

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,李钊,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价	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价	戴彬,吕建树,战金成,张祖陆,刘洋,周汝佳(507)
UV协同ClO ₂ 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)
TiO ₂ @酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL的研究	吴菲,张凯强,白波,王洪伦,索有瑞(545)
MnO ₂ /CFP复合电极的制备及电吸附Pb ²⁺ 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TiO ₂ 催化剂	王挺,祝轶琛,孙志轩,吴礼光(559)
掺铁TiO ₂ 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H ₂ O ₂ 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N ₂ O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Cu ²⁺ 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)	

掺铁 TiO_2 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¹, 喻泽斌^{1,2*}, 陈颖¹, 徐天佐¹, 彭振波¹, 刘钰鑫¹

(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)

摘要: 双酚 A (BPA) 是一种典型的内分泌干扰物, 其处理技术的开发对环境治理和人类健康都非常重要. 以氙灯为模拟太阳光光源, 掺铁 TiO_2 纳米管阵列 (Fe/TNA) 为光阳极, 对 BPA 进行光电催化降解实验研究. 通过场发射扫描电镜、X 射线衍射以及紫外-可见漫反射表征 Fe/TNA 的形貌、物相和光吸收性能. 结果表明, 与纯 TiO_2 纳米管阵列 (TNA) 相比, Fe/TNA 光吸收边界发生红移, 在可见光区的吸收增强. 考察 Fe 掺杂量、电流密度、不同阴极材料下曝气速率等因素对光电催化降解 BPA 的影响. 结果表明, 降解反应符合准一级反应动力学方程, 在以 $0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ 浸渍改性的 Fe/TNA 为光阳极、钛箔为阴极, 电流密度为 $1.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下反应 4 h, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BPA 降解率可达 72.3%, 反应速率常数为 $5.32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 分别是以 TNA 为光阳极时的 1.24 倍和 1.52 倍; 曝气可提升光电催化降解 BPA 的效果, 以钛箔为阴极, 曝气速率为 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 和以碳布为阴极, 曝气速率为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下降解 4 h, BPA 的降解率分别可达 82.7% 和 94.1%, 反应速率常数分别为 $7.20 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 和 $11.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

关键词: 双酚 A; TiO_2 ; 纳米管阵列; 铁掺杂; 太阳光; 光电催化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0568-08 DOI: 10.13227/j.hjks.2015.02.026

Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A in Water by Fe Doped- TiO_2 Nanotube Arrays Under Simulated Solar Light Irradiation

XIANG Guo-liang¹, YU Ze-bin^{1,2*}, CHEN Ying¹, XU Tian-zuo¹, PENG Zhen-bo¹, LIU Yu-xin¹

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

Abstract: Seeking an efficient treatment method for bisphenol A (BPA), a representative endocrine disrupting compound, is important for environmental remediation and human health. Herein, the degradation of BPA by means of photoelectrocatalysis was investigated. Fe doped- TiO_2 nanotube arrays (Fe/TNA) served as the photoanode, and a xenon lamp simulated the solar light source. First, undoped TiO_2 nanotube arrays (TNA) and a series of Fe/TNA were characterized by field emission scanning electron microscopy, X-ray diffraction and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. The UV-Vis absorption spectra of Fe/TNA showed a red-shift and an enhancement of the absorption in the visible-light region compared to TNA. Then, experimental conditions including Fe doping content, current intensity and aeration rate were varied to demonstrate their effects on the elimination of BPA. It was observed that the degradation of BPA could be fitted to the quasi-first-order equation. Under the following conditions: Fe/TNA prepared by $0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution dip-coating as photoanode, titanium foil as cathode, current intensity of $1.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and initial BPA concentration of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 72.3% BPA was decomposed during 4 h reaction, with a rate constant of $5.32 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Aeration enhanced the removal rate of BPA to 82.7% and 94.1% with an aerating rate of $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ using titanium foil as cathode and an aerating rate of $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ using carbon cloth as cathode, respectively, and the corresponding rate constants were $7.20 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and $11.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectively.

Key words: bisphenol A; TiO_2 ; nanotube arrays; Fe-doping; solar light; photoelectrocatalysis

双酚 A (bisphenol A, BPA) 广泛应用于聚碳酸酯塑料和环氧树脂的制造中^[1], 由于其产品的产量巨大且应用广泛, 大量 BPA 进入水环境中^[2]. 如今, 河流、湖泊和海洋中普遍发现 BPA 的存在^[3]. BPA 是一种典型的内分泌干扰物, 许多研究表明人类接触 BPA 会对健康造成不利影响^[4, 5]. 因此, 研究高效去除水中 BPA 的技术对环境治理及人类健康都显得尤为迫切. 目前, BPA 的去除方法主要包括微生物降解^[6]、电化学氧化^[7, 8]、芬顿氧化^[9, 10]

以及光催化降解^[11]等.

光电催化技术作为一种高效的高级氧化技术近年来被广泛应用于内分泌干扰物^[12]和药物^[13, 14]等有机污染物的去除中, 但采用该技术降解 BPA 的报

收稿日期: 2014-08-15; 修订日期: 2014-09-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(21367002)

作者简介: 项国梁(1990~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: osmand1102@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: xxzx7514@hotmail.com

道较少^[15~18]. Brugnera 等^[16]研究了 TiO_2 纳米管阵列紫外光光电催化降解 BPA, 取得良好的效果. 但紫外光辐射只占整个太阳光谱的 4% 左右, 因此, 有必要增强 TiO_2 纳米管阵列在可见光区的光吸收能力以提升其在太阳光照射下对 BPA 的光电催化降解能力. 其中, 过渡金属离子(尤其是 Fe^{3+})掺杂是一种提高 TiO_2 纳米管阵列可见光吸收性能的有效方法^[19, 20].

