草果园土壤有机碳矿化及其与土壤酶活性的关系	贾曼莉, 郭宏, 李会科 (2777)
蒸汽-空气混合注射修复 TCE 污染的二维土箱实验研究	王宁, 彭胜, 陈家军 (2785)
铜离子对双室微生物燃料电池电能输出的影响研究	牟姝君, 李秀芬, 任月萍, 王新华 (2791)
连续流强制通风槽式污泥堆肥工艺的温室气体和氨气排放特征	赵晨阳, 魏源送, 葛振, 钟佳, 才兴, 张媛丽, 李洪枚 (2798)
冬季猪粪固体堆放过程中 NH ₃ 、N ₂ O 和 NO 排放特征研究	丁钢强, 韩圣慧, 袁玉玲, 罗琳, 王立刚, 李虎, 李萍 (2807)
填埋场渗滤液腐殖酸随填埋龄的变化特性及模型研究	黄友福, 许心雅, 范良鑫, 方艺民 (2816)
渗滤液反渗透浓缩液回灌出水水质变化规律的研究	王东梅, 刘丹, 刘庆梅, 陶丽霞, 刘颖 (2822)
中国铅流变化的定量分析	马兰, 毛建素 (2829)
半短程亚硝化与厌氧氨氧化联合脱氮工艺微生物特征研究进展	赵志瑞, 侯彦林 (2834)

TiO₂ 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究

李明洁¹, 喻泽斌^{1,2*}, 陈颖¹, 王莉¹, 刘晴¹, 刘钰鑫¹, 何丽丽³

(1. 广西大学环境学院, 南宁 530004; 2. 广西华蓝设计(集团)有限公司, 南宁 530011; 3. 广西药用植物园, 南宁 530023)

摘要: 全氟辛酸(PFOA)是一种新的持久性有机污染物,其处置技术是研究的热点. 以 UV254 nm 紫外灯为光源,采用商品 TiO₂ (P25)对 PFOA 进行光催化降解实验,并考察 pH、TiO₂ 用量、初始浓度、反应气氛对降解的影响. 结果表明,反应符合准一级动力学方程,pH 对反应有重要影响,氧气存在下能提高反应效率. 在 pH 为 3, TiO₂ 用量为 1.5 g·L⁻¹,通入空气条件下反应 7 h 实现基本降解,速率常数为 0.420 6 h⁻¹. 投加俘获剂实验表明,空穴(h⁺)是主要的活性物质,其对反应速率贡献率为 66.1%;羟基自由基(·OH)也参与 PFOA 的降解过程;投加 NaF 实验表明,PFOA 在 TiO₂ 上吸附是反应发生的首要条件. UPLC-QTOF/MS 分析表明,PFOA 光催化降解逐级生成短链全氟羧酸(PFCAs).

关键词: PFOA; 二氧化钛; 光催化; 活性物质; 机制

中图分类号: X131; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)07-2612-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.07.025

Photocatalytic Degradation Kinetics of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in TiO₂ Dispersion and Its Mechanism

LI Ming-jie¹, YU Ze-bin^{1,2}, CHEN Ying¹, WANG Li¹, LIU Qing¹, LIU Yu-xin¹, HE Li-li³

(1. School of the Environment, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Guangxi Hualan Design and Consulting Group Co. Ltd., Nanning 530011, China; 3. Guangxi Botanical Garden of Medicinal Plant, Nanning 530023, China)

Abstract: Decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) is of prime importance since it is recognized as a persistent organic pollutant and is widespread in the environment. Heterogeneous photocatalytic decomposition of PFOA by TiO₂ (P25) was investigated under 254 nm UV light. Experimental conditions including initial pH, TiO₂ content and PFOA concentration, were varied to demonstrate their effects on the decomposition of PFOA. It was observed that the photocatalytic degradation kinetics of PFOA could be fitted to the quasi-first-order equation. The pH played a determinant role in the decomposition of PFOA and the presence of O₂ increased the degradation rate. Optimal conditions for a complete removal were obtained using 1.5 g·L⁻¹ TiO₂ at pH 3 in air atmosphere, with a rate constant of 0.420 6 h⁻¹. The contribution experiments of various reactive species produced during the photocatalysis were also investigated with the addition of different scavengers and it was found that photogenerated holes (h⁺) was the major reactive species which was responsible for 66.1% of the degradation rate, and the ·OH was involved in PFOA degradation as well. In addition, the photocatalytic experiment with the addition of NaF indicated that the adsorption of PFOA was of primary importance for the photocatalytic decomposition. Perfluorocarboxylic acids (PFCAs) with shorter carbon chain length as intermediates and products were identified with UPLC-QTOF/MS, and a possible mechanism for PFOA decomposition was proposed.

Key words: PFOA; titanium dioxide; photocatalytic; reactive species; mechanism

全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)是一类人工合成的含氟有机物,具有远距离传输能力^[1]和极高的生物富集效应^[2]. PFOA 毒性主要表现为:诱发肝中毒、发育毒性、免疫毒性、内分泌干扰及潜在的致癌性^[3]. 因此,研究 PFOA 的处理技术非常重要.

然而,由于 F 的高电负性和 C—F 键的极高键能^[4],常规生物、化学方法对 PFOA 几乎没有任何降解效果^[5,6]. 被证明能去除多种难降解有机物的基于羟基自由基(·OH)的高级氧化法对 PFOA 也没有取得令人满意的降解结果^[7],可能是 PFOA 对·OH 的进攻具有惰性^[8]的缘故. 另一方面,基于紫

外光的光化学降解、光催化等技术对 PFOA 有一定的降解效果;如曹梦华等^[9]研究高碘酸盐光化学降解 PFOA 取得良好效果;Wang 等^[10]研究 Fe³⁺ 光催化降解 PFOA,其反应速率常数为 6.7 × 10⁻³ min⁻¹;还有研究发现氧化钨^[11-13]、氧化镓^[14,15] 纳米催化剂对 PFOA 也有很高的降解效率.

以·OH 和空穴(h⁺)作为主要活性物质的 TiO₂ 光催化对污染物的强氧化处理具有良好的前景,广

收稿日期: 2013-11-10; 修订日期: 2013-12-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(21367002)

作者简介: 李明洁(1989~),男,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制, E-mail: limingjie_1989@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: xxzx7514@hotmail.com

泛应用于各种污染物处理中. 对于 PFOA, Dillert 等^[16]首次报道 PFOA ($2.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 TiO_2 光催化降解过程, 但是降解效率不高, 而且需要强酸性条件 ($\text{pH} = 1$); Panchangam 等^[17]同样认为只有在强酸性条件下 ($\text{pH} < 2$), PFOA ($60 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的氧化和矿化程度才得到加强, 并对其降解机制进行了推测. 虽然 TiO_2 光催化降解 PFOA 的相关研究已经展开, 但反应条件的影响、不同活性物质的贡献率、吸附在降解中所起作用以及降解产物分析等降解机制问题尚需要进一步研究.

