

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

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

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄焯, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曾辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国峰, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α -FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Sheewanella oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收诺氟沙星的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾伟铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)
《环境科学》征订启事 (1965) 《环境科学》征稿简则 (2115) 信息 (1925, 2076, 2084, 2146)	

钯掺杂 TiO₂ 光催化降解全氟辛酸

刘晴¹, 喻泽斌^{1,2*}, 张睿涵¹, 李明洁¹, 陈颖¹, 王莉¹, 匡瑜¹, 张搏¹, 朱有慧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: 全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)以其分布广泛性、生物蓄积性、生物毒性强而成为全球关注的一种新型持久性有机污染物。采用化学还原法制备钯掺杂二氧化钛(Pd-TiO₂)催化剂,利用XRD、FESEM、UV-vis DRS对催化剂进行表征,并考察其在365 nm紫外光照射下对PFOA的光催化降解效果。结果表明,化学还原的制备方法使TiO₂粒径减小、比表面积增大且对紫外光的吸收性能增大,但并不引起PFOA光催化效果的改变。而Pd掺杂后大大增强了PFOA的降解效果,反应7 h后溶液中氟离子浓度为6.62 mg·L⁻¹,是TiO₂(P25)的7.3倍。投加俘获剂与通入氮气的实验证明,在PFOA的降解过程中·OH起重要作用,氧气的存在可促进PFOA的降解。采用UPLC-QTOF-MS对产物进行鉴定分析,PFOA的可能降解过程是经h⁺氧化后发生脱羧基反应,产生的全氟烷烃自由基(·C_nF_{2n+1})被·OH氧化,脱氟生成短链全氟羧酸。Pd能作为电子(e⁻)捕获剂、加速e⁻向O₂等电子受体的转移,从而缓解e⁻累积,提高对PFOA的降解效果。

关键词: 全氟辛酸(PFOA); TiO₂; 光催化; 钯掺杂; 反应机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2138-09 DOI: 10.13227/j. hjkx. 2015. 06. 030

Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO₂ Photocatalyst

LIU Qing¹, YU Ze-bin^{1,2*}, ZHANG Rui-han¹, LI Ming-jie¹, CHEN Ying¹, WANG Li¹, KUANG Yu¹, ZHANG Bo¹, ZHU You-hui¹

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

Abstract: Perfluorooctanoic acid (PFOA) is a new persistent organic pollutant which has got global concern for its wide distribution, high bioaccumulation and strong biological toxicity. In present study, the photocatalytic degradation of PFOA using palladium doped TiO₂ (Pd-TiO₂) prepared by chemical reduction method was investigated. The photocatalysts were characterized by XRD, FESEM and UV-vis DRS and were used for PFOA degradation under 365 nm UV irradiation. The results indicated that the grain size of TiO₂ was smaller while the specific surface area increased and the absorption of ultraviolet light also enhanced after using chemical reduction method, but all these changes had no influence on PFOA degradation. However, the degradation was significantly enhanced because of the deposition of Pd, the fluoride concentration of PFOA was 6.62 mg·L⁻¹ after 7 h irradiation which was 7.3 times higher than that of TiO₂ (P25). Experiments with the addition of trapping agent and nitrogen indicated that ·OH played an important role in PFOA degradation while the presence of O₂ accelerated the degradation. The main intermediate products of photocatalytic degradation of PFOA were authenticated by an ultra-performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry systems (UPLC-QTOF-MS). The probable photocatalytic degradation mechanism involves h⁺ attacking the carboxyl of PFOA and resulting in decarboxylation. The produced ·C_nF_{2n+1} was oxidized by ·OH underwent defluorination to form shorter-chain perfluorinated carboxylic acids. The significant enhancement of PFOA degradation can be ascribed to the palladium deposits, acting as electron traps on the Pd-TiO₂ surface, which facilitated the transfer of photogenerated electrons and retarded the accumulation of electrons.

Key words: PFOA; TiO₂; photocatalytic; palladium doping; reaction mechanism

全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)是一类重要的全氟化合物,以其稳定的化学结构及疏水疏油的特点而广泛应用于工业生产中,尤其是在制革、纺织及造纸行业大量用作表面保护材料或防水材料,同时也用于润滑剂、防火剂、着色剂的生产^[1]。研究表明,PFOA能诱发肝中毒、引起基因突变、线粒体受损等不良效应^[2],具有生殖毒性、发育毒性及神经毒性^[3,4]。PFOA具有生物蓄积性,在生物体内的蓄积水平甚至是有机氯农药和二恶英的数百倍至数千倍^[5],于2009年被《斯德哥尔摩公约》列为

持久性有机污染物,其降解方法和机制成为当今研究的热点之一。

由于PFOA中C—F键的稳定性及高电负性,自然条件下、传统的氧化还原方法均难以使其发生降解^[6,7]。目前,光降解是报道较多的PFOA处理方法,可分为直接光降解^[8,9],基于Fe³⁺、S₂O₈²⁻等物

收稿日期: 2014-10-06; 修订日期: 2015-01-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(21367002)

作者简介: 刘晴(1992~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制, E-mail: liuqing_gx@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xxzx7514@hotmail.com

质的光化学降解^[10, 11]以及采用 TiO₂^[12~14]、In₂O₃^[15~17]、Ga₂O₃^[18, 19]等作为催化剂的光催化降解。其中, TiO₂ 光催化是一种有效处理废水的高级氧化技术, 对污染物无选择性, 被广泛应用于污染物的降解中。但利用 TiO₂ 光催化技术对 PFOA 的降解只在强酸性条件下取得一定的效果^[13, 20], 且光生电子空穴对(e⁻-h⁺)易复合导致光催化活性降低。本课题组前期研究证明 TiO₂ 光激发产生的 h⁺ 是使 PFOA 降解的主要物质。但随着 h⁺ 被 PFOA 消耗, 光生 e⁻ 的转移速率慢, 可能造成累积导致反应速率下降^[12]。掺杂贵金属对 TiO₂ 进行改性是加速光生 e⁻ 与 h⁺ 分离、提高光催化活性的有效方法。Estrellan 等^[21] 采用铁铌共掺二氧化钛(Fe; Nb-TiO₂) 光催化降解 PFOA, 其对 PFOA 的降解率远远超过商品 TiO₂(P25)。Ravichandran 等^[10] 研究 Pt 掺 TiO₂ 光催化降解五氟苯甲酸, 发现 Pt 可以捕获光生 e⁻, 使 h⁺ 和 e⁻ 有效分离, 增强了 TiO₂ 的光催化活性。这些研究表明, 贵金属掺杂的方法是提高 TiO₂ 光催化降解 PFOA 的重要手段。钯(Pd)是一种能有效贮存与转移电子的贵金属, Pd 掺杂也被证明能有效提高 TiO₂ 光催化降解甲基橙等染料废水的效率^[22, 23]。因此本研究以 Pd 对 TiO₂ 进行改性, 考察 Pd 掺杂对光催化降解 PFOA 的促进作用及其促进机制, 对于解决 TiO₂ 光催化降解 PFOA 存在的电子累积问题以及提高 PFOA 的降解效果有重要意义。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