因此, 制备掺铁 TiO_2 纳米管阵列, 考察 BPA 在模拟太阳光照射下光电催化体系中的降解效果, 分析 Fe 掺杂量、电流密度等因素对降解的影响, 探究在不同阴极材料下曝气对降解效果的提升作用, 以期为水体中 BPA 的去除提供新的思路.

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

高纯钛箔(纯度 $\geq 99.6\%$, 厚度 0.3 mm)购于宝鸡市益豪金属材料有限公司, 碳布购于上海河森电器有限公司. BPA 标准品(色谱纯, 纯度 99.9%)和甲醇(色谱纯)购于 Sigma-Aldrich 公司. 其他试剂 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4F 、丙三醇、 Na_2SO_4 、 NaOH 和 H_2SO_4 等均为分析纯. 实验用水为超纯水.

BPA 储备液($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的配制: 称取 0.100 g BPA 标准品, 用 5 mL 甲醇溶解并置于 1 000 mL 容量瓶, 超纯水定容, 4°C 下保存待用.

BPA 反应液的配制: 取一定量的储备液用超纯水稀释至所需的浓度.

1.2 掺铁 TiO_2 纳米管阵列的制备及表征

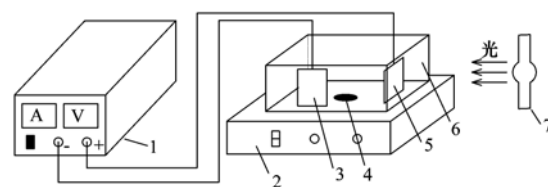
采用阳极氧化-浸渍沉积法制备掺铁 TiO_2 纳米管阵列(Fe doped titanium dioxide nanatube arrays, Fe/TNA), 优化自 Xu 等的报道^[21], 具体过程如下: 将钛箔裁减至合适尺寸($4 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$)后分别用 500 目、1 000 目及 1 500 目金相砂纸摩擦至表面无明显划痕, 依次用无水乙醇和超纯水超声清洗 10 min, 风干; 以经预处理后的钛箔为阳极, 石墨板为阴极, 丙三醇溶液 $[0.5\% \omega(\text{NH}_4\text{F}) + 10\% \omega(\text{H}_2\text{O})]$ 为电解质, 恒压 20 V 下阳极氧化 2 h, 然后用大量水冲洗阳极材料, 待阳极材料风干后置于一定浓度(0.1 、 0.5 或 $0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液中静置 5 min, 小心清洗后风干, 此过程重复 2 次; 将样品置于管式电阻炉中于 500°C 下煅烧 2 h, 控制升温速率为 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 冷却至室温后即得不同 Fe 掺杂量的 Fe/TNA (分别记为 Fe/TNA-1、Fe/TNA-5 和 Fe/TNA-9). 除无需 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 浸渍外, 未掺杂

的 TiO_2 纳米管阵列的制备过程与上述过程一致, 样品记为 TNA.

采用场发射扫描电镜(field emission scanning electron microscopy, FESEM, 型号 SU8020, 日本日立)观察 TNA 和 Fe/TNA 的表面形貌, 放大倍数为 8 万倍; 采用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD, 型号 D/MAX2500 18Kw, 日本理学)分析 TNA 和 Fe/TNA 的晶型, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, 波长 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 扫描范围 $20^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速率 $10(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$; 采用紫外-可见漫反射(UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, DRS, 型号 UV-2501PC, 日本岛津)表征 TNA 和 Fe/TNA 的光吸收特性, 扫描波长范围 250 ~ 700 nm.

1.3 光电催化反应装置及实验

光电催化反应装置如图 1 所示. 以 150 W 氙灯(AHD150, 深圳安宏达)为模拟太阳光光源; 反应器为自制长方体形石英玻璃反应器(长 $\times$ 宽 $\times$ 高 = $10 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$), 有效容积 300 mL; 光阳极和阴极相对垂直放置于反应器中, 光阳极靠近反应器壁, 与光源平行相对且距离保持在 10 cm (此处光照强度为 $25 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$); 由稳流稳压电源(DH1718E-4, 北京大华电子)提供电流值为 $0.01 \sim 0.03 \text{ A}$ 的恒定电流(对应电流密度 $0.38 \sim 1.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).



1. 稳流稳压电源; 2. 磁力搅拌器; 3. 阴极;
4. 搅拌子; 5. 光阳极; 6. 石英玻璃反应器; 7. 氙灯

图 1 光电催化反应装置示意

Fig. 1 Experimental set-up of photoelectrocatalytic reaction

在光电催化反应中, 将 200 mL BPA 反应液($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)置于反应器中, 加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 作为支撑电解质, 并用浓度分别为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 和 NaOH 调节 $\text{pH} = 3$, 阳极材料为 TNA 或 Fe/TNA, 阴极为钛箔. 反应温度控制在 35°C 以下, 反应过程中以固定速率持续搅拌. 在考察不同阴极材料(钛箔或碳布)下曝气对光电催化降解 BPA 的影响实验中, 在阴极附近以一定速率(0.2 、 0.5 或 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$)向反应器中通入空气, 每组实验前均先曝气 10 min, 使溶液充分充氧. 反应过程中每隔一定时间取 2 mL 样品, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜后待测.