本研究选取低浓度 PFOA 为对象, 以商品 TiO_2 (P25) 作为催化剂, 考察 pH 、 TiO_2 用量、反应气氛等因素对降解的影响, 探究不同活性物质对降解的贡献率, 分析反应产物, 深化 PFOA 降解机制研究.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

全氟辛酸 (PFOA, 96%)、甲醇、乙腈 (色谱纯) 均购于 Sigma Aldrich 公司; 二氧化钛 P25 (TiO_2 -P25 80% 锐钛矿, 20% 金红石, 比表面积 $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均粒径 20 nm) 购于德固赛公司 (德国 Degussa).

1.2 反应器及光催化反应实验

反应器为自制光催化反应器 (图 1), 光源为紫外灯 (Philips TUV 25 W, 低压汞灯, 中心波长 254 nm 广州百明汇), 外有石英套管. 套管外为反应溶液, 呈环形, 反应区内外直径分别为 25 mm 和 50 mm, 有效体积 600 mL. 气体从反应装置底部鼓入, 流速为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 取样口设在反应器底部. 反应器外部设有冷却夹套, 温度保持为 25°C .

将配置的 PFOA 反应溶液放入反应器中, 加入 TiO_2 后曝气 30 min. 待 PFOA 达到吸附平衡后打开紫外灯进行反应. 5 mL 溶液从取样口取出后经过滤, 用甲醇稀释后进行检测. 吸附实验在恒温避光条件下进行, 重复 3 次取平均值, 误差小于 5%.

1.3 分析方法

高效液相色谱/质谱联用 (Varian 320 LC-MS) 进行 PFOA 定量检测. 色谱柱为 ZORBAX Eclipse XDB-C18 ($2.1 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, $3.5 \text{ } \mu\text{m}$); 流动相为乙酸铵和乙腈, 采用梯度洗脱模式, 乙腈含量为: 0 ~ 7 min, 30% ~ 70%; 7 ~ 12 min, 70% ~ 90%; 12 ~ 13 min, 90% ~ 30%; 13 ~ 20 min, 30%. 柱温: 30°C ; 流速: $150 \text{ } \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. 质谱采用 ESI 离子源, 选择 MRM, 负离子模式. 检测条件为: 检测器电压: 1200 V, 干燥气 (N_2) 温度 300°C , 雾化器压力: 55 psi, 干燥

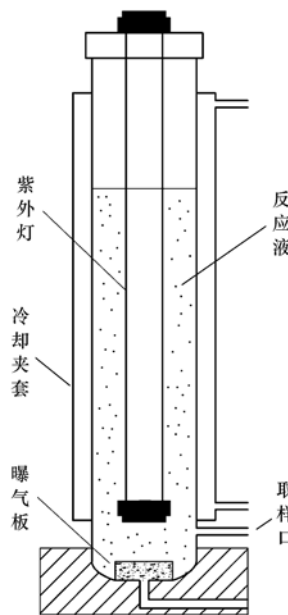


图 1 光催化反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of photocatalytic degradation of PFOA

器压力: 20 psi, 毛细管电压: -40 V , 碰撞能量 17.5 V.

超快速液相色谱/高分辨质谱联用 (UPLC/QTOF/MS) 进行降解产物鉴定, 色谱型号: WATERS ACQUITY UPLC, 质谱型号: G2-S QTOF/MS. 色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C18 ($1.7 \text{ } \mu\text{m}$, $2.1 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$); 流动相 A 为 $2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸铵溶液, B 为乙腈; 梯度洗脱, 流动相 A 的变化为: 0 ~ 3 min, 90% ~ 58%; 3 ~ 5 min, 58% ~ 30%; 5 ~ 12 min, 30% ~ 25%. 柱温: 40°C ; 流速: $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样量: $3 \text{ } \mu\text{L}$. 质谱条件, 离子化模式为: ESI 负离子模式; 源温度: 100°C ; 去溶剂温度: 300°C ; 去溶剂气体流速: $600 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; 在线校准物质: 亮氨酸脑啡肽; 毛细管电压: 3 kV; 锥孔电压: 40 V; 碰撞能量: 20 ~ 45 V LC-MS; 数据获取软件: MassLynx 4.1 Mass Spectrometry Software, 数据获取模式为: MS^E .

2 结果与讨论

2.1 暗吸附、光解与光催化

图 2 为 PFOA 在 TiO_2 上暗吸附曲线及直接光解和 TiO_2 光催化的降解效果对比. PFOA 浓度为 $10 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, TiO_2 用量为 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 3, 通入空气速率为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 从吸附曲线可以看出, 在 30 min 左右吸附实现平衡, 吸附百分比为 26%, 该值比 Panchangam 等^[17]报道的要高 (小于 6%), 原因可能是 PFOA 浓度低, 而 TiO_2 用量较高. 直接光

解以及 TiO_2 光催化降解实验均在 254 nm 波长紫外光下进行. 由图 2 可知直接光解的效率不高, 照射 7 h 降解率为 21%. 在投加 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TiO_2 后, 光催化降解效率大大提高, 7 h 能实现基本降解, 由此证明 TiO_2 对低浓度 PFOA 具有良好的光催化降解效果.

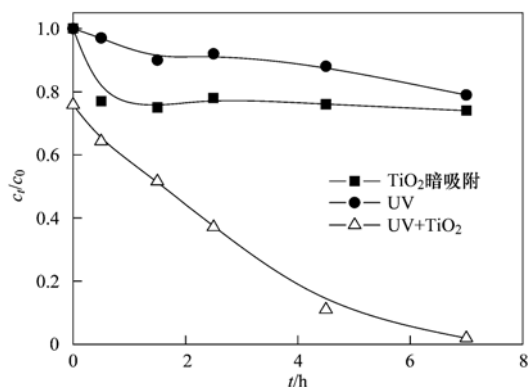


图 2 PFOA 的暗吸附、直接光解与光催化

Fig. 2 Dark adsorption, photolysis and photocatalysis of PFOA

以原溶液浓度为 c_0 , 零时刻为投加 TiO_2 搅拌 30 min 吸附平衡后浓度. PFOA 光催化降解符合准一级反应, 以方程(1)进行拟合, 斜率 k 即为表观一级反应速率常数, 所有数据拟合回归系数 R 均在 0.85 以上.

$$\ln c_0/c = kt + \text{constant} \quad (1)$$

2.2 pH 的影响

PFOA 在不同 pH 下的 TiO_2 光催化降解曲线以及反应速率常数 k 如图 3 所示. PFOA 浓度为 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, TiO_2 用量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 通入空气速率为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 由图 3 可知 pH 对 PFOA 在 TiO_2 上的吸附以及降解效率有很大的影响. PFOA 在酸性条件下的吸附量要大于中性和碱性, 且在 pH 为 3 时吸附量最大. 光催化反应 7 h, 其降解率和反应速率常数也呈现相同的规律. PFOA 在酸性条件下反应效率高, 在 pH 为 2 和 3 的降解率分别为 86.2% 和 94%, 反应速率常数分别为 0.2594 h^{-1} 和 0.3593 h^{-1} ; 在碱性条件下 ($\text{pH} = 11$) 反应效率低, 降解率和反应速率常数分别为 35.2% 和 0.0476 h^{-1} ; 而在中性条件下 ($\text{pH} = 7$) 反应效果最差, 降解率和反应速率常数分别为 21.1% 和 0.0141 h^{-1} .

