

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第2期

Vol.34 No.2

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

16 届亚运会期间广州城区 PM _{2.5} 化学组分特征及其对霾天气的影响	陶俊, 柴发合, 高健, 曹军骥, 刘随心, 张仁健 (409)
北京地区秋季雾霾天 PM _{2.5} 污染与气溶胶光学特征分析	赵秀娟, 蒲维维, 孟伟, 马志强, 董璠, 何迪 (416)
上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究	王倩, 陈长虹, 王红丽, 周敏, 楼晟荣, 乔利平, 黄成, 李莉, 苏雷燕, 牟莹莹, 陈宜然, 陈明华 (424)
杭州市大气超细颗粒物浓度谱季节性特征	谢小芳, 孙在, 付志民, 杨文俊, 林建忠 (434)
保定市大气气溶胶中正构烷烃的污染水平及来源识别	李杏茹, 杜熙强, 王英锋, 王跃思 (441)
春节期间西安城区碳气溶胶污染特征研究	周变红, 张承中, 王格慧 (448)
华东区域高山背景点 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 背景值及污染特征	苏彬彬, 刘心东, 陶俊 (455)
基于电子鼻土壤与地下水污染修复现场 TVOC 和恶臭的评估	田秀英, 蔡强, 刘锐, 张永明 (462)
积融雪控制下土壤大气间汞交换通量特征	张刚, 王宁, 艾建超, 张蕾, 杨净, 刘子琪 (468)
靖海湾重金属污染及铅稳定同位素溯源研究	徐林波, 高勤峰, 董双林, 刘佳, 傅秀娟 (476)
正构烷烃及单体碳同位素记录的石臼湖生态环境演变研究	欧杰, 王延华, 杨浩, 胡建芳, 陈霞, 邹军, 谢云 (484)
干旱区城市昌吉降雪及积雪中 PGEs 含量分布及其影响因素	刘玉燕, 刘浩峰, 张兰 (494)
降尘收集方法对降尘效率的影响	张正偲, 董治宝 (499)
海河流域水生生态功能一级二级分区	孙然好, 汲玉河, 尚林源, 张海萍, 陈利顶 (509)
长江中下游浅水湖泊水下辐照度漫射衰减特征研究	时志强, 张运林, 王明珠, 刘笑茵 (517)
内陆水体叶绿素反演模型普适性及其影响因素研究	黄昌春, 李云梅, 徐良将, 杨浩, 吕恒, 陈霞, 王延华 (525)
溶氧对富集培养的河口湿地表层沉积物氨氧化菌多样性及氨氧化速率的影响	邱昭政, 罗专溪, 赵艳玲, 颜昌宙 (532)
自然条件下盐城海滨湿地土壤水分/盐度空间分异及其与植被关系研究	张华兵, 刘红玉, 李玉凤, 安静, 薛星宇, 侯明行 (540)
淮河流域农业非点源污染空间特征解析及分类控制	周亮, 徐建刚, 孙东琪, 倪天华 (547)
高岚河不同降雨径流类型磷素输出特征	崔玉洁, 刘德富, 宋林旭, 陈玲, 肖尚斌, 向坤, 张涛 (555)
城市雨水径流水质演变过程监测与分析	董雯, 李怀恩, 李家科 (561)
复合人工湿地系统强化处理单元的运行特性与效果	任峰, 陆忆夏, 刘琴, 汤杨杨, 王世和, 高海鹰, 乔红杰, 王为进 (570)
给水管网中耐氯分枝杆菌的灭活特性及机制研究	郑琦, 陈超, 张晓健, 陆品品, 刘源源, 陈雨乔 (576)
1 株溶藻菌的部分生物学特性及溶鱼腥藻作用	李三华, 张奇亚 (583)
水生植物热解生物油中对肋骨藻抗氧化酶活性的影响	姚远, 李锋民, 李媛媛, 单时, 李杰, 王震宇 (589)
TiO ₂ 光催化联合技术降解苯酚机制及动力学	张轶, 黄若男, 王晓敏, 王齐, 丛燕青 (596)
皮革废水有机污染物生物降解特性研究	王勇, 李伟光, 杨力, 宿程远 (604)
链霉菌 FX645 对偶氮染料红 AR30 的降解机制研究	谢练武, 方继前, 郭亚平 (611)