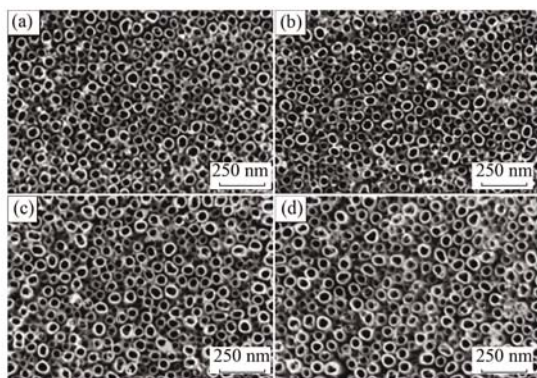
1.4 分析方法

利用高效液相色谱仪(Agilent 1100series, 安捷伦)进行BPA浓度检测. 色谱柱为Agilent Eclipse XDB-C18(5 μm , 4.6 mm $\times$ 150 mm), 柱温: 25 $^{\circ}\text{C}$; 流动相为乙腈: 水 = 35: 65 (体积比), 流速: 1.0 mL $\cdot\text{min}^{-1}$; 检测波长: 220 nm, 进样体积: 10 μL . H_2O_2 浓度采用草酸钛钾法^[22]测定.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 纳米管阵列表征结果

图2为TNA和Fe/TNA的FESEM图. 从中可见, 纳米管呈阵列形态紧密排列, 纳米管直径约35~60 nm, 管壁厚度约10~15 nm. 对比图2可以发现, 掺杂后 TiO_2 纳米管阵列表面形貌未发生明显变化, 仍为紧密排列的管状结构, 但有少部分纳米管被堵塞, 且随着 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度的增大, 堵塞现象越明显. TNA在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液浸渍时, Fe^{3+} 吸附在TNA的表面, 随着沉积过程的进行, 一些 Fe^{3+} 逐渐水解成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体并黏附于TNA表面, 煅烧后 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 脱水生成 Fe_2O_3 , 一部分的 Fe^{3+} 则进入TNA的晶格中最终形成Fe/TNA^[23], 因此, 如果 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度过大, 过多 Fe_2O_3 沉积在纳米管口就会导致堵塞现象的发生.



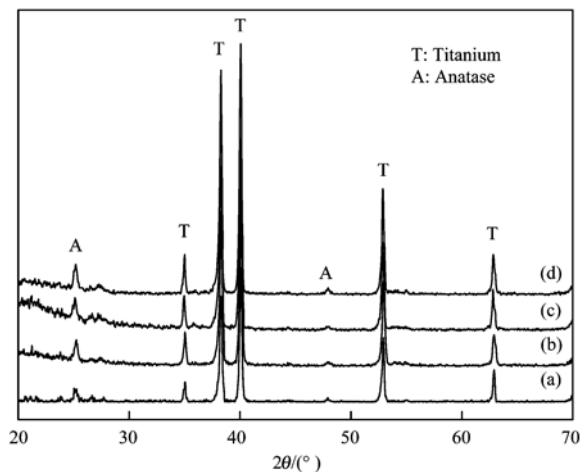
(a) TNA; (b) Fe/TNA-1; (c) Fe/TNA-5 和 (d) Fe/TNA-9

图2 TiO_2 纳米管阵列的FESEM照片

Fig. 2 FESEM images of TNA, Fe/TNA-1, Fe/TNA-5 and Fe/TNA-9

图3为TNA和Fe/TNA的XRD图谱. 从中可见, 经过500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后, TNA和Fe/TNA上 TiO_2 的主要晶型为锐钛矿型, 且它们的特征吸收峰相互重叠, 说明Fe的掺杂未破坏 TiO_2 的晶型. 但是图谱中并未发现含铁物相, 可能是由于Fe的含量比较低^[21].

图4为TNA和Fe/TNA的紫外-可见吸收光谱. 可以看出, TNA的光吸收边界为368.5 nm, 对应于



(a) TNA; (b) Fe/TNA-1; (c) Fe/TNA-5 和 (d) Fe/TNA-9

图3 TiO_2 纳米管阵列的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of TNA, Fe/TNA-1, Fe/TNA-5 and Fe/TNA-9

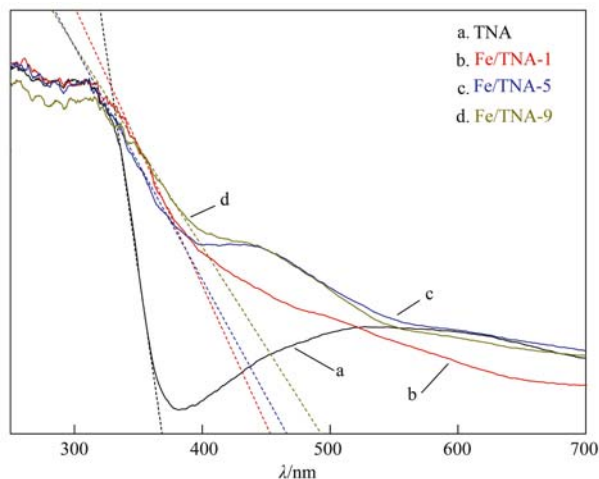


图4 TiO_2 纳米管阵列的UV-Vis DRS图谱

Fig. 4 UV-Vis DRS spectra of TiO_2 nanotube arrays

锐钛矿型 TiO_2 的本征吸收^[24, 25], 通过公式 $E_g = hc/\lambda$ ^[26](式中, E_g 为带隙能, eV; h 为Planck常量, 4.14×10^{-15} eV $\cdot\text{s}$; c 为光速, 2.99×10^8 m $\cdot\text{s}^{-1}$)计算得到其禁带宽度为3.36 eV; TNA在400~700 nm波长范围内的吸收则是由纳米管孔隙或裂缝引起的光散射引起的^[27]. 经过掺杂改性后的 TiO_2 纳米管阵列的光吸收边界发生了红移, 且随 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液浓度的增大, 红移现象越明显, Fe/TNA-1、Fe/TNA-5和Fe/TNA-9计算得到的禁带宽度分别为2.74、2.67和2.52 eV. Fe/TNA-1、Fe/TNA-5和Fe/TNA-9在400 nm附近的光吸收增强是 Fe^{3+} 的3d轨道与 TiO_2 的导带或价带之间的电子跃迁引起的, 在550 nm附近的光吸收增强则归因于 Fe^{3+}

的 $d-d$ 轨道跃迁 ($^2T_{2g} \rightarrow ^2A_{2g}, ^2T_{1g}$) 或相互作用的 Fe 离子之间的电荷迁移跃迁 ($Fe^{3+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+} + Fe^{2+}$)^[21].