在光催化反应中, 有机底物的吸附过程和和在 TiO_2 上的表面反应对反应效率有重要影响^[18, 19], TiO_2 的等电位为 6.3, 在酸性条件下, TiO_2 表面带正电荷^[20]. 此时带正电荷的 TiO_2 容易吸附 PFOA 阴

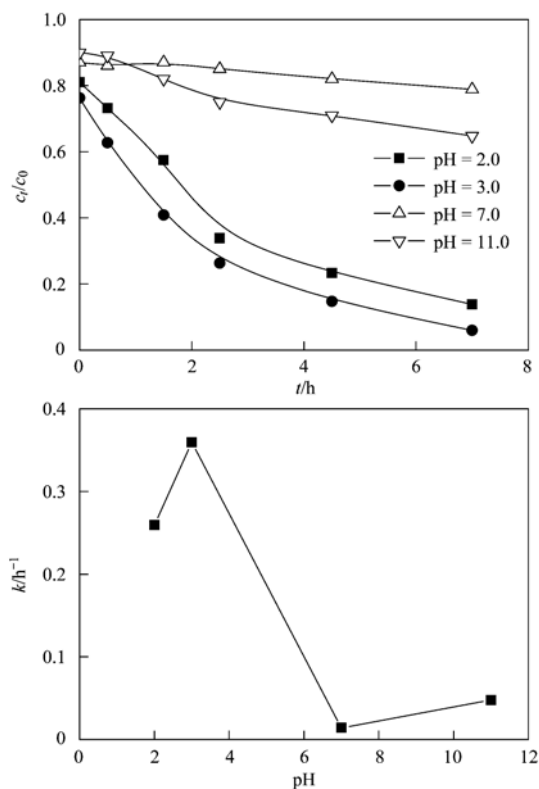


图 3 pH 对光催化降解 PFOA 的影响

Fig. 3 Influence of initial pH value on the photocatalytic degradation of PFOA

离子, 从而使 PFOA 能被 TiO_2 表面的空穴 (h^+) 或表面羟基氧化. pH = 2 的反应速率低于 pH = 3 的原因是: PFOA 的电离常数 pK_a 为 2.8^[21], 当 $\text{pH} < 2.8$ 时, PFOA 主要以分子形态存在, 难以吸附在 TiO_2 表面, 因此反应效率低. Panchangam 等^[17] 和 Dillert 等^[16] 报道在强酸性条件下 ($\text{pH} < 2$) PFOA 能被 TiO_2 高效降解. 这可能是由于强酸性条件下 TiO_2 带更多正电荷, 而 PFOA 浓度较高 ($60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 此时有足够多的电离态的 PFOA 阴离子吸附在 TiO_2 表面, 因此反应效率也高. 而本实验中 PFOA 浓度较低 ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 在 $\text{pH} < 2.8$ 时电离态的 PFOA 阴离子较少, 因此反应效率较低. 在中性条件下, 由于 TiO_2 带电弱, 容易发生团聚, 反应效率很低^[22]. 在碱性条件下, TiO_2 表面带负电荷, 由于静电排斥作用 PFOA 阴离子难以吸附在 TiO_2 表面, 因此反应效率也不高.

2.3 TiO_2 用量的影响

TiO_2 用量对 PFOA 光催化降解率及反应速率的影响见图 4. PFOA 浓度为 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 3, 通空气速率为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 在反应 7 h 后, 催化剂用量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时降解率为 64.5%, 而用量达到 1

$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时,降解率均达到 90% 以上. 对于反应速率常数, TiO_2 $0.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时为 0.1286 h^{-1} , 在 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最高, 为 0.4206 h^{-1} , 继续增加 TiO_2 用量反应速率逐渐降低. 在低 TiO_2 用量的范围内, 增加催化剂用量会有更多的 TiO_2 受到紫外光激发, 因此产生更多的 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质, 从而使反应速率加快. 而当 TiO_2 用量大于 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 由于 TiO_2 对紫外光的散射作用, 紫外光在反应体系中的穿透能力降低, 使单位重量的催化剂得到的光子减少. 此外, 过高用量 TiO_2 会导致颗粒之间团聚, 不利于光催化反应的进行.

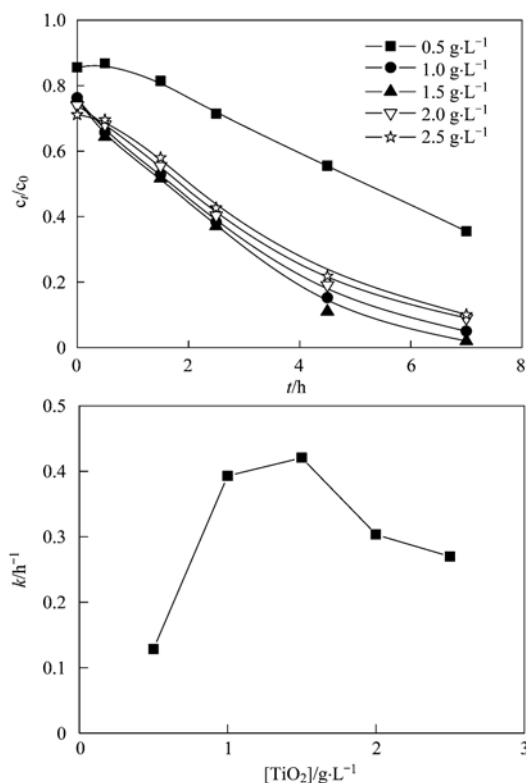


图4 TiO_2 用量对光催化降解 PFOA 的影响

Fig. 4 Influence of TiO_2 concentrations on the photocatalytic degradation of PFOA

2.4 初始浓度的影响

PFOA 初始浓度对光催化降解率及反应速率的影响见图 5. TiO_2 用量为 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 3, 通入空气为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 在 $10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下, PFOA 光催化反应 7 h 实现基本降解, 反应速率常数为 0.4206 h^{-1} . 而当增大初始浓度时, 降解率和反应速率都迅速降低. 在 25、50、 $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度下降解率分别为 59.1%、33%、17.2%, 反应速率常数分别为 0.1052 、 0.0413 、 0.0123 h^{-1} . 此外, 在各初始浓度下的 PFOA 降解量如表 1 所示, 随着初

始浓度增加, PFOA 降解量也增加, 但增加幅度并不高. 在固定反应条件下, TiO_2 表面活性位点总量是一定的, 初始浓度增大会有更多的中间产物生成并吸附在 TiO_2 表面, 这会导致 PFOA 的吸附减小, 使反应速率降低. 因此低浓度范围更适合于 PFOA 的 TiO_2 光催化处理, 这也符合 PFOA 在污水和垃圾渗滤液中排放浓度特征^[23].