商品 TiO₂(P25)(德国 Degussa 公司); 氯化钯(PdCl₂, 99%)、全氟辛酸(PFOA, 96%)均来自 Sigma Aldrich 公司; 氟化钠(NaF)、氢氧化钠(NaOH)、高氯酸(HClO₄)、叔丁醇(C₄H₁₀O)均为分析纯; 甲醇(CH₃OH, 色谱纯); 工业氮气(N₂)

1.2 Pd-TiO₂ 催化剂的制备

采用化学还原法制备 Pd-TiO₂ 催化剂^[24]。称取一定量的 TiO₂ 于 400℃ 下活化 1 h, 冷却至室温后将其配制为 12.5 g·L⁻¹ 的悬浮液, 超声分散 20 min, 经过滤, 干燥与研磨后制得样品记为 TiO₂-H; 取部分超声后的 TiO₂ 悬浮液按摩尔比 $n(\text{Pd}^{2+}):n(\text{Ti}^{4+})$ 为 0.5%、0.75%、1%、1.5% 加入一定量的 PdCl₂ 溶液, 搅拌 30 min; 逐滴加入 KBH₄ 溶液, 充分反应 20 min 使 Pd²⁺ 还原掺杂在 TiO₂ 上, 经过滤, 干燥与研磨后制得样品记为 $x\%$ Pd-TiO₂。

1.3 表征方法

通过场发射扫描电镜(FESEM, 型号 SU 8020, 日本日立公司)观察样品形貌, 加速电压为 10 kV; 采用 X 射线能谱仪(EDS, 型号 X-MAX 80, 英国牛津公司)分析催化剂的元素种类; 采用 X 射线衍射仪(XRD, 型号 D/MAX-2500 V, 日本理学公司)分析样品的晶相及晶型结构, 其辐射源为 Cu-Kα, 波长 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 扫描范围 2θ 为 20° ~ 70°; 采用紫外-可见漫反射仪(DRS, 型号 UV-2501PC, 日本岛津公司)测定 Pd-TiO₂ 催化剂的紫外-可见漫反射吸收光谱, 扫描范围为 200 ~ 700 nm。采用比表面积测定仪(型号 SSA3600, 北京比奥德仪器有限公司)测定催化剂的比表面积。

1.4 光催化反应装置与实验方法

采用自制外照式光催化反应器进行 PFOA 降解实验, 装置如图 1 所示。光源为中心波长 365 nm 的高压汞灯, 反应器为带有冷却夹套的圆柱形石英容器, 采用针管使气体从反应器底部曝入, 流速为 40 mL·min⁻¹。分别以 TiO₂(P25)、TiO₂-H 和 Pd-TiO₂ 为催化剂进行光催化实验: 将 170 mL PFOA 反应液(HClO₄、NaOH 溶液调节 pH)和催化剂加入石英反应器中, 用磁力搅拌器搅拌并通入空气曝气, 接通冷却水使反应液温度保持在 25℃。在无光照下曝气 30 min, 当 PFOA 达到吸附平衡后打开紫外灯进行光催化反应。按一定时间取样, 样品经 0.22 μm 尼龙滤膜过滤后检测滤液中的氟离子浓度。

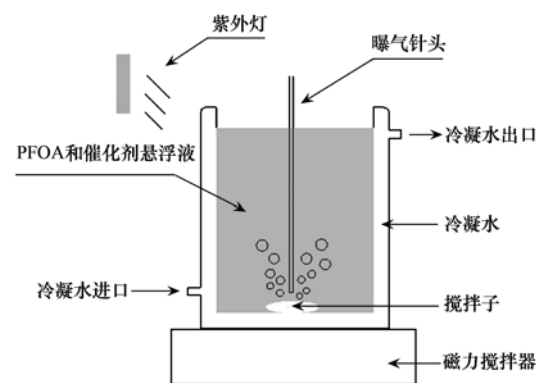


图1 光催化反应器

Fig. 1 Schematic diagram of the photoreactor

1.5 分析方法

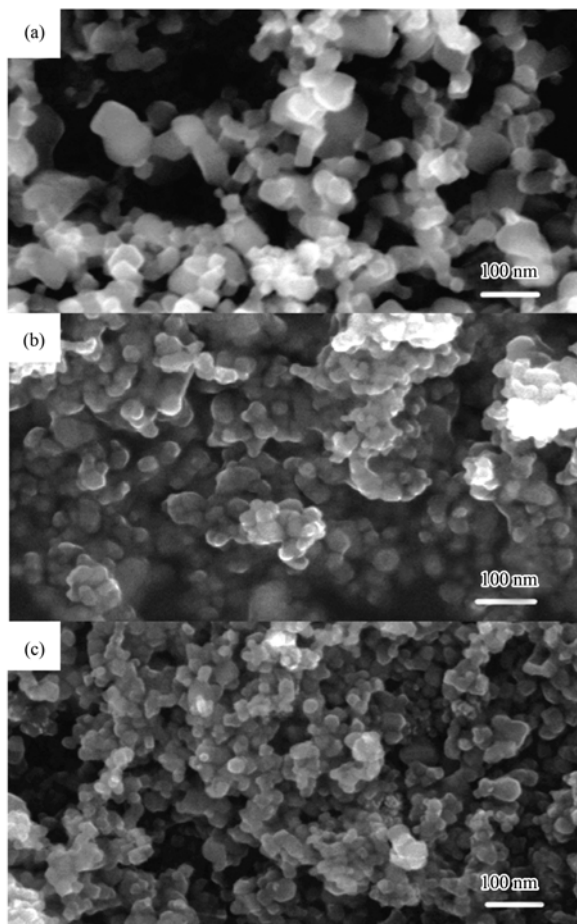
以降解产物氟离子的浓度来表征 PFOA 的降解情况。采用离子选择电极法对反应液中的氟离子浓度进行测定, 离子计型号为 PXS-270(上海雷磁公司), 氟离子选择电极型号为 PF-1-01, 参比电极型号为 232-01。