一种负载型生物载体的制备及性能研究	杨基先, 曾红云, 周义, 邱珊, 马放, 王蕾, 肖大伟 (616)
基于污泥资源化利用的蛋白核小球藻 (<i>Chlorella pyrenoidosa</i>) 培养研究	嵇雯雯, 夏会龙, 方治国, 刘惠君 (622)
温和热处理对低有机质污泥厌氧消化性能的影响	陈汉龙, 严媛媛, 何群彪, 戴晓虎, 周琪 (629)
天然和水热合成针铁矿对有机物厌氧分解释放 CH ₄ 的影响	姚敦璠, 陈天虎, 王进, 周飞跃, 岳正波 (635)
蚀刻废液及其回收后生产的铜盐产品中 PCDD/Fs 含量水平及分布特征	青宪, 韩静磊, 温炎桑 (642)
基于特定场地污染概念模型的健康风险评估案例研究	钟茂生, 姜林, 姚珏君, 夏天翔, 朱笑盈, 韩丹, 张丽娜 (647)
区域地下水污染风险评价方法研究	杨彦, 于云江, 王宗庆, 李定龙, 孙宏伟 (653)
地下水有机污染源识别技术体系研究与示范	王晓红, 魏加华, 成志能, 刘培斌, 纪轶群, 张干 (662)
祁连山不同海拔土壤有机碳库及分解特征研究	朱凌宇, 潘剑君, 张威 (668)
黑土有机碳、氮及其活性对长期施肥的响应	骆坤, 胡荣桂, 张文菊, 周宝库, 徐明岗, 张敬业, 夏平 (676)
根茬连续还田对镉污染农田土壤中镉赋存形态和生物有效性的影响	张晶, 于玲玲, 辛木贞, 苏德纯 (685)
长期施肥措施下稻田土壤有机质稳定性研究	罗璐, 周萍, 童成立, 石辉, 吴金水, 黄铁平 (692)
外源 Cr(Ⅲ) 在我国 22 种典型土壤中的老化特征及关键影响因子研究	郑顺安, 郑向群, 李晓辰, 刘书田, 姚秀荣 (698)
某林丹生产企业搬迁遗留场地土壤中六六六的残留特征	潘峰, 王利利, 赵浩, 尤奇中, 刘林 (705)
大型炼锌厂周边土壤及蔬菜的汞污染评价及来源分析	刘芳, 王书肖, 吴清茹, 林海 (712)
天津成人头发指甲中有机氟污染物的残留特征	姚丹, 张鸿, 柴之芳, 沈金灿, 杨波, 王艳萍, 刘国卿 (718)
沉积物中雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A 的测定	吴唯, 史江红, 陈庆彩, 张晖, 刘晓薇 (724)
动物饲料中砷、铜和锌调查及分析	姚丽贤, 黄连喜, 蒋宗勇, 何兆桓, 周昌敏, 李国良 (732)
氟虫双酰胺在水稻和稻田中的残留动态研究	王点点, 宋宁慧, 吴文铸, 由宗政, 何健, 石利利 (740)
2 株降解菲的植物内生细菌筛选及其降解特性	倪雪, 刘娟, 高彦征, 朱雪竹, 孙凯 (746)
嗜盐拟香味菌 Y6 降解硝基苯的特性研究	厉阗, 钱坤, 肖伟, 王进军, 邓新平 (753)
固定化条件对苯系物细胞传感器检测效果的影响	唐阔, 马安周, 于清, 邓雪梅, 吕迪, 庄国强 (760)
16S rDNA 克隆文库分析高含盐生物脱硫系统细菌多样性	刘卫国, 梁存珍, 杨金生, 王桂萍, 刘苗苗 (767)
氨氮浓度对 CANON 工艺功能微生物丰度和群落结构的影响	刘涛, 李冬, 曾辉平, 畅晓燕, 张杰 (773)
筒青霉 (<i>Penicillium simplicissimum</i>) 对木质纤维素的降解及相关酶活性特征	沈莹, 胡天觉, 曾光明, 黄丹莲, 尹璐, 刘杨, 吴娟娟, 刘晖 (781)
石油污染土壤微生物群落结构与分布特性研究	杨萌青, 李立明, 李川, 李广贺 (789)
土霉素在鸡粪好氧堆肥过程中的降解及其对相关参数的影响	王桂珍, 李兆君, 张树清, 马晓彤, 梁永超 (795)
生活垃圾填埋过程含水率变化研究	李睿, 刘建国, 薛玉伟, 张媛媛, 岳东北, 聂永丰 (804)
动物消化机制用于木质纤维素的厌氧消化	吴昊, 张盼月, 郭建斌, 吴永杰 (810)
《环境科学》征订启事 (447)	《环境科学》征稿简则 (493)
信息 (508, 588, 610, 731)	专辑征稿通知 (788)