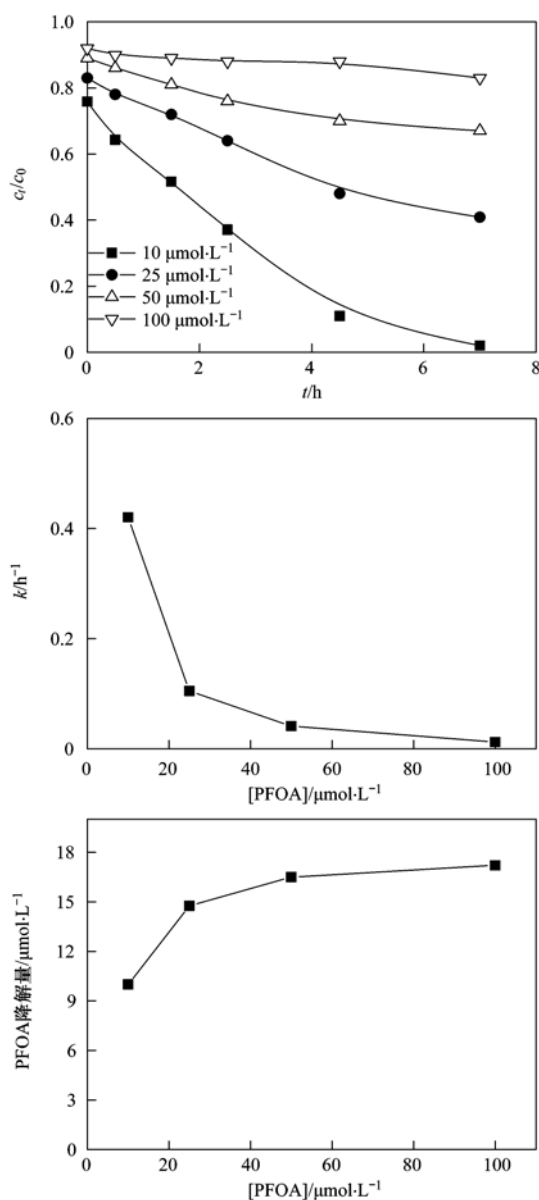


图5 PFOA 初始浓度对光催化降解 PFOA 的影响

Fig. 5 Influence of initial concentrations on the photocatalytic degradation of PFOA

2.5 反应气氛的影响

在 TiO_2 光催化反应中, 氧气浓度对反应有着重要的影响. 考察通入氮气、空气和纯氧对降解率和反应速率的影响, TiO_2 用量为 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 3,

表 1 光催化降解 PFOA 主要产物

Table 1 Major products of photocatalytic degradation of PFOA

t_R/min	m/z	化学式	名称	质量数偏差 $\times 10^{-6}$	同位素匹配度/%
3.54	412.965 2	$\text{C}_8\text{F}_{15}\text{O}_2$	PFOA	0.2	99.78
3.11	362.970 9	$\text{C}_7\text{F}_{13}\text{O}_2$	PFHpA	5.0	99.98
2.62	312.971 8	$\text{C}_6\text{F}_{11}\text{O}_2$	PFHxA	-1.6	97.37
2.01	262.976 7	$\text{C}_5\text{F}_9\text{O}_2$	PFPeA	-0.4	99.85
1.28	212.980 0	$\text{C}_4\text{F}_7\text{O}_2$	PFBA	6.2	78.69

初始浓度为 $10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 通气速率固定为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 结果如图 6 所示. 通入氮气条件下体系中并不存在氧气, 此时降解率和反应速率都很低, 分别为 28.9% 和 0.0183 h^{-1} . 而当通入空气和氧气时, 降解率和反应速率都大大提高, 分别为 98%、100% 和 0.4206 、 0.588 h^{-1} , 且通入纯氧反应速率常数比通入空气高 29%. 这说明氧气在 PFOA 的光催化降解中起着重要作用. Panchangam 等^[17]认为氧气在 PFOA 降解过程中作为一种电子受体. 因此, 推测氧气在反应中起到以下两种作用: ①作为电子受体俘获电子, 减缓光生电子和空穴的复合, 从而加快空穴氧化的速率; ②氧气俘获电子后生成 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等自由基, 以及 H_2O_2 等活性物质, 最终在紫外光激发下产生 $\cdot\text{OH}$ ^[24], 参与 PFOA 及其中间产物的降解过程中.

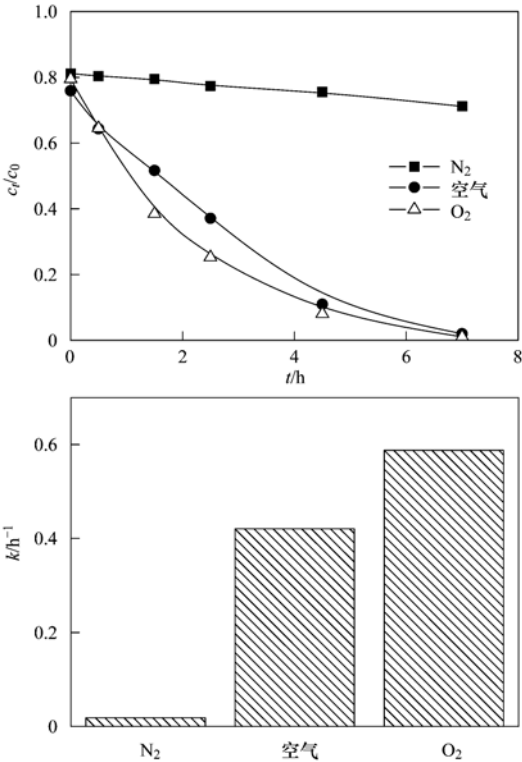


图 6 PFOA 反应气氛对光催化降解 PFOA 的影响
Fig. 6 Influence of reaction atmosphere on the photocatalytic degradation of PFOA

2.6 不同活性物质的贡献率

根据光催化的机制, TiO_2 受光激发产生空穴 (h^+) 和电子 (e^-), 空穴具有很高的氧化电位, 能直接氧化吸附在催化剂粒子表面的污染物, 或与 OH^- 、 H_2O 反应, 产生 $\cdot\text{OH}$. 电子也能与 O_2 发生作用生成 $\text{HO}_2^{\cdot}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等自由基, 以及 H_2O_2 等活性物质, 参与到有机底物的降解反应中^[25, 26]. 为了区分不同活性物质对 PFOA 降解的贡献, 以及考察 PFOA 吸附的影响, 选择在 $\text{PFOA} = 10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $\text{TiO}_2 = 1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 空气曝气的条件下投加不同俘获剂来研究它们的影响. 叔丁醇是一种优良的 $\cdot\text{OH}$ 俘获剂^[27, 28], KI 能同时俘获空穴和 $\cdot\text{OH}$ ^[29]; 而 NaF 投加后 F^- 离子能在 TiO_2 表面形成强烈的吸附^[30]. 不同试剂投加后的降解曲线以及反应速率常数如图 7 所示.