产物鉴定采用超高效液相色谱/高分辨质谱联用仪 (UPLC/QTOF/MS) 进行分析, 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 μm , 2.1 mm $\times$ 100 mm); 流动相 A 为 2.5 mmol $\cdot$ L⁻¹ 醋酸铵溶液, B 为乙腈; 采用梯度洗脱, 流动相 A 的变化为: 0 ~ 1 min, 10% ~ 30%; 1 ~ 3 min, 30% ~ 45%; 3 ~ 4 min, 45% ~ 65%; 4 ~ 7 min, 65% ~ 10%. 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 流速: 0.4 mL $\cdot$ min⁻¹; 进样量: 3 μL . 质谱条件: 离子化模式为 ESI 负离子模式; 源温度: 100 $^{\circ}\text{C}$; 去溶剂温度: 400 $^{\circ}\text{C}$; 去溶剂气体流速: 800 L $\cdot$ h⁻¹; 毛细管电压: 2.5 kV; 进样锥电压: 40 kV; 碰撞能量: 6 V.

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

为对比催化剂的表面形态进行了场发射扫描电镜 (FESEM) 分析, 结果如图 2 所示, 分别为放大倍



(a) TiO_2 (P25); (b) TiO_2 -H; (c) Pd-TiO_2

图 2 3 种催化剂的 FESEM 图

Fig. 2 Field emission scanning electron microscopy image of the catalysts

数 100×10^3 的 TiO_2 (P25)、 TiO_2 -H 和 Pd-TiO_2 . 从图 2(a) 可以看出, TiO_2 (P25) 微粒尺寸不均一, 直径在 20 ~ 70 nm 范围内, 呈不规则的纳米微晶结构; 图 2(b) 所示的 TiO_2 -H 和图 2(c) 所示的 Pd-TiO_2 微粒结构与 TiO_2 (P25) 相似且分布较均匀, 二者粒径相对较小, 直径在 20 ~ 50 nm 范围内, 但 Pd-TiO_2 催化剂图中难以区分 Pd 在表面负载的颗粒. 通过对 3 种催化剂比表面积的测定, 发现 TiO_2 (P25)、 TiO_2 -H 和 Pd-TiO_2 的比表面积分别为 49.73、54.41、53.23 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 说明催化剂经煅烧和 KBH_4 处理后粒径相对减小, 比表面积有所增大. 对 Pd-TiO_2 整个观测区域的能谱分析 (图 3) 中检测到了 Pd 的特征峰, 且 Pd 元素的质量比为 1.16%, 原子百分比为 0.25, 掺杂量 $n(\text{Pd})/n(\text{Ti}) = 0.25/20.64 = 1.2\%$, 与理论掺杂量 1% 接近, 说明 Pd 金属微粒均匀地分布在 TiO_2 上.

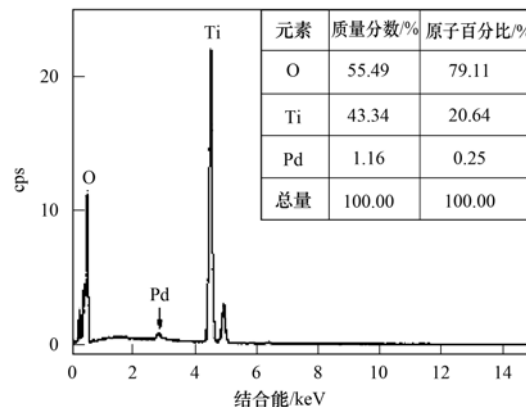
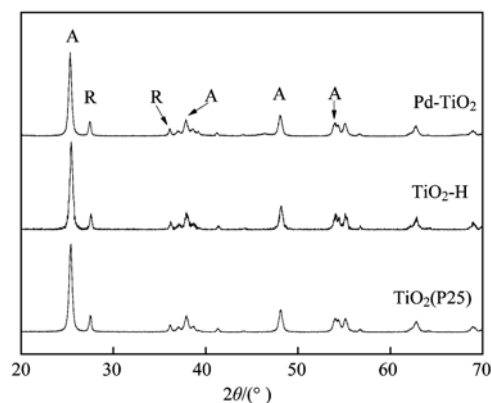
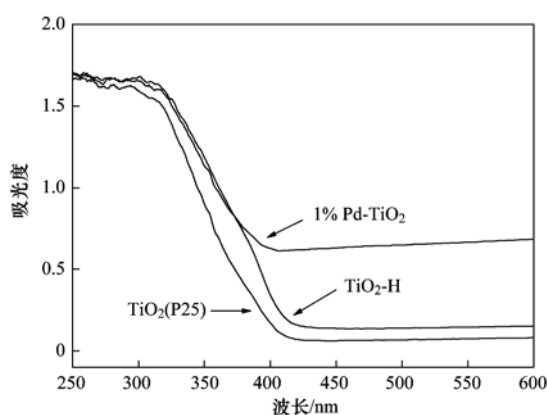


图 3 Pd-TiO_2 催化剂的 EDS 图

Fig. 3 Elemental EDS profile of Pd-TiO_2

图 4 为 TiO_2 (P25)、 TiO_2 -H 和 1% Pd-TiO_2 催化剂的 XRD 图. 从中可知, 两种催化剂峰形尖锐, 强度较大, 说明催化剂结晶度良好. 晶相均以锐钛矿相 (anatase, A) 为主, 含有少量的金红石相 (rutile, R). 3 种催化剂峰的位置、面积、形状均未发生明显的变化, 说明煅烧及掺杂 Pd 的过程并没有改变 TiO_2 的晶相结构. 图 4 中并没有发现 Pd 的衍射峰, 原因可能是 Pd 的掺杂量太小, 低于 X 射线衍射仪的检测限, 也有可能是 Pd 高度分散在 TiO_2 上^[23].