TiO₂ 光催化联合技术降解苯酚机制及动力学

张轶¹, 黄若男¹, 王晓敏², 王齐¹, 丛燕青^{1*}

(1. 浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310012; 2. 浙江省环境工程有限公司, 杭州 310012)

摘要: 主要研究了 TiO₂ 光催化体系结合 H₂O₂ 或外加电催化 (EC) 体系对苯酚催化降解效率的影响, 评价比较 TiO₂/UV、H₂O₂/UV、TiO₂/UV/H₂O₂、TiO₂/UV/EC 体系下苯酚降解机制及动力学。结果表明, TiO₂/UV/H₂O₂ 和 TiO₂/UV/EC 体系下苯酚降解效率明显高于 TiO₂/UV 体系, 当苯酚溶液 pH 值为 6, TiO₂ 质量浓度 0.2 g·L⁻¹, 紫外光照 2 h, 光催化降解效果达到 86%, 当电流密度为 12 mA·cm⁻², 则苯酚可达到 100% 去除。比较了不同催化体系下的能量利用率, 苯酚降解 15 min, TiO₂/UV/EC 体系能量利用率最大为 0.030 6 g·(kW·h)⁻¹, 其能量消耗为 0.0640 kW·h⁻¹, 说明采用 TiO₂/UV/EC 体系能更多地利用能量降解苯酚。通过不同催化体系下中间产物分析, 建立苯酚及其中间产物对苯二酚、邻苯二酚和苯醌的拟一级降解动力学模型, 通过模型验证各催化体系下苯酚的降解历程, 同时也说明了 TiO₂/UV/EC 体系有利于苯酚及其中间产物的降解。

关键词: 苯酚; TiO₂; 光催化; 降解机制; 动力学模型

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)02-0596-08

Mechanism and Kinetics of Phenol Degradation by TiO₂ Photocatalytic Combined Technologies

ZHANG Yi¹, HUANG Ruo-nan¹, WANG Xiao-min², WANG Qi¹, CONG Yan-qing¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012, China; 2. Environmental Engineering Co., Ltd. Zhejiang Province, Hangzhou 310012, China)

Abstract: The combination H₂O₂ or electrical catalytic (EC) system with TiO₂ photocatalytic system for phenol degradation was investigated. The catalytic systems of TiO₂/UV, H₂O₂/UV, TiO₂/UV/H₂O₂ and TiO₂/UV/EC were compared to investigate the phenol degradation mechanism and kinetic model. The degradation of phenol in TiO₂/UV/H₂O₂ and TiO₂/UV/EC system is more effective than that in TiO₂/UV system. With the solution pH of 6, TiO₂ concentration of 0.2 g·L⁻¹, UV illumination of 2 h, the photocatalysis removal efficiency of phenol reaches to 86%, if the current density of 12 mA·cm⁻² is added, the removal efficiency of phenol could reach to 100%. The energy utilization in different catalytic systems was also compared. When phenol is degraded in 15 min, in TiO₂/UV/EC system the energy utilization is the highest of 0.030 6 g·(kW·h)⁻¹ with the energy consumption of 0.064 0 kW·h⁻¹. It indicates that much more energy is used in TiO₂/UV/EC system for phenol degradation. During the analysis of intermediate products in different catalysis systems, the first-order kinetic model of phenol degradation and intermediate products such as hydroquinone, catechol and benzoquinone formation were established. The kinetic model is validated the phenol degradation pathway in different catalysis systems, and also indicates the TiO₂/UV/EC system could enhance phenol and intermediate products degradation.