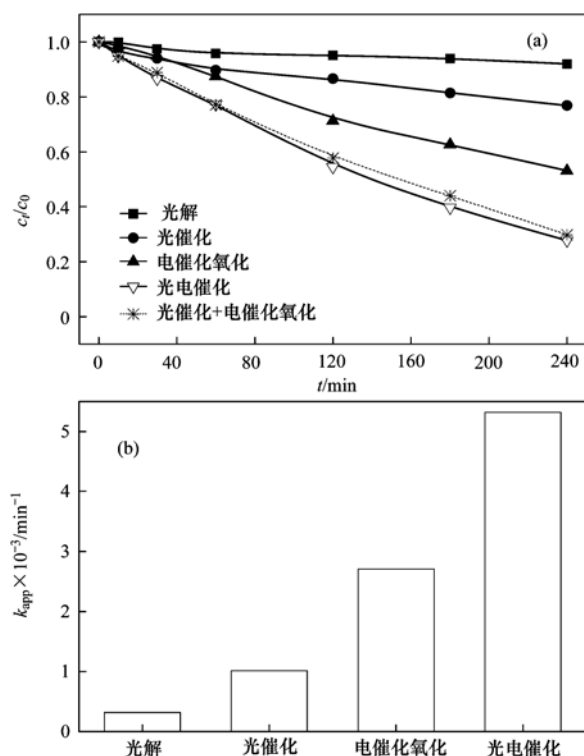
2.2 不同体系的降解效果

图 5(a) 给出了 BPA 在单独光解、光催化、电催化氧化以及光电催化作用下的降解效果. BPA 的光电催化降解过程符合准一级反应^[16, 17], 用方程 (1) 进行拟合:

$$\ln(c_0/c_t) = k_{app}t + C \quad (1)$$

式中, c_0 为 BPA 初始浓度, $mg \cdot L^{-1}$; c_t 为 t 时刻 BPA 的浓度 $mg \cdot L^{-1}$; k_{app} 为表观反应速率常数, min^{-1} ; C 为常数. BPA 在不同体系中的反应速率常数见图 5(b).

由图 5 可见, BPA 在模拟太阳光的照射下几乎不发生光解, 4 h 降解率仅 8.0%; 在光电催化作用下, 4 h 的降解率达 72.3%, 反应速率为 $5.32 \times 10^{-3} min^{-1}$, 而在光催化和电催化氧化作用下的降解率分别为 23.2% 和 46.9%, 反应速率分别仅为光电催化过程的 19.0% 和 50.9%, 显然, 光电催化具有比光催化和电催化氧化更高的 BPA 降解能力. 此外,



反应条件: 阳极为 Fe/TNA-9, 阴极为钛箔,
电流密度为 $1.15 mA \cdot cm^{-2}$

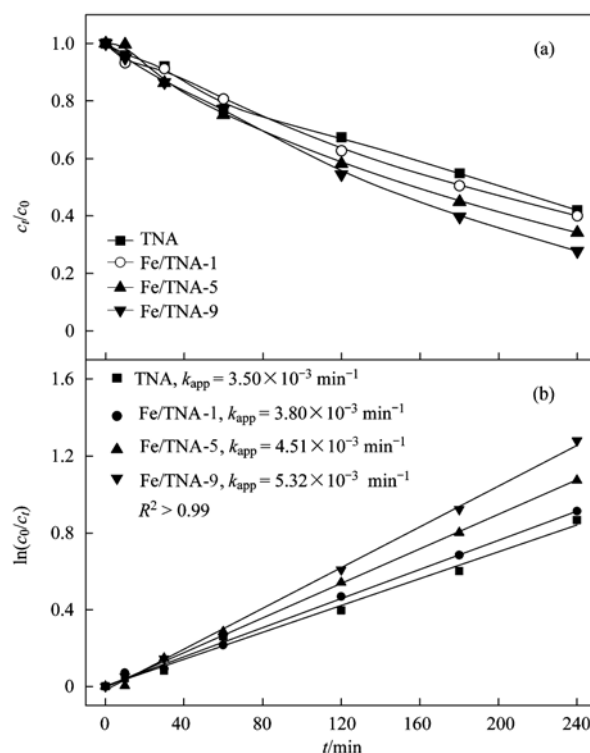
图 5 BPA 在不同体系下的降解曲线及其反应速率常数

Fig. 5 Degradation curves of BPA in different systems and the corresponding rate constants

光电催化降解率大于光催化和电催化氧化降解率的累加[图 5(a) 中虚线], 说明在光电催化反应不是光催化和电催化氧化简单叠加引起的, 两者的协同作用将在 2.4 节中阐述.

2.3 Fe 掺杂量的影响

图 6 为 TNA 和 Fe/TNA 光电催化对 BPA 的降解曲线及相应的动力学拟合曲线. 可以看出, TNA 表现出较好的光电催化反应活性, 反应 4 h, BPA 的降解率和反应速率分别为 58.0% 和 $3.50 \times 10^{-3} min^{-1}$. 可能有两方面的原因: 一是 TNA 的表面缺陷使其可以被可见光激发^[21], 二是加在 TNA 上的恒定电流使其表面发生电催化氧化反应^[15, 28]. 同时, Fe/TNA 对 BPA 的降解效果优于 TNA, 且降解率和反应速率随 Fe 掺杂量的增加而增大. 以 Fe/TNA-1、Fe/TNA-5 或 Fe/TNA-9 为光阳极时 BPA 的降解率比 TNA 分别增加了 2.1%、7.8% 和 14.2%, 反应速率则比 TNA 分别提高了 8.6%、28.9% 和 52.0%. 这主要是因为所制备的 Fe/TNA 在可见光区具有较好的吸收能力, 且它们的禁带宽度小于 TNA (UV-Vis DRS 表征结果), 表明 Fe/TNA 可以被