采用紫外-可见漫反射 (UV-vis) 表征催化剂的光吸收性能, 结果如图 5 所示. TiO_2 -H 的光吸收边缘发生微小的红移, 且在紫外和可见光区域的光吸收均有所增强. 说明煅烧和 KBH_4 处理引起了催化剂能带和光吸收的微小改变. 而 Pd 掺杂并未引起吸收边缘红移, 但大大增加催化剂在可见光区域的

图4 TiO₂ (P25)、TiO₂-H 和 Pd-TiO₂ 催化剂的 XRD 图Fig. 4 XRD patterns of TiO₂ (P25), TiO₂-H and Pd-TiO₂图5 TiO₂ (P25)、TiO₂-H 和 Pd-TiO₂ 催化剂的 UV-vis 漫反射图Fig. 5 Diffuse reflectance spectra of TiO₂ (P25), TiO₂-H and Pd-TiO₂

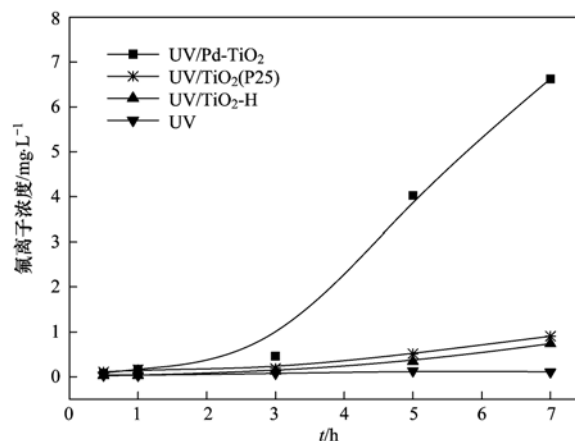
光吸收,说明 Pd 掺杂并未改变催化剂的能带,可见光区域吸收增强可能是由于金属的引入造成的^[25]。

结合以上表征分析可知,相对 TiO₂ (P25) 而言, TiO₂-H 和 Pd-TiO₂ 的晶相及晶型结构并没有发生改变,但两种催化剂的粒径有所减小,比表面积有所增大,且二者对紫外光的吸收性能均有所增强。但对比 TiO₂-H 和 Pd-TiO₂ 发现,催化剂的粒径、比表面积及光吸收性能并未因 Pd 的掺杂而发生改变,说明掺杂贵金属 Pd 对催化剂的理化性质并未造成影响。

2.2 光催化性能评价

直接光降解、TiO₂ (P25)、TiO₂-H 和 Pd-TiO₂ 光催化降解 PFOA 的对比如图 6 所示,反应条件均为 PFOA 初始浓度 40 mg·L⁻¹,催化剂用量 1 g·L⁻¹, pH = 3,通入空气为 40 mL·min⁻¹,其中 Pd-TiO₂ 的金属掺杂量为 1%。从中可知,直接紫外光照射对 PFOA 的降解几乎不起作用, TiO₂ (P25) 和 TiO₂-H

对 PFOA 有一定的降解作用,但均不高,且二者效果几乎一致,说明煅烧与 KBH₄ 处理对 PFOA 的降解没有差异。而 Pd-TiO₂ 对 PFOA 的降解效果明显优于两种 TiO₂,该体系中氟离子浓度随着时间的增加逐渐升高,7 h 时达到 6.62 mg·L⁻¹,脱氟效果分别是 TiO₂ (P25) (0.91 mg·L⁻¹) 和 TiO₂-H (0.74 mg·L⁻¹) 体系的 7.3 和 8.9 倍。

图6 UV/Pd-TiO₂、UV/TiO₂ (P25)、UV/TiO₂-H 和 UV 对 PFOA 的降解效果对比Fig. 6 Comparison of PFOA degradation by UV/Pd-TiO₂, UV/TiO₂ (P25), UV/TiO₂-H and UV methods

由此可见,金属掺杂是一种有效提高 TiO₂ 光催化活性的方法。从催化剂的表征分析中可知,3 种催化剂的晶型及晶相结构并未发生改变,虽然 TiO₂-H 的粒径相对 TiO₂ (P25) 有所减小,且比表面积有所增大,但二者对 PFOA 的降解效果几乎一致,说明粒径和比表面积的变化对 PFOA 降解的影响并不显著。在光源为 365 nm 的紫外光区域, TiO₂-H 和 Pd-TiO₂ 对光的吸收明显大于 TiO₂ (P25),但 TiO₂-H 对 PFOA 的降解并未因光吸收强度增大而有所增加,说明光吸收性能的提高对 PFOA 降解的影响也不显著,因此可认为 Pd-TiO₂ 对 PFOA 有更强的光催化活性是因为贵金属 Pd 的引入。Pd 的作用可能是捕获 e⁻,减缓光生 e⁻-h⁺ 的复合^[10],以及加速 e⁻ 向电子受体(如溶解氧)的转移,进一步产生多种活性物质^[20, 26]。

2.3 Pd 掺杂量对光催化降解 PFOA 的影响

不同金属掺杂量的 Pd-TiO₂ 对光催化降解 PFOA 的影响见图 7, PFOA 浓度 40 mg·L⁻¹,催化剂用量 1 g·L⁻¹,溶液 pH 为 3,通入空气速率为 40 mL·min⁻¹。从中可知,反应液中氟离子浓度随着 Pd 掺杂量的增大而增大,当掺杂量为 1% 时,反应 7 h

的氟离子浓度为 $1.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 说明随着金属掺杂量的增大, 催化剂的光催化性能逐渐提高, 有利于 PFOA 的降解, 但当掺杂量增大到 1.5% 时, 反应液中氟离子浓度则减小, 这是因为掺杂量过大有可能使金属成为 e^- 和 h^+ 的复合中心, 不利于 PFOA 的光催化降解^[27]. 因此金属在 TiO_2 表面的掺杂量必须控制在合适的范围内.