Key words: phenol; TiO₂; photocatalysis; degradation mechanism; kinetic model

多相光催化技术是具有发展前景的环境污染处理技术, 在过去 20 a 被广泛研究, 它能以较低的能源成本完全氧化有机分子。采用 TiO₂ 光催化降解苯酚或酚类化合物的研究被大量报道。商业化的 Degussa P-25 TiO₂ 粉末有较大的表面积和稳定的光催化活性, 已被用作研究光催化反应的材料。Bickley 等^[1]研究了 P-25 TiO₂ 粉末的光催化活性和结构关系。Ohno 等^[2]研究了锐钛矿型和金红石颗粒型 TiO₂ 粉末的协同效应。另外, 目前还有很多采用 TiO₂ 光催化联合技术, 如 H₂O₂/UV、TiO₂/UV、TiO₂/UV/H₂O₂ 技术的光化学反应^[3~5], 光助芬顿或类芬顿反应^[6], 光电催化反应^[7]等, 进行污染物降解, 均能取得更好的降解效果。Zhang 等^[8]将 P-25 粉末负载在

PVC 板上作光催化, 将 Ti/RuO₂-Pt 作为电催化阳极, 实验发现光催化和电催化联合技术能有效促进苯酚的降解。在各种光催化联合技术中, 添加 H₂O₂ 进行光催化的研究已经有大量报道, 而光电催化体系研究主要以固定化 TiO₂ 电极作为电催化的阳极, 协同光催化进行光电协同降解, 却很少采用分散 TiO₂ 光催化体系下外加电场的电助光催化技术。另外, 尽管大量实验研究了各种光催化或者联合技术

收稿日期: 2012-04-12; 修订日期: 2012-08-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20906079, 20976162, 21103149); 浙江省自然科学基金项目 (Y5100356, R5100266)

作者简介: 张轶 (1981 ~), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: zhangyi@zjgsu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: yqcong@yahoo.cn

的运行参数影响,如催化剂用量、pH 值、添加离子以及紫外线光照强度等,但结合其他技术提高氧化降解有机物的动力学模型及机制的研究还值得更深入探讨.

本研究以苯酚作为降解污染物,主要探讨分散 TiO_2 光催化体系下添加 H_2O_2 或外加电场(EC)对苯酚催化氧化效率的影响,比较评价不同的氧化途径 UV、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 、 TiO_2/UV 、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{EC}$ 等对苯酚降解效率的影响,寻找最佳的光催化联合技术,并探讨不同联合技术苯酚降解的动力学模型及机制.

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

实验采用 P-25 TiO_2 (Geel, Belgium), 其中金红石型占 30%, 锐钛矿型占 70%, 比表面积为 $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 苯酚(99.9% 纯度)、 H_2O_2 、 Na_2SO_4 、邻苯二酚、对苯二酚、苯醌、叔丁醇、水杨酸等都是分析纯,实验用水为去离子水.

1.2 实验装置

光催化降解实验装置如图 1 所示. 反应器采用 500 mL 的有机玻璃容器, 250 W 的高压汞灯垂直放置在反应器中, 反应器外通冷却水, 反应温度保持在 $25^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$, 反应器外壁由铝箔包裹避免热、辐射的释放. 将 200 mL 初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 6 的苯酚溶液装入反应器中, 添加 TiO_2 粉末, 通过磁力搅拌器进行搅拌, 打开高压汞灯反应 120 min, 每隔一定时间取水样 5 mL. 在 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中, 分别添加 H_2O_2 溶液 $5 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{EC}$ 体系中采用钛钉电极为阳极, 不锈钢电极为阴极, 置于灯管两侧, 电极有效面积为 50 cm^2 , 电极距离为 5.0 cm, 电解液 Na_2SO_4 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.3 分析方法