反应条件: 阳极为 TNA 或 Fe/TNA, 阴极为钛箔,
电流密度为 $1.15 mA \cdot cm^{-2}$

图 6 Fe 掺杂量对光电催化降解 BPA 的影响

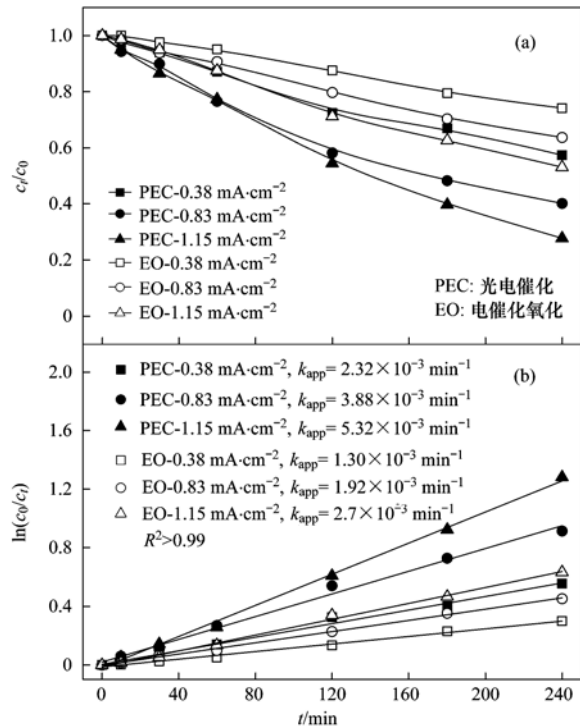
Fig. 6 Effect of Fe doping content on photoelectrocatalytic degradation of BPA

可见光激发并产生更多的光生电子和空穴参与反应^[29],提高光催化反应性能;此外,Fe 掺杂还能提高 TiO₂ 纳米管阵列的电催化氧化能力^[30],两方面的积极效应共同决定了 Fe/TNA 拥有比 TNA 更高的光电催化反应活性. 在后续实验中,选择 Fe/TNA-9 作为光阳极.

2.4 电流密度的影响

图 7 为电流密度对 BPA 光电催化和电催化氧化降解率和反应速率的影响. 从中可见,BPA 的光电催化降解率和反应速率都随着电流密度的增加而增大,电流密度为 0.38、0.83 和 1.15 mA·cm⁻²时,反应 4 h,BPA 的降解率分别为 46.6%、59.9% 和 72.2%,反应速率分别为 2.32 × 10⁻³、3.88 × 10⁻³ 和 5.32 × 10⁻³ min⁻¹. 这说明实验所采用的电流提供了足够高的偏压,在 Fe/TNA-9 上形成电压梯度以驱使光生空穴和电子分离^[16],从而促使 BPA 更快降解. 为进一步体现电流密度对 Fe/TNA-9 光电催化效能的提升程度,采用方程(2)计算光电催化反应中的电化学增强效应值^[15],计算结果见表 1.

$$E = \frac{k_{PEC} - k_{EO}}{k_{PEC}} \times 100\% \quad (2)$$



反应条件:阳极为 Fe/TNA-9,阴极为钛箔,
电流密度为 0.38 ~ 1.15 mA·cm⁻²

图 7 电流密度对光电催化和电催化氧化降解 BPA 的影响
Fig. 7 Effect of current intensity on photoelectrocatalytic and electrocatalytic oxidation degradation of BPA

式中, k_{PEC} 和 k_{PC} 分别为光电催化和光催化反应表观速率常数. 计算结果证实了电流的引入对 Fe/TNA-9 降解 BPA 有明显的增强效应,且随着电流值的增大,增强效应越明显.

需要注意的是,BPA 的电催化氧化降解也表现出与光电催化相似趋势,在电流密度为 0.38、0.83 和 1.15 mA·cm⁻²下反应 4 h,BPA 的电催化氧化降解率分别为 25.9%、36.4% 和 46.9%,反应速率分别为 1.30 × 10⁻³、1.92 × 10⁻³ 和 2.71 × 10⁻³ min⁻¹. 这表明电催化氧化对 BPA 的光电催化降解有较大的贡献. 为了排除电催化氧化的单独贡献,通过方程(3)计算了不同电流密度下光电催化过程中光催化与电催化氧化的协同效应强度(S)^[15],结果见表 1.

$$S = \frac{k_{PEC} - (k_{PC} + k_{EO})}{k_{PEC}} \times 100\% \quad (3)$$

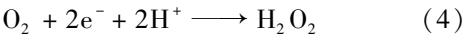
式中, k_{PEC} 、 k_{PC} 和 k_{EO} 分别为光电催化、光催化和电催化氧化反应表观速率常数; $S > 0$,说明有协同效应, $S \leq 0$,则无协同效应. 结果显示所有的 S 值都大于零,说明光电催化反应过程中,光催化和电催化氧化作用并不是简单的叠加,而是产生了协同作用.

表 1 光电催化降解过程的电化学增强值和协同效应强度

Table 1 Degree of electrochemical enhancement and synergy in the PEC process		
电流密度/mA·cm ⁻²	$E/\%$	$S/\%$
0.38	56.5	0.86
0.83	74.0	24.5
1.15	81.0	30.0