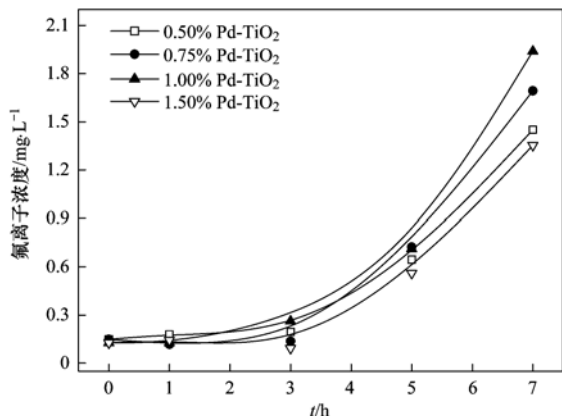


图 7 不同 Pd 掺杂量对 PFOA 降解的影响

Fig. 7 Effects of doping content of Pd on the degradation of PFOA

2.4 溶液 pH 对光催化降解 PFOA 的影响

不同初始 pH 条件下 Pd-TiO₂ 光催化降解 PFOA 的氟离子浓度随时间变化关系如图 8 所示, PFOA 浓度 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 1% Pd-TiO₂ 用量 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 通入空气速率为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 从中可知, 只有在 pH = 3 的条件下 PFOA 有明显的降解, 反应 7 h 氟离子浓度为 $5.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而当 pH 为 5、7 和 9 时, 反应液中氟离子浓度基本上没有变化. 这是因为溶液 pH 能影响 TiO₂ 的表面性质, 从而影响到有机物在 TiO₂ 表面上的吸附. TiO₂ 的等电点 pH 约为 6.25, 当 pH < 6.25 时其表面带正电荷, 更利于 PFOA 阴离子在其表面的吸附^[28]. 而碱性条件下, OH⁻ 有可能与 PFOA 在 TiO₂ 表面产生竞争吸附, 使得 PFOA 的吸附量降低.

2.5 PFOA 初始浓度对其光催化降解的影响

不同 PFOA 初始浓度对其光催化降解的影响如图 9 所示. 实验条件: 催化剂用量 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH 为 3, 通入空气速率为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 从中可以看出, Pd-TiO₂ 对浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上的 PFOA 均有较为明显的降解作用, 且随着 PFOA 初始浓度的增大, 反应液中的氟离子浓度逐渐升高. 当初始浓度为 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时光催化反应后 PFOA 的降解效果最好, 7 h 氟离子浓度为 $5.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 反应液氟离子浓度随 PFOA 初始浓度增大而增大, 可能是因为

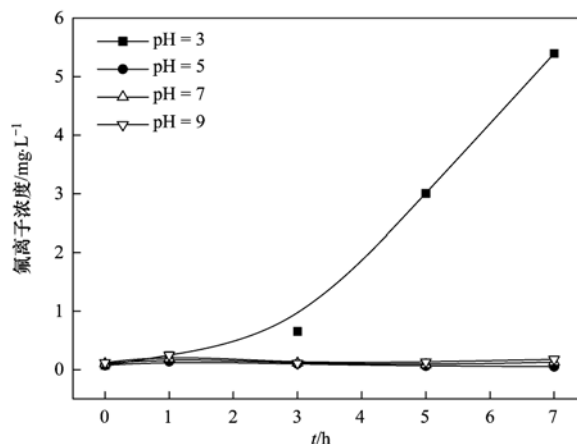


图 8 不同 pH 对光催化降解 PFOA 的影响

Fig. 8 Effects of initial pH on the degradation of PFOA

Pd-TiO₂ 体系中由于 Pd 掺杂, 光激发产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基等活性物质浓度较大, 因此增大反应物浓度有利于反应物与活性物质接触, 从而增大反应几率使降解加快^[29].

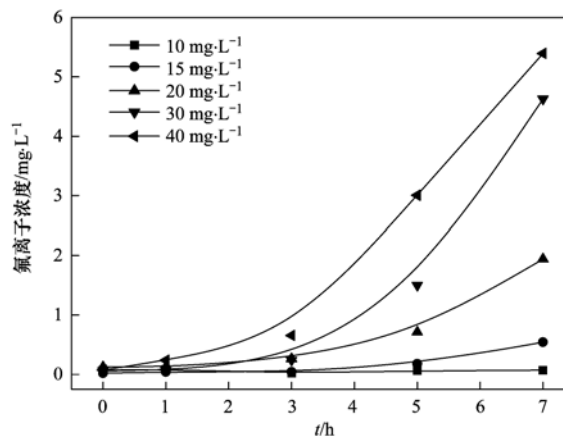


图 9 不同 PFOA 初始浓度对降解的影响

Fig. 9 Effects of initial PFOA concentration on the degradation

2.6 Pd-TiO₂ 用量对光催化降解 PFOA 的影响

实验考察了不同 1% Pd-TiO₂ 用量对光催化降解 PFOA 的影响, 结果如图 10 所示. 实验条件: PFOA 浓度 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH 为 3, 通入空气速率为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 从中可知, 所有浓度的 Pd-TiO₂ 催化剂均对 PFOA 有明显的降解效果, 随着催化剂浓度的增大, 反应液中氟离子浓度先增大再减小. 当催化剂用量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应液中氟离子浓度达到最大值, 但继续增加 Pd-TiO₂ 的投加量时, 氟离子浓度反而有所下降. 这是因为随着体系中 Pd-TiO₂ 的增多, 反应液中产生的 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$ 的量也增大, 使得活性物种浓度与 PFOA 浓度比值增加, 从而加快 PFOA 的光催化脱氟速率. 而当 Pd-TiO₂ 浓度过高