当不投加俘获剂时, 在 7 h 内 PFOA 能被基本降解, 反应速率常数为 0.4206 h^{-1} , 这是各种不同活性物质共同作用的结果. 当投加 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的叔丁醇时, 反应速率常数降至 0.2885 h^{-1} , 降低了 31.4%, 说明 $\cdot\text{OH}$ 对反应速率的贡献率为 31.4%. $\cdot\text{OH}$ 与 PFOA 的反应速率并不高, PFOA 在碱性条件下反应效率低也证明了这一点. 当投加 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI 后, 反应速率常数降至 0.0106 h^{-1} , 降低了 97.5%, 说明空穴和 $\cdot\text{OH}$ 对 PFOA 反应速率贡献率为 97.5%. 因此可以推断单独空穴对反应速率贡献率为 66.1%, 是反应的主要活性物质. 空穴的氧化电位比 $\cdot\text{OH}$ 高, 对于没有 C—H 键的 PFOA, 其光催化氧化过程则通过空穴直接夺取 PFOA 上的电子而实现的. 这与 Panchangam 等^[17] 和 Dillert 等^[16] 的研究结果一致, 他们认为 TiO_2 光催化降解 PFOA 反应起始于吸附的 PFOA 阴离子和 TiO_2 价带之间的电子转移, 即空穴氧化的过程.

对于空穴直接氧化机制, 有机底物的吸附是反应发生的必要条件. 为了进一步验证这一机制, 投加 NaF 研究其对反应的影响. 结果如图 7 所示, 投加 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaF 后, 降解率和反应速率大大降

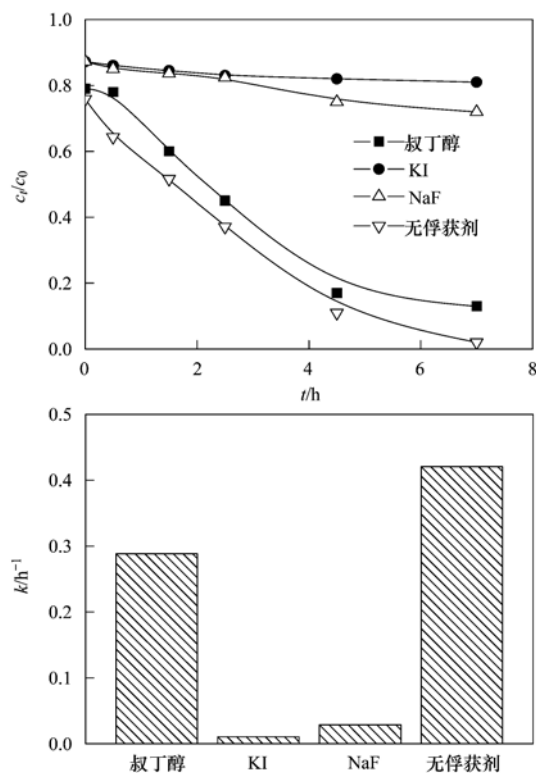


图7 俘获剂或 NaF 对光催化降解 PFOA 的影响

Fig. 7 Photocatalytic degradation of PFOA with scavengers or NaF

低,分别为 28% 和 0.0288 h^{-1} , 反应速率降低了 70%. 虽然 F 离子能置换 TiO₂ 表面羟基,使 TiO₂ 能氧化 H₂O 生成更多的 $\cdot\text{OH}$ ^[31],但此时降解效率依然很低. F 离子能在 TiO₂ 表面形成强烈的吸附,且自身不会被空穴氧化^[30],投加后 PFOA 无法吸附到 TiO₂ 表面,电子转移难以发生. 由此验证了空穴氧化是反应的主要过程,PFOA 在 TiO₂ 上的吸附是反应发生的首要条件.

2.7 产物检测与反应机制

PFOA 光催化反应中间产物由 UPLC-QTOF/MS 进行鉴定. 反应条件为: PFOA 浓度 $50\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 3, TiO₂ 用量为 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,通空气速率为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,光催化降解 2、4、7 h 的色谱图以及对应的产物如图 8 和表 1 所示. 保留时间为 0.39、1.28、2.01、2.62、3.11 和 3.54 min 的峰,根据其质谱谱图的质荷比以及同位素分析方法确定是含碳数目为 4~8 的全氟羧酸(C4~C8),其质量数偏差及同位素匹配度见表 1. 产物相对峰高的排列顺序为: C7 > C6 > C5 > C4,反应 4 h 后才出现 C4 峰,说明 PFOA 的降解首先生成长链羧酸,再经逐步脱去 CF₂ 的过程生成短链羧酸.

可能的反应机制如图 9 所示: PFOA 分子首先

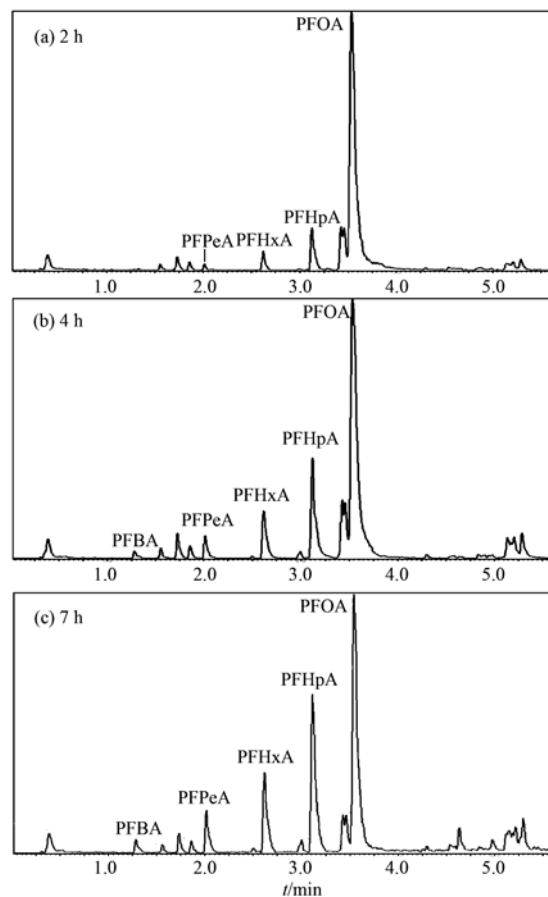
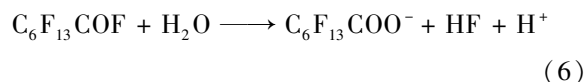
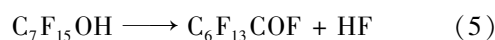
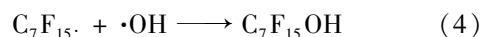
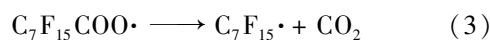
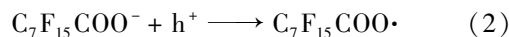