2.5 曝气的影响

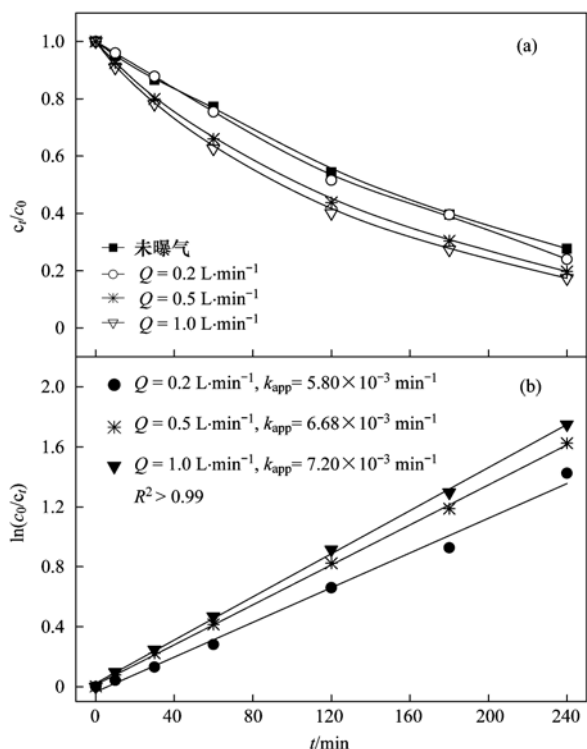
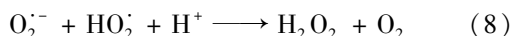
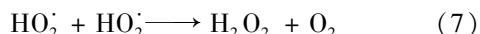
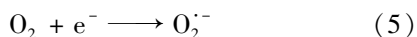
添加 O₂ 和 H₂O₂ 等氧化剂是提高光催化降解效率的有效手段^[31],在光电催化体系中,则可以通过在碳质阴极(如活性炭纤维、碳毡和石墨棒等)附近曝气,通过 O₂ 的双原子电化学反应持续提供 H₂O₂[反应(4)]^[32],从而促进光电催化体系的降解效率,因此,分别考察以钛箔和碳布为阴极时曝气对光电催化降解 BPA 的影响.



2.5.1 以钛箔为阴极曝气的影响

图 8(a) 为不同曝气速率下 BPA 的光电催化降解曲线,图 8(b) 为相应的反应动力学拟合曲线. 从中可见,相比单纯光电催化,在以一定速率通入空气的反应中,BPA 的降解率及反应速率都有所增加,且随着曝气速率的增大而增大. 反应 4 h 后,在曝气速率为 0.2、0.5 和 1.0 L·min⁻¹ 条件下,BPA 的

降解率分别为 76.0%、80.4% 和 82.7%, 相比单纯光电催化分别增加了 3.7%、8.1% 和 10.4%; 反应速率分别为 5.80×10^{-3} 、 6.68×10^{-3} 和 $7.20 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 相比单纯光电催化提高了 9.0%、23.7% 和 35.3%。通过测定无光照和 BPA 条件下(其他条件一致)溶液中 H₂O₂ 浓度, 发现以钛箔为阴极的光电催化体系在曝气条件下未能产 H₂O₂。但是, 一些研究结果表明 O₂ 的存在对光催化反应具有促进作用^[33, 34], 因此可以推断其中起主要作用的是 O₂。O₂ 是常用且相对高效的电子受体^[35], 可以捕获光生电子, 抑制光生电子和空穴复合同时, 还能额外产生 O₂^{•-}、•OH 和 H₂O₂ 等活性物种[反应(5)~反应(9)]^[36], 对 BPA 的降解产生积极效应。随着曝气速率的增大, 产生更多的活性物种, 因此降解率和降解速率得到提高。



反应条件: 阳极 Fe/TNA-9, 钛箔为阴极, 电流密度为 $1.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

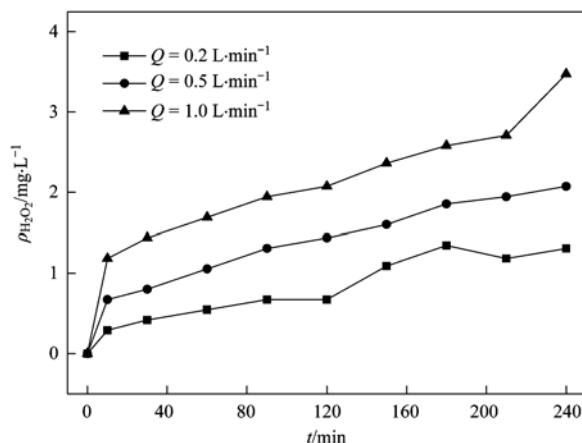
图 8 以钛箔为阴极时不同曝气速率光电催化降解 BPA 的影响

Fig. 8 Photoelectrocatalytic degradation of BPA at various aeration rate when titanium foil was used as the cathode

2.5.2 以碳布为阴极曝气的影响

通过碳布暗吸附实验发现碳布吸附对 BPA 降解率的贡献小于 5%, 可忽略不计。

不同曝气速率下 H₂O₂ 的产量如图 9 所示, BPA 的降解曲线和反应动力学拟合曲线见图 10。由图 10 可以看到, 当曝气速率为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 光电催化反应 4 h, BPA 的降解率为 94.1%, 比单纯光电催化增加了 21.8%; 反应速率为 $11.60 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 是单纯光电催化的 2.2 倍。同时, 还发现反应后 H₂O₂ 的质量浓度小于 $0.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 这说明 H₂O₂ 参与了光电催化反应, 且 H₂O₂ 的存在大大提高了光电催化降解 BPA 的效率。因为 H₂O₂ 具有很高的氧化电势及亲电子性, 是一种比 O₂ 更好的电子受体^[31, 37], 在光电催化中可以捕获光生电子, 抑制光生电子和空穴复合的同时产生 •OH [反应(10)]^[38, 39], 从而促进光电催化对 BPA 的降解。