时,会导致颗粒间的相互聚集,使 h^+ 和表面活性物质生成量降低,同时会增加紫外光散射,使直射入溶液的光线减少^[30],从而降低反应速率。

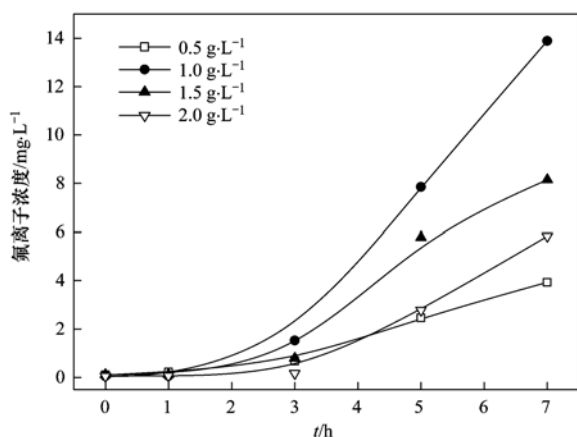


图 10 不同催化剂用量对 PFOA 降解的影响

Fig. 10 Effects of dosage of catalysts on the degradation of PFOA

3 光催化降解 PFOA 机制分析

3.1 反应气氛的影响

在最优条件下考察不同反应气氛对 PFOA 降解的影响,结果如图 11 所示. 实验条件为 PFOA 初始浓度 40 mg·L⁻¹, 1% Pd-TiO₂ 催化剂用量 1 g·L⁻¹, pH 为 3, 气体流量均为 40 mL·min⁻¹.

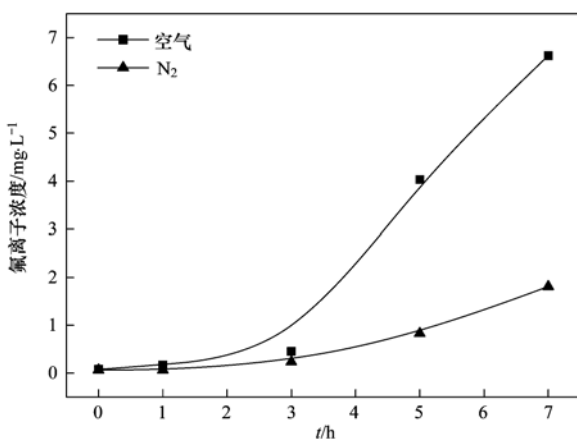
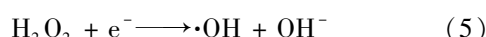
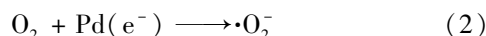
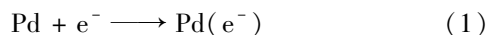


图 11 空气和氮气气氛下 PFOA 光催化降解的对比

Fig. 11 Comparison of PFOA degradation between the presence of N₂ and air

由图 11 可知,在 N₂ 曝气体系中, PFOA 的降解效果较差,反应 7 h 氟离子浓度仅为 1.81 mg·L⁻¹; 而空气曝气体系中,反应 7 h 的氟离子浓度为 6.62 mg·L⁻¹, 是氮气体系的 3.66 倍. 这可能是因为通 N₂ 时,体系中几乎不存在 O₂, 而通空气体系中,溶液中 O₂ 浓度增加,有利于光生 e⁻ 与 O₂ 反应,进而

使 PFOA 的脱氟降解增大. Panchangam 等^[20] 认为 O₂ 在 PFOA 光催化降解过程中作为电子受体,能减缓 e⁻-h⁺ 的复合,从而提高 h⁺ 与有机物的作用速率. 此外, O₂ 俘获电子后可生成·OOH 和·O₂⁻ 等自由基,以及 H₂O₂ 等活性物质,最终在紫外光激发下产生·OH^[26], 如式(1)~(6),·OH 再参与到 PFOA 及其中间产物的降解过程中.



3.2 ·OH 对 PFOA 光催化降解的贡献

为探究·OH 对降解 PFOA 的贡献,在最佳反应条件下加入异丙醇对·OH 进行捕获^[31], 结果如图 12 所示. 反应条件为: PFOA 初始浓度 40 mg·L⁻¹, 1% Pd-TiO₂ 用量 1 g·L⁻¹, 溶液 pH 为 3, 异丙醇浓度为 5 mmol·L⁻¹. 从中可以看出,未加入异丙醇时,反应 7 h 氟离子浓度为 6.62 mg·L⁻¹, 而加入异丙醇后几乎无氟离子脱出,反应 7 h 氟离子浓度仅为 0.188 mg·L⁻¹, 可见·OH 对 PFOA 降解起重要作用. Diller 等^[13] 和 Panchangam 等^[20] 认为在 TiO₂ 光催化降解 PFOA 中,激发产生的 h⁺ 夺取 PFOA 电子而引起脱羧基反应是 PFOA 降解的主要原理. 本课题组在研究 TiO₂ 光催化降解 PFOA 中也发现,·OH 对 PFOA 的反应速率贡献率并不高^[12]. 但此次投加异丙醇实验证明,在 Pd-TiO₂ 光催化体系中·OH 的贡献率明显增加,这可能是因为 Pd 掺杂后加速 e⁻ 向 O₂ 的转移及体系内·OH 的产生[式(1)~(6)],从而使·OH 的贡献率增大. 此外,投加异丙醇实验还证明,在缺少·OH 的情况下, PFOA 的降解率也是非常低的. TiO₂ 光催化降解 PFOA 过程中,催化剂表面的活性位点会被含氟产物占据,从而影响 PFOA 的降解速率^[14, 15]. 虽然 PFOA 分子上不存在能与·OH 反应的 C—H 键,但·OH 可以与 PFOA 经 h⁺ 氧化后的脱羧基产物反应,快速去除占据 h⁺ 等活性位点的吸附产物,从而有更多的 h⁺ 参与 PFOA 的降解过程. 这种·OH 与 h⁺ 的协同作用在 Pd-TiO₂ 体系中体现得更加明显,使占据 h⁺ 活性位点的产物被更快去除,从而提高 PFOA 的降解率.