图8 光催化降解 PFOA 产物色谱图

Fig. 8 TIC chromatogram of PFOA photocatalytic degradation products

电离成阴离子,在酸性条件下吸附在带正电的 TiO₂ 表面. 随后被空穴直接氧化,生成全氟自由基[方程(2)]. 该自由基不稳定,经过类似 Photo-Kolbe 反应后脱去羧基生成全氟烷烃自由基 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\cdot$ ^[17][方程(3)]. 空穴同样也会与 OH⁻、H₂O 反应生成 $\cdot\text{OH}$. 对于还原半反应,光生电子被氧气俘获,在酸性条件下生成过氧自由基,经过一系列反应生成 $\cdot\text{OH}$ ^[24]. $\cdot\text{OH}$ 与全氟烷烃自由基结合生成 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OH}$ [方程(4)],经脱 HF,水化后形成 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOH}$ (PFHpA)[方程(5)、(6)]^[17],然后按上述步骤逐步脱 CF₂ 生成短链羧酸,最终实现降解的过程.



值得注意的是, TiO₂ 表面吸附 H₂O 和 OH⁻ 同样也能被空穴氧化生成 $\cdot\text{OH}$. Li 等^[11]发现在 TiO₂

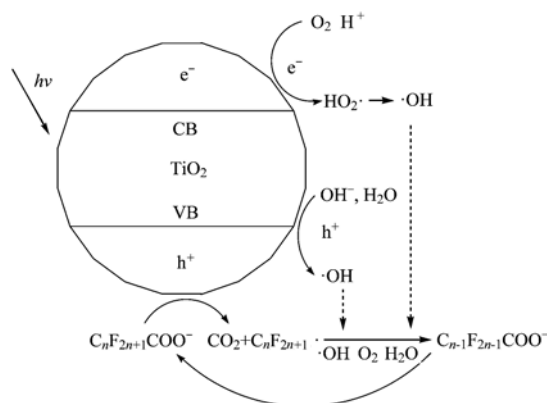


图9 PFOA 光催化降解机制

Fig. 9 Possible mechanisms for the photocatalytic decomposition of PFOA

光催化体系中加入 PFOA 后 $\cdot\text{OH}$ 生成量增加了,并推测 PFOA 降解产物如 F^- 和 CF_3COO^- 吸附到 TiO_2 表面,由于这类物质的强吸电子能力,加速光生电子和空穴的分离,从而加速 H_2O 和 OH^- 的空穴氧化过程,生成更多 $\cdot\text{OH}$. 这一反应对于 PFOA 的降解不利,因为它会消耗空穴,NaF 投加实验证明了这一点. 此外,空穴被 PFOA 和中间产物快速消耗,而光生电子转移速率慢,这可能会造成光生电子的累积,从而使空穴和电子的复合速率加快,这一假设通过通入氧气作为电子受体能加速反应的实验得到验证. 因此推断, TiO_2 光催化降解 PFOA 的限速步骤可能为:①降解中间产物及 H_2O 、 OH^- 对空穴的消耗;②光生电子的累积导致空穴和电子的快速复合. 因此,该处置技术要实现进一步工业应用,应该向着具有大比表面积、空穴氧化能力强的 TiO_2 催化剂研究,以及催化剂的掺杂改性等研究方向发展.

3 结论

(1) TiO_2 光催化技术对 PFOA 有良好的降解效果,反应符合准一级动力学方程. pH、 TiO_2 用量和 PFOA 浓度影响降解效率,氧气存在能提高反应速率.

(2) PFOA 在 TiO_2 表面吸附是反应发生的首要条件,空穴氧化是反应的主要过程,对反应速率的贡献率为 66.1%, $\cdot\text{OH}$ 也参与 PFOA 的降解过程,对反应速率贡献率为 33.4%. PFOA 降解机制为:首先吸附在 TiO_2 表面被空穴氧化,然后在空穴和 $\cdot\text{OH}$ 的共同作用下逐步脱去 CF_2 生成短链全氟羧酸 (PFCA),最终实现降解的过程.

参考文献:

[1] Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, *et al.* A global survey of

perfluorinated acids in oceans [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **51**(8-12): 658-668.

[2] U. S. Environmental Protection Agency Office of Pollution Prevention and Toxics Risk Assessment Division. Preliminary risk assessment of the developmental toxicity associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts [R]. U. S. Environmental Protection Agency Office, 2003.

[3] Lau C, Butenhoff J L, Rogers J M. The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2004, **198**(2): 231-241.

[4] Giesy J P, Kannan K. Peer reviewed: perfluorochemical surfactants in the environment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(7): 146A-152A.

[5] Sinclair E, Kannan K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(5): 1408-1414.

[6] Schultz M M, Higgins C P, Huset C A, *et al.* Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(23): 7350-7357.

[7] Hori H, Hayakawa E, Einaga H, *et al.* Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(22): 6118-6124.

[8] Kutsuna S, Nagaoka Y, Takeuchi K, *et al.* TiO_2 -induced heterogeneous photodegradation of a fluorotelomer alcohol in air [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(21): 6824-6829.

[9] 曹梦华, 王贝贝, 朱湖地, 等. 高碘酸盐光化学降解水中 PFOA 研究 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(1): 130-134.

[10] Wang Y, Zhang P. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by TiO_2 in the presence of oxalic acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(3): 1869-1875.

[11] Li X, Zhang P, Jin L, *et al.* Efficient photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by indium oxide and its mechanism [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, **46**(10): 5528-5534.

[12] Li Z M, Zhang P Y, Shao T, *et al.* In_2O_3 nanoporous nanosphere: A highly efficient photocatalyst for decomposition of perfluorooctanoic acid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **125**(21): 350-357.

[13] Li Z M, Zhang P Y, Wang J L, *et al.* Different nanostructured In_2O_3 for photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **260**(15): 40-46.