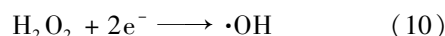


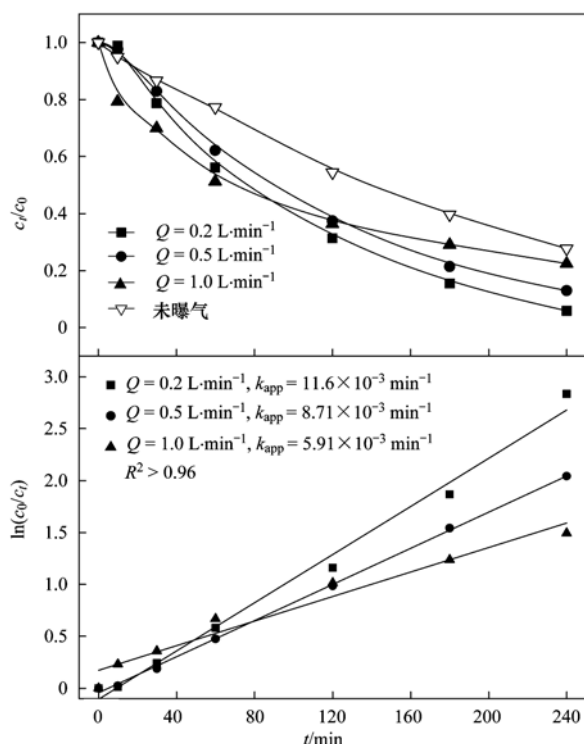
反应条件: 阳极 Fe/TNA-9, 阴极为碳布, 电流密度为 $1.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, pH = 3, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, 无光照和 BPA

图 9 不同曝气速率下 H₂O₂ 的产量

Fig. 9 Yield of H₂O₂ at various aeration rates

此外, 随着曝气速率的增加, BPA 的降解率和反应速率反而降低。这是因为, 随着曝气速率的增加, H₂O₂ 的产量也随之增大[图 9], 超过了 H₂O₂ 的最佳量, 过量的 H₂O₂ 会捕获 •OH, 产生氧化能力相对较弱的 HO₂[•] 和 O₂ 等物质[反应(11)、反应(12)]^[38, 40], 从而降低了其强化作用。虽然如此, 但在反应的前 80 min, BPA 在曝气速率为 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 反应中的降解速率大于 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的反应, 可能是因为曝气速率为 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, H₂O₂ 的初始产生速率和产量都较高, 因此在反应初期可以提供适量的 H₂O₂ 以强化光电催化降解 BPA。





反应条件: 阳极为 Fe/TNA-9, 阴极为碳布,

电流密度为 $1.15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

图 10 以碳布为阴极时不同曝气速率光电催化降解 BPA 的影响

Fig. 10 Photoelectrocatalytic degradation of BPA at various aeration rate using carbon cloth as the cathode

3 结论

(1) 采用阳极氧化-浸渍沉积法制备的 Fe/TNA 具有规则排列的管状结构, Fe 的掺杂未改变 TiO_2 纳米管阵列的表面形貌和晶型, 但改变了其光吸收性能, Fe/TNA 的光吸收边界发生红移, 在可见光区有明显的吸收。

(2) 在模拟太阳光照射下, Fe/TNA 光电催化对 BPA 降解效果优于 TNA, 反应 4 h, BPA 的降解率相差 14.2%, 降解过程符合准一级反应动力学方程; Fe 掺杂量和电流密度对降解效率有较大影响。

(3) 反应过程中曝气可以明显提高 Fe/TNA 光电催化降解 BPA 的效果, 钛箔为阴极时, 以 $1.0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率曝气可以将 BPA 降解率由单纯光电催化的 72.3% 提高至 82.7%; 碳布为阴极时曝气使反应液产生一定浓度的 H_2O_2 , 当曝气速率为 $0.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, H_2O_2 强化光电催化降解 BPA 的降解率可达 94.1%。

参考文献:

- [1] Sánchez-Polo M, Abdel Daïem M M, Ocampo-Pérez R, *et al.* Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by $\text{HO}\cdot$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\text{CO}_3^{\cdot-}/\text{HCO}_3^{\cdot-}$ radicals in aqueous phase [J]. Science of the Total Environment, 2013, **463-464**: 423-431.
- [2] Chang C, Zhu L Y, Fu Y, *et al.* Highly active Bi/BiOI composite synthesized by one-step reaction and its capacity to degrade bisphenol A under simulated solar light irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **233**: 305-314.
- [3] Zhang L, Wang W Z, Sun S M, *et al.* Elimination of BPA endocrine disruptor by magnetic $\text{BiOBr@SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ photocatalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, **148**: 164-169.
- [4] Rezg R, El-Fazaa S, Gharbi N, *et al.* Bisphenol A and human chronic diseases: Current evidences, possible mechanisms, and future perspectives [J]. Environment International, 2014, **64**: 83-90.
- [5] Khalil N, Ebert J R, Wang L, *et al.* Bisphenol A and cardiometabolic risk factors in obese children [J]. Science of the Total Environment, 2014, **470-471**: 726-732.
- [6] Chang B V, Liu J H, Liao C S. Aerobic degradation of bisphenol-A and its derivatives in river sediment [J]. Environmental Technology, 2014, **35**(4): 416-424.
- [7] Govindaraj M, Rathinam R, Sukumar C, *et al.* Electrochemical oxidation of bisphenol-A from aqueous solution using graphite electrodes [J]. Environmental Technology, 2013, **34**(4): 503-511.
- [8] Zaviska F, Drogui P, Blais J F, *et al.* Electrochemical treatment of bisphenol-A using response surface methodology [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2012, **42**(2): 95-109.
- [9] Yang X J, Tian P F, Zhang C X, *et al.* Au/carbon as Fenton-like catalysts for the oxidative degradation of bisphenol A [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, **134-135**: 145-152.
- [10] Huang W Y, Brigante M, Wu F, *et al.* Assessment of the Fe(III) -EDDS complex in Fenton-like processes: from the radical formation to the degradation of bisphenol A [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(4): 1952-1959.
- [11] Lu N, Lu Y, Liu F Y, *et al.* $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ catalyst-induced photodegradation of bisphenol A (BPA): Kinetics, toxicity and degradation pathways [J]. Chemosphere, 2013, **91**(9): 1266-1272.
- [12] Xin Y J, Gao M C, Wang Y C, *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of 4-nonylphenol in water with WO_3/TiO_2 nanotube array photoelectrodes [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **242**: 162-169.
- [13] Nie X, Chen J Y, Li G Y, *et al.* Synthesis and characterization of TiO_2 nanotube photoanode and its application in photoelectrocatalytic degradation of model environmental pharmaceuticals [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, **88**(8): 1488-1497.