3.3 反应中间产物及降解机制

通过超高效液相色谱-高分辨质谱联用仪

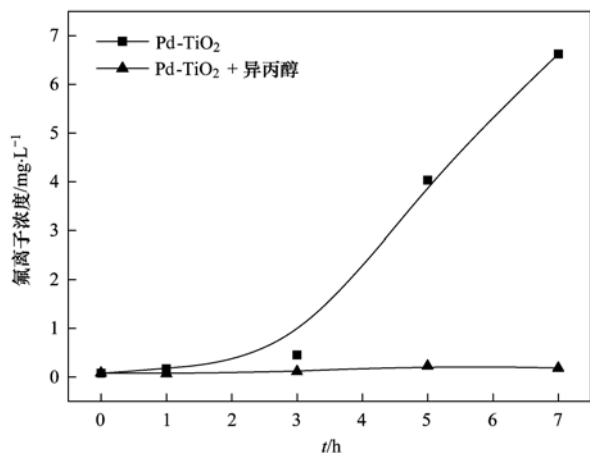


图 12 添加异丙醇对光催化降解 PFOA 的影响

Fig. 12 Effects on the PFOA degradation with the addition of isopropanol

(UPLC-QTOF/MS)定性分析反应 7 h 后的 PFOA 及其降解中间产物,总离子流图(TIC)如图 13 所示. 所检测到的中间产物均为短链的全氟羧酸,如:全氟庚酸($C_6F_{13}COOH$; $m/z = 362.9684$)、全氟己酸($C_5F_{11}COOH$; $m/z = 312.9715$)、全氟戊酸(C_4F_9COOH ; $m/z = 262.9744$)和全氟丁酸(C_3F_7COOH ; $m/z = 212.9770$),其相应的保留时间分别为 5.20、4.44、3.48 和 2.29 min.

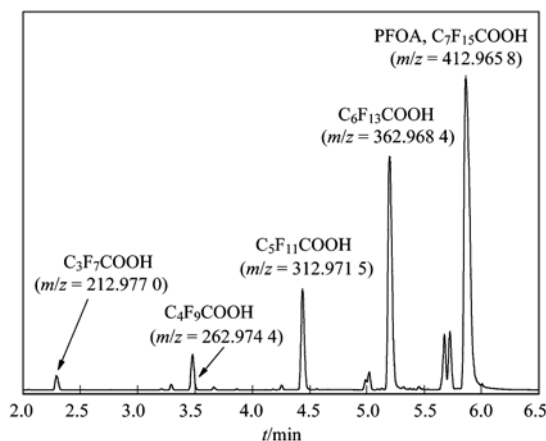


图 13 Pd-TiO₂ 光催化降解 PFOA 反应 7 h 的总离子流(TIC)图

Fig. 13 Total ion chromatogram (TIC) of PFOA after 7 h of irradiation in the presence of Pd-TiO₂

根据检测产物,PFOA 的光催化降解是一个逐级脱去 CF_2 从而产生一系列短链全氟羧酸的过程^[1, 21, 28]. 因此,推测 PFOA 光催化降解的机制为:首先,在受光激发产生的 h^+ 作用下,溶液中的 PFOA ($C_7F_{15}COOH$)发生脱羧基反应,产生相应的 $C_7F_{15}\cdot$ 和 $\cdot COOH$ [式(7)]^[13]. 由于 $C_7F_{15}\cdot$ 不稳定,能与光

催化过程中产生的 $\cdot OH$ 快速反应生成 $C_7F_{15}OH$ [式(8)]^[32], $C_7F_{15}OH$ 容易脱去一个 HF 生成 $C_6F_{13}COF$ [式(9)],最后, $C_6F_{13}COF$ 发生水解反应产生短链的全氟庚酸 $C_6F_{13}COOH$ [式(10)]^[28], 由此便脱去了一个 CF_2 . 此外, $C_5F_{11}COOH$ 、 C_4F_9COOH 和 C_3F_7COOH 均是以长链全氟羧酸脱 CF_2 的方式产生的,其降解机制见图 14.

该降解路径与相关文献报道 TiO_2 光催化降解 PFOA 过程一致^[1, 21, 28]. 与 TiO_2 相比, Pd 的掺杂并未改变 PFOA 的降解路径, PFOA 降解效果的提高是由 Pd 对光催化中 e^- 转移过程的影响引发的. 因此推测 Pd 在 TiO_2 光催化降解 PFOA 的过程中存在以下两种作用机制:一是作为 TiO_2 的 e^- 贮存点将光生 e^- 俘获,从而缓解了 PFOA 被 h^+ 氧化过程中造成的 e^- 累积,减缓 $e^- - h^+$ 的复合^[10, 33];二是增强了 e^- 向 O_2 等电子受体的转移,使体系中 $\cdot O_2^-$ 、 H_2O_2 与 $\cdot OH$ 等活性物质浓度增加^[20],从而加速 PFOA 的降解.

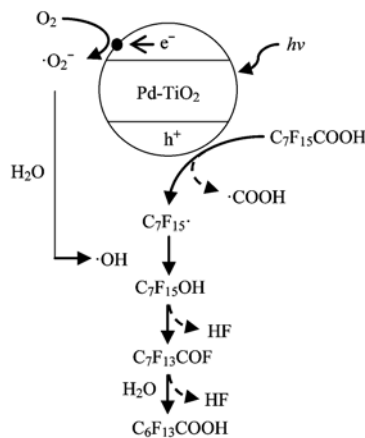
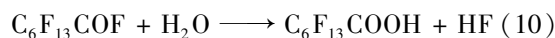
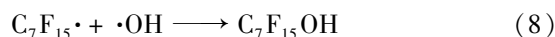
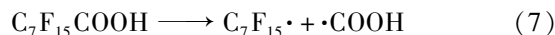


图 14 PFOA 光催化降解机制

Fig. 14 Schematic illustration of PFOA degradation

4 结论

(1) 化学还原的制备方法使 TiO_2 粒径减小、比表面积增大且对紫外光的吸收性能增大,但并不引起 PFOA 光催化效果的改变. 而 Pd 掺杂后大大增强了 PFOA 的降解效果.

(2) $Pd-TiO_2$ 对 PFOA 光催化降解的效果是 TiO_2 (P25) 的 7.3 倍. 通过影响因素分析实验得出

Pd-TiO₂ 的最佳反应条件: Pd 掺杂量为 1%, PFOA 初始浓度为 40 mg·L⁻¹, 溶液 pH 为 3, 催化剂用量为 1 g·L⁻¹.