样品通过注射式过滤器过滤, 苯酚及中间产物浓度测定采用 Agilent Technologies 1200 高效液相色谱仪(美国), Diamonsil C18 $5 \mu\text{m}$ 色谱柱(长 150 mm, 直径 4.6 mm), 紫外检测波长设定为 $\lambda = 278 \text{ nm}$, 流动相甲醇和去离子水的体积比为 4:6, 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 对苯二酚、对苯醌、邻苯二酚和苯酚的出峰时间分别为 2.4、3.4、4.1 和 7.3 min. 水杨酸测定流动相采用甲醇和磷酸二氢钾缓冲液($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 其他条件不变, 出峰时间为 5.2 min.

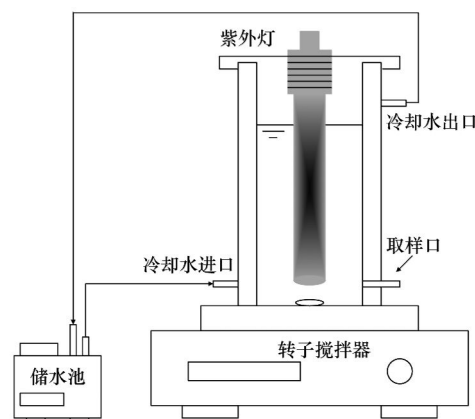


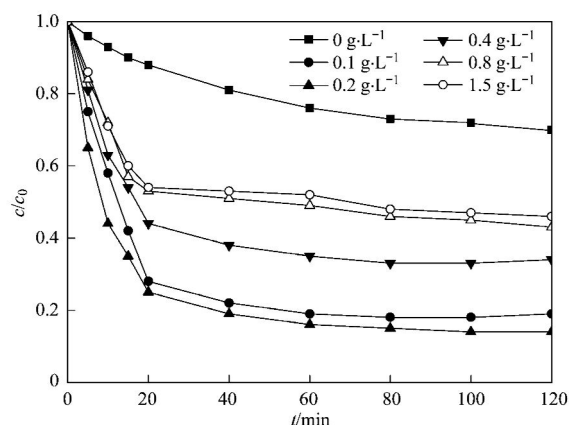
图 1 光催化实验装置示意

Fig. 1 Photocatalysis experimental setup

2 结果与讨论

2.1 TiO_2/UV 体系

图 2 显示了 TiO_2/UV 体系下, TiO_2 催化剂质量浓度对苯酚去除的影响. 随着 TiO_2 质量浓度的增加苯酚光催化降解效率先增加后下降, 达到最佳苯酚去除效果的 TiO_2 质量浓度为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 在一定的紫外光照射下, 溶液中 TiO_2 质量浓度越高, 产生的光生电子/空穴对越多, 生成 $\cdot\text{OH}$ 也更多, 加快反应进行. 当 TiO_2 质量浓度过大 ($> 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 过多的 TiO_2 对入射紫外光产生屏蔽和散射作用, 降低光能利用率, 反而使降解效果变弱^[9~11].



苯酚初始质量浓度 $c_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液初始 pH = 6

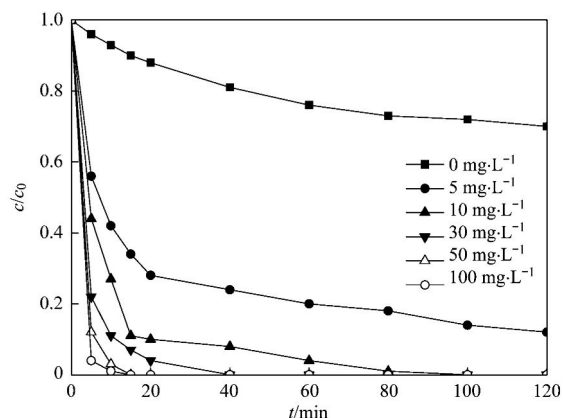
图 2 TiO_2 剂量对苯酚降解的影响

Fig. 2 Effects of TiO_2 dosage on phenol degradation

2.2 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系

图 3 显示 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 体系中, 改变 H_2O_2 质量浓度对苯酚光降解的影响. 随着 H_2O_2 质量浓度的增加, 苯酚去除率逐渐增加, 但当 H_2O_2 质量浓度大于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 苯酚溶液 COD 的去除率反而下降. 光