[14] Shao T, Zhang P Y, Jin L, *et al.* Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid in pure water and sewage water by nanostructured gallium oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **142-143**: 654-661.

[15] Zhao B X, Zhang P Y. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid with $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ wide bandgap photocatalyst

- [J]. Catalysis Communications, 2009, **10**(8): 1184-1187.
- [16] Dillert R, Bahnemann D, Hidaka H. Light-induced degradation of perfluorocarboxylic acids in the presence of titanium dioxide [J]. Chemosphere, 2007, **67**(4): 785-792.
- [17] Panchangam S C, Lin A Y, Shaik K L, *et al.* Decomposition of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by heterogeneous photocatalysis in acidic aqueous medium [J]. Chemosphere, 2009, **77**(2): 242-248.
- [18] An T C, Xiong Y, Li G Y, *et al.* Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, **152**(1-3): 155-165.
- [19] Yang H, An T, Li G, *et al.* Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of beta-blockers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **179**(1-3): 834-839.
- [20] Kim D H, Anderson M A. Solution factors affecting the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of formic acid using supported TiO₂ thin films [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1996, **94**(2-3): 221-229.
- [21] Goss K U. The pK_a values of PFOA and other highly fluorinated carboxylic acids [J]. Environmental Science and Technology, 2008, **42**(2): 5032-5032.
- [22] Panchangam S C, Lin A Y C, Tsai J H, *et al.* Sonication-assisted photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid [J]. Chemosphere, 2009, **75**(5): 654-660.
- [23] Ahrens L, Shoeib M, Harner T, *et al.* Wastewater treatment plant and landfills as sources of polyfluoroalkyl compounds to the atmosphere [J]. Environmental Science and Technology, 2011, **45**(19): 8098-8105.
- [24] Fan H J, Lu C S, Lee W L W, *et al.* Mechanistic pathways differences between P25-TiO₂ and Pt-TiO₂ mediated CV photodegradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **185**(1): 227-235.
- [25] Chen Y X, Yang S Y, Wang K, *et al.* Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7 [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, **172**(1): 47-54.
- [26] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Reviews, 1995, **95**(1): 69-96.
- [27] Minero C, Mariella G, Maurino V, *et al.* Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. competitive reactions of phenol and alcohols on a titanium dioxide-fluoride system [J]. Langmuir, 2000, **16**(23): 8964-8972.
- [28] Amine-Khodja A, Boulkamh A, Richard C. Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, **59**(3-4): 147-154.
- [29] Rabani J, Yamashita K, Ushida K, *et al.* Fundamental reactions in illuminated titanium dioxide nanocrystallite layers studied by pulsed laser [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, **102**(10): 1689-1695.
- [30] Park J S, Choi W. Enhanced remote photocatalytic oxidation on surface-fluorinated TiO₂ [J]. Langmuir, 2004, **20**(26): 11523-11527.
- [31] Minero C, Mariella G, Maurino V, *et al.* Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic anions. 1. Hydroxyl-mediated and direct electron-transfer reactions of phenol on a titanium dioxide-fluoride system [J]. Langmuir, 2000, **16**(6): 2632-2641.