(3) ·OH 对 PFOA 的降解起重要作用, O₂ 的存在能促进其降解. PFOA 的可能降解过程是 PFOA 经 h⁺ 氧化后发生脱羧基反应产生全氟烷烃自由基 (·C_nF_{2n+1}), 再被 ·OH 氧化, 经脱氟生成短链的全氟羧酸. PFOA 降解效果的提高是由 Pd 对光催化的电子转移过程的影响引发的.

参考文献:

- [1] Chen Y C, Lo S L, Kuo J. Effects of titanate nanotubes synthesized by a microwave hydrothermal method on photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid [J]. *Water Research*, 2011, **45**(14): 4131-4140.
- [2] Grasty R C, Bjork J A, Wallace K B, *et al.* Effects of prenatal perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure on lung maturation in the perinatal rat [J]. *Birth Defects Research Part B: Developmental and Reproductive Toxicology*, 2005, **74**(5): 405-416.
- [3] 韦荣国, 张银凤, 秦占芬. 全氟化合物发育神经毒性研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2012, **7**(5): 483-490.
- [4] 韩建, 方展强. 水环境 PFOS 和 PFOA 的污染现状及毒理效应研究进展 [J]. *水生态学杂志*, 2010, **3**(2): 99-105.
- [5] 周庆, 张满成, 卢宇飞, 等. 全氟类化合物的检测与治理研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2008, **31**(7): 44-52.
- [6] Sinclair E, Kannan K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(5): 1408-1414.
- [7] Schultz M M, Higgins C P, Huset C A, *et al.* Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(23): 7350-7357.
- [8] 刘丹丹. 紫外光和自然光降解全氟辛酸及机理研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2013.
- [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] Ravichandran L, Selvam K, Krishnakumar B, *et al.* Photoreduction of pentafluorobenzoic acid with platinum doped TiO₂ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1-3): 763-769.
- [11] 梁小燕, 程建华, 胡勇有, 等. VUV/Fe³⁺ 体系对水中全氟辛酸 (PFOA) 脱氟影响因素研究 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(9): 2432-2438.
- [12] 李明洁, 喻泽斌, 陈颖, 等. TiO₂ 光催化降解 PFOA 的反应动力学及机理研究 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2612-2619.
- [13] 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.
- [14] Sansotera M, Persico F, Pirola C, *et al.* Decomposition of perfluorooctanoic acid photocatalyzed by titanium dioxide: Chemical modification of the catalyst surface induced by fluoride ions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **148-149**: 29-35.
- [15] Li X Y, Zhang P Y, Jin L, *et al.* Efficient photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by indium oxide and its mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(10): 5528-5534.
- [16] Li Z M, Zhang P Y, Shao T, *et al.* In₂O₃ nanoporous nanosphere: A highly efficient photocatalyst for decomposition of perfluorooctanoic acid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **125**: 350-357.
- [17] Li Z M, Zhang P Y, Shao T, *et al.* Different nanostructured In₂O₃ for photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **260**: 40-46.
- [18] Zhao B X, Lv M, Zhou L. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid with β-Ga₂O₃ in anoxic aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**(4): 774-780.
- [19] 邵田, 张彭义, 李振民, 等. 纳米针状氧化镓光催化降解纯水和废水中全氟辛酸 [J]. *催化学报*, 2013, **34**(8): 1551-1559.
- [20] Panchangam S C, Lin A Y C, Shaik K L, *et al.* Decomposition of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by heterogeneous photocatalysis in acidic aqueous medium [J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(2): 242-248.
- [21] Estrellan C R, Salim C, Hinode H. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by iron and niobium co-doped titanium dioxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**(1-3): 79-83.
- [22] Hou X G, Ma J, Liu A D, *et al.* Visible light active TiO₂ films prepared by electron beam deposition of noble metals [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010, **268**(6): 550-554.
- [23] Sakthivel S, Shankar M V, Palanichamy M, *et al.* Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: Characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst [J]. *Water Research*, 2004, **38**(13): 3001-3008.
- [24] Naldoni A, D'Arienzo M, Altomare M, *et al.* Pt and Au/TiO₂ photocatalysts for methanol reforming: Role of metal nanoparticles in tuning charge trapping properties and photoefficiency [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **130-131**: 239-248.
- [25] Hu C, Lan Y Q, Qu J H, *et al.* Ag/AgBr/TiO₂ visible light photocatalyst for destruction of azodyes and bacteria [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(9): 4066-4072.
- [26] 石建稳. 纳米 TiO₂ 光催化剂掺杂改性及负载的研究 [D]. 北京: 中国石油大学 (华东), 2007.
- [27] Sun B, Vorontsov A V, Smirniotis P G. Role of platinum deposited on TiO₂ in phenol photocatalytic oxidation [J]. *Langmuir*, 2003, **19**(8): 3151-3156.

- [28] Song C, Chen P, Wang C Y, *et al.* Photodegradation of perfluorooctanoic acid by synthesized TiO_2 -MWCNT composites under 365 nm UV irradiation [J]. *Chemosphere*, 2012, **86**(8): 853-859.
- [29] 高丽红, 喻泽斌, 黄俊. 高频脉冲介质阻挡放电去除水中 17 β -雌二醇 [J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(12): 4475-4480.
- [30] 高乃云, 张晏晏, 马艳. UV/ TiO_2 去除水中磺胺甲噁唑的动力学及影响因素分析 [J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(11): 1958-1964.
- [31] Amine-Khodja A, Boulkamh A, Richard C. Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **59**(3-4): 147-154.
- [32] Kutsuna S, Hori H. Rate constants for aqueous-phase reactions of SO_4^- with $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ and $\text{C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ at 298 K [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2007, **39**(5): 276-288.
- [33] Qamar M. Photodegradation of acridine orange catalyzed by nanostructured titanium dioxide modified with platinum and silver metals [J]. *Desalination*, 2010, **254**(1-3): 108-113.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

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

《环境科学》综合评价总分 76.6,排名第一,总被引频次 6 941,影响因子 1.266.

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

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TIAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 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