- [14] Daghrir R, Drogui P, Deegan N, *et al.* Removal of chlortetracycline from spiked municipal wastewater using a photoelectrocatalytic process operated under sunlight irradiations [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **466-467**: 300-305.
- [15] Daskalaki V M, Fulgione I, Frontistis Z, *et al.* Solar light-induced photoelectrocatalytic degradation of bisphenol-A on TiO₂/ITO film anode and BDD cathode [J]. *Catalysis Today*, 2013, **209**: 74-78.
- [16] Brugnera M F, Rajeshwar K, Cardoso J C, *et al.* Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes [J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(5): 569-575.
- [17] Li X Z, He C, Graham N, *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous solution using a Au-TiO₂/ITO film [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005, **35**(7-8): 741-750.
- [18] Xie Y B, Li X Z. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by H₂O₂-assisted photoelectrocatalytic oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **138**(3): 526-533.
- [19] Wang J L, Liu C, Shen W D, *et al.* Preparation of Fe-doped TiO₂ nanotube arrays and their room-temperature ferromagnetic properties [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, **14**(8): 5951-5956.
- [20] Cao C L, Hu C G, Shen W D, *et al.* Cobalt oxide modified highly ordered TiO₂ nanotube arrays; enhanced visible light photoelectrochemical properties [J]. *Science of Advanced Materials*, 2013, **5**(9): 1256-1263.
- [21] Xu Z H, Yu J G. Visible-light-induced photoelectrochemical behaviors of Fe-modified TiO₂ nanotube arrays [J]. *Nanoscale*, 2011, **3**(8): 3138-3144.
- [22] Sellers R M. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (iv) oxalate [J]. *Analyst*, 1980, **105**(1255): 950-954.
- [23] Wu Q, Ouyang J J, Xie K P, *et al.* Ultrasound-assisted synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO₂ nanotube array photocatalysts [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **199-200**: 410-417.
- [24] Wu Q, Su Y F, Sun L, *et al.* Preparation and visible light photocatalytic activity of Fe-N codoped TiO₂ nanotube arrays [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, **28**(3): 635-640.
- [25] Adán C, Bahamonde A, Fernández-García M, *et al.* Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **72**(1-2): 11-17.
- [26] Surolia P K, Tayade R J, Jasra R V. Effect of anions on the photocatalytic activity of Fe(III) salts impregnated TiO₂ [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**(19): 6196-6203.
- [27] Dai G P, Yu J G, Liu G. Synthesis and enhanced visible-light photoelectrocatalytic activity of p-n junction BiOI/TiO₂ nanotube arrays [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(15): 7339-7346.
- [28] Frontistis Z, Daskalaki V M, Katsaounis A, *et al.* Electrochemical enhancement of solar photocatalysis: Degradation of endocrine disruptor bisphenol-A on Ti/TiO₂ films [J]. *Water Research*, 2011, **45**(9): 2996-3004.
- [29] Tu Y F, Huang S Y, Sang J P, *et al.* Preparation of Fe-doped TiO₂ nanotube arrays and their photocatalytic activities under visible light [J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, **45**(2): 224-229.
- [30] Cong Y Q, Li Z, Zhang Y, *et al.* Synthesis of α -Fe₂O₃/TiO₂ nanotube arrays for photoelectro-Fenton degradation of phenol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **191**: 356-363.
- [31] Tseng D H, Juang L C, Huang H H. Effect of oxygen and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of monochlorobenzene in TiO₂ aqueous suspension [J]. *International Journal of Photoenergy*, 2012, doi: 10.1155/2012/328526.
- [32] Loaiza-Ambuludi S, Panizza M, Oturan N, *et al.* Electro-Fenton degradation of anti-inflammatory drug ibuprofen in hydroorganic medium [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, **702**: 31-36.
- [33] 李明洁, 喻泽斌, 陈颖, 等. TiO₂ 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机制研究 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2612-2619.
- [34] Diesen V, Jonsson M. Effects of O₂ and H₂O₂ on TiO₂ photocatalytic efficiency quantified by formaldehyde formation from tris (hydroxymethyl) aminomethane [J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2013, **16**(1): 16-22.
- [35] Dionysiou D D, Suidan M T, Baudin I, *et al.* Effect of hydrogen peroxide on the destruction of organic contaminants-synergism and inhibition in a continuous-mode photocatalytic reactor [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **50**(4): 259-269.
- [36] Guo Z C, Chen B, Mu J B, *et al.* Iron phthalocyanine/TiO₂ nanofiber heterostructures with enhanced visible photocatalytic activity assisted with H₂O₂ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **219-220**: 156-163.
- [37] Hashemzadeh F, Rahimi R, Gaffarinejad A. Influence of operational key parameters on the photocatalytic decolorization of Rhodamine B dye using Fe²⁺/H₂O₂/Nb₂O₅/UV system [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(7): 5121-5131.
- [38] Sivakumar S, Selvaraj A, Ramasamy A K, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of reactive dyes over FeTiO₃/TiO₂ heterojunction in the presence of H₂O₂ [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2013, **224**(5): 1529.
- [39] Wantala K, Khemthong P, Wittayakun J, *et al.* Visible light-irradiated degradation of alachlor on Fe-TiO₂ with assistance of H₂O₂ [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, **28**(11): 2178-2183.
- [40] Zhang Q, Li C L, Li T. Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high photon flux UV/TiO₂/H₂O₂ process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **217**: 407-413.

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-rui, 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-qing (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