CONTENTS

Observation Study on Aerosol Optical Properties and Radiative Forcing Using the Ground-based and Satellite Remote Sensing at Background Station During the Regional Pollution Episodes	ZHANG Xiao-ling, XIA Xiang-ao, CHE Hui-zheng, <i>et al.</i> (2439)
<i>In-situ</i> Measurement of Atmospheric Methyl Chloroform at the Shangdianzi GAW Regional Background Station	YAO Bo, ZHOU Ling-xi, LIU Zhao, <i>et al.</i> (2449)
Distribution of CO at Lin'an Station in Zhejiang Province	FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, LUAN Tian, <i>et al.</i> (2454)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in Atmospheric Particles in Nanjing Northern Suburb in Summer	DUAN Qing, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (2460)
Characteristics of Water-soluble Organic Nitrogen of PM _{2.5} in Xi'an During Wintertime Non-haze and Haze Periods	CHENG Yu-ting, WANG Ge-hui, SUN Tao, <i>et al.</i> (2468)
Effect of Sand Dust Weather on Major Water-soluble Ions in PM ₁₀ in Lanzhou, China	WANG Fang, CHEN Qiang, ZHANG Wen-yu, <i>et al.</i> (2477)
Diversity of Bacterial Areasols in Precipitation of Shanghai Area	LIANG Zong-min, DU Rui, DU Peng-rui, <i>et al.</i> (2483)
Concentrations and Deposition Fluxes of Heavy Metals in Precipitation in Core Urban Areas, Chongqing	PENG Yu-long, WANG Yong-min, QIN Cai-qing, <i>et al.</i> (2490)
Anthropogenic VOC Emission Inventory and Contribution from Industrial Sources in Ningbo	LI Xuan, WANG Xue-song, LIU Zhong, <i>et al.</i> (2497)
Evaluation and Selection of VOCs Treatment Technologies in Packaging and Printing Industry	WANG Hai-lin, WANG Jun-hui, ZHU Chun-lei, <i>et al.</i> (2503)
Experimental Study on CO ₂ Absorption by Aqueous Ammonia-based Blended Absorbent	XIA Zhi-xiang, XIANG Qun-yang, ZHOU Xu-ping, <i>et al.</i> (2508)
Preliminary Investigation on Emission of PCDD/Fs and DL-PCBs Through Flue Gas from Coke Plants in China	SUN Peng-cheng, LI Xiao-lu, CHENG Gang, <i>et al.</i> (2515)
Distribution and Source of Particulate Organic Carbon and Particulate Nitrogen in the Yangtze River Estuary in Summer 2012	XING Jian-wei, XIAN Wei-wei, SHENG Xiu-zhen (2520)
Characteristics of Optical Absorption Coefficients and Their Differences in Typical Seasons in Lake Qiandaohu	WANG Ming-zhu, ZHANG Yun-lin, SHI Kun, <i>et al.</i> (2528)
Dynamic Distributions of Dissolved Oxygen in Lake Qiandaohu and Its Environmental Influence Factors	YIN Yan, WU Zhi-xu, LIU Ming-liang, <i>et al.</i> (2539)
Source Analysis of Urea-N in Lake Taihu During Summer	HAN Xiao-xia, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (2547)
Phytoplankton Community Structure and Its Succession in Isolated Lakes of Poyang-Junshan Lake	LIU Xia, QIAN Kui-mei, TAN Guo-liang, <i>et al.</i> (2557)
Vertical Distribution and Relationship Between ²¹⁰ Pb _{ex} Activities and Nutrients in Sediment Cores of Two Different Eutrophication Level Lakes	WANG Xiao-lei, YANG Hao, GU Zhu-jun, <i>et al.</i> (2565)
Simulation of Nitrate Pollution in Groundwater Using Pump-and-treat Optimization Method	JIANG Lie, HE Jiang-tao, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (2572)
Variation of Water DOC During the Process of Pre-pressure and Coagulation Sedimentation Treatment	CHEN Wen-jing, CONG Hai-bing, XU Ya-jun, <i>et al.</i> (2579)
Adsorption of Perchlorate by Calcined Mg/Zn/Al Layered Double Hydroxides	WANG Hong-yu, LIU Yan (2585)
Adsorption Kinetic Mechanism of Ionic Soluble Dye Mixture on Fly Ash	SUN De-shuai, ZHENG Qiang-qiang, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (2590)
Effect of SDS on the Adsorption of Cd ²⁺ onto Amphoteric Modified Bentonites	WANG Jian-tao, MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, <i>et al.</i> (2596)
Structural Changes of Aged Biochar and the Influence on Phenanthrene Adsorption	TANG Wei, GUO Yue, WU Jing-gui, <i>et al.</i> (2604)
Photocatalytic Degradation Kinetics of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in TiO ₂ Dispersion and Its Mechanism	LI Ming-jie, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i> (2612)
Characterizing the Interaction Between Roxarsone and Humic Acid by Fluorescence Quenching Experiment	ZHU Jiang-peng, MEI Ting, PENG Yun, <i>et al.</i> (2620)
Modification of Activated Carbon Fiber for Electro-Fenton Degradation of Phenol	MA Nan, TIAN Yao-jin, YANG Guang-ping, <i>et al.</i> (2627)
Investigation of Enhanced Low Carbon Wastewater Denitrification by Catalytic Iron	WANG Meng-yue, MA Lu-ming (2633)
Denitrification Performance of PBS as a Solid Carbon Source of Denitrification	LIU Jia, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (2639)
Concentrations, Distribution Characteristics and Electron Beam Radiolysis Degradation of PCDD/Fs in Waste Water from a Paper Mill	QING Xian, HUANG Jin-qiong, YU Xiao-wei, <i>et al.</i> (2645)
Study on the Quality of Digested Piggery Wastewater in Large-Scale Farms in Jiaxing	WEI Dan, WAN Mei, LIU Rui, <i>et al.</i> (2650)
New Ways to Improve Volatile Fatty Acids Accumulation in Sludge Alkaline Fermentation System	LI Xiao-ling, PENG Yong-zhen, CHAI Tong-zhi, <i>et al.</i> (2658)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Soils from Dishui Lake and Its Water Exchange Areas	GUO Xue, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (2664)
Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment from Zhoushan Coastal Area, China	JIANG Min, Le Huy Tuan, MEI Wei-ping, <i>et al.</i> (2672)
Contamination Levels and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Soils and Grasses from Lake Catchments in the Tibetan Plateau	XIE Ting, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2680)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Soil from Jiufeng Mountain Range in Fujian, China	HUANG Huan-fang, QI Shi-hua, QU Cheng-kai, <i>et al.</i> (2691)
Pollution Fingerprints and Sources of Perfluorinated Compounds in Surface Soil of Different Functional Areas	ZHANG Hong, ZHAO Liang, HE Long, <i>et al.</i> (2698)
Distribution, Seasonal Variation and Influence Factors of Dissolved Inorganic Arsenic in the Sanggou Bay	LI Lei, REN Jing-ling, LIU Su-hui, <i>et al.</i> (2705)
Distribution of Soil Heavy Metal and Pollution Evaluation on the Different Sampling Scales in Farmland on Yellow River Irrigation Area of Ningxia; A Case Study in Xingqing County of Yinchuan City	WANG You-qi, BAI Yi-ru, WANG Jian-yu (2714)
Release of Mercury from Soil and Plant in Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area and Its Accumulation in Zebrafish	LI Chu-xian, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2721)
Residues and Health Risk Assessment of Sulfonamides in Sediment and Fish from Typical Marine Aquaculture Regions of Guangdong Province, China	HE Xiu-ting, WANG Qi, NIE Xiang-ping, <i>et al.</i> (2728)
Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Dust of Qingdao City	ZHANG Chun-rong, WU Zheng-long, YAO Chun-hui, <i>et al.</i> (2736)
Health Risk Assessment of Coke Oven PAHs Emissions	BO Xin, WANG Gang, WEN Rou, <i>et al.</i> (2742)
Effects of Combined Pollution of Cd, Cu and Pb on Antioxidant Enzyme Activities of Earthworm in Soils	WANG Hui, XIE Xin-yuan (2748)
Toxicity of Three Chlorophenols to Protozoa <i>Tetrahymena thermophila</i>	LI Ya-jie, CUI Yi-Bin, JIANG Li-juan, <i>et al.</i> (2755)
Phytoexclusion Potential Studies of Si Fertilization Modes on Rice Cadmium	CHEN Zhe, TIE Bo-qing, LEI Ming, <i>et al.</i> (2762)
Effects of Conservation Tillage on Soil CO ₂ and N ₂ O Emission During the Following Winter-Wheat Season	PAN Ying, HU Zheng-hua, WU Yang-zhou, <i>et al.</i> (2771)
Mineralization of Soil Organic Carbon and Its Relationship with Soil Enzyme Activities in Apple Orchard in Weibei	JIA Man-li, GUO Hong, LI Hui-ke (2777)
Steam and Air Co-injection in Removing TCE in 2D-Sand Box	WANG Ning, PENG Sheng, CHEN Jia-jun (2785)
Effect of Cu ²⁺ on the Power Output of Dual-chamber Microbial Fuel Cell	MU Shu-jun, LI Xiu-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i> (2791)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from Sewage Sludge Composting by Continuous Aerated Turning Pile	ZHAO Chen-yang, WEI Yuan-song, GE Zhen, <i>et al.</i> (2798)
Emissions of NH ₃ , N ₂ O, and NO from Swine Manure Solid Storage in Winter	DING Gang-qiang, HAN Sheng-hui, YUAN Yu-ling, <i>et al.</i> (2807)
Variation Characteristics and Mathematical Model of Humic Substances in Landfill Leachates with Different Landfill Ages	HUANG You-fu, XU Xin-ya, FAN Liang-xin, <i>et al.</i> (2816)
Research on the Variation Regularity of Effluent from the Leachate Reverse Osmosis Concentrate Recirculation	WANG Dong-mei, LIU Dan, LIU Qing-mei, <i>et al.</i> (2822)
Quantitative Analysis on the Changes in Anthropogenic Lead Flows of China	MA Lan, MAO Jian-su (2829)
Research Progress in Microbiological Characteristics in Combined N ₂ Removal Process by Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation	ZHAO Zhi-rui, HOU Yan-lin (2834)

《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7月15日 第35卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 7 Jul. 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