照条件下 H_2O_2 加入量增加, 溶液中形成的 $\cdot\text{OH}$ 增多, 促进了溶液 COD 降解, 但 H_2O_2 过量, 不仅消耗 $\cdot\text{OH}$, 而且造成了 H_2O_2 无效分解^[12]. 经过研究确定, H_2O_2 的质量浓度选 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

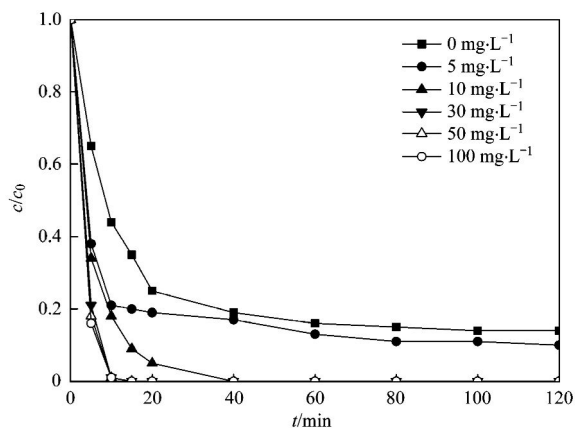


苯酚初始质量浓度 $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液初始 $\text{pH} = 6$

图3 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 体系初始 H_2O_2 质量浓度对苯酚降解的影响

Fig. 3 Effects of initial H_2O_2 concentration on phenol degradation under $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process

图4显示 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中, H_2O_2 的质量浓度对苯酚 TiO_2 光催化降解效率的影响. 降解 10 min, H_2O_2 质量浓度 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时为 TiO_2/UV 光催化体系, 苯酚降解效率为 56%, 当添加 H_2O_2 形成 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系, 苯酚降解效率基本上大于 80%. 由此可见 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解效果优于 TiO_2/UV 光催化. 这是因为 H_2O_2 俘获电子, 减少光催化剂表面空穴/电子对的复合几率, 增强体系的氧化能力, 同时 H_2O_2 在紫外光的照射下在溶液本体中生成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 等活性自由基, 扩大降解反应的区



苯酚初始质量浓度 $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{TiO}_2 = 0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液初始 $\text{pH} = 6$

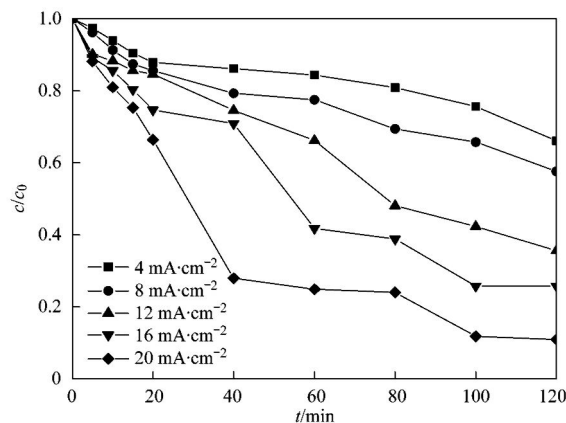
图4 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 体系初始 H_2O_2 浓度对苯酚降解的影响

Fig. 4 Effects of initial H_2O_2 concentration on phenol degradation under $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process

域^[13~15].

2.3 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{EC}$ 体系

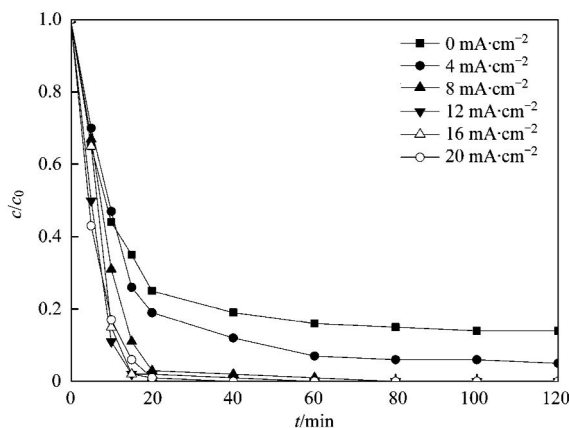
图5显示了单独电解 EC 体系下不同电流密度 (CD) 对苯酚降解效果的影响, 固定电流为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 A, 则相应的电流密度分别为 4、8、12、16、20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 可以发现, 随着电流密度的增加, 苯酚降解效果逐渐增强, 说明单独电解存在电化学氧化还原反应, 苯酚和电极基体进行直接氧化, 或者由钛钉阳极附近 H_2O 失去电子, 产生 $\cdot\text{OH}$ 等氧化性极强的自由基和氧气, 对苯酚溶液进行降解^[16,17]. 图6显示了外加电场条件下光催化降解苯酚的效果, 可以发现随着电流密度的增加, 苯酚的降解效率逐渐提高, 当电流密度达到 $12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 降解 20 min, 苯酚去除率达到 98%. 当电流密度继



苯酚初始质量浓度 $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液初始 $\text{pH} = 6$

图5 EC 体系电流密度对苯酚降解的影响

Fig. 5 Effects of current density on phenol degradation under $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{EC}$ process



苯酚初始质量浓度 $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{TiO}_2 = 0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液初始 $\text{pH} = 6$

图6 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{EC}$ 体系电流密度对苯酚降解的影响

Fig. 6 Effects of current density on phenol degradation under $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{EC}$ process

续升高到 16 mA·cm⁻²后,苯酚降解效果并没有明显提高.由此可见,苯酚的降解速率随电流的增加先提高而后达到一个平台.

对 EC、TiO₂/UV(即 TiO₂/UV/EC 体系电流密度为 0 时)、TiO₂/UV/EC 体系苯酚降解进行拟一级动力学分析,以电流密度为 12 mA·cm⁻²为例进行苯酚降解的表观速率常数的计算可得,EC 体系苯酚降解速率常数为 0.008 4 min⁻¹,TiO₂/UV 体系苯酚降解速率常数为 0.077 min⁻¹,TiO₂/UV/EC 体系苯酚降解速率常数为 0.22 min⁻¹.两者耦合后的 TiO₂/UV/EC 体系表观速率常数是 EC 体系和 TiO₂/UV 体系表观速率常数之和的 2.58 倍,说明电催化与光催化结合具有较强的光电协同作用.

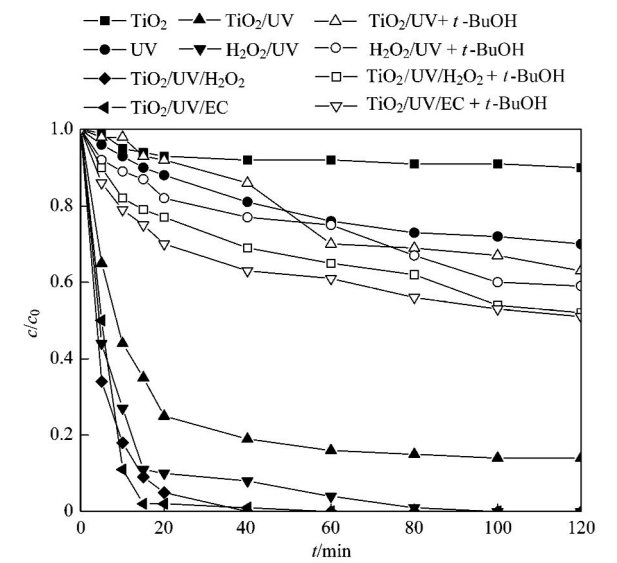
对半导体催化剂施加电场而进行的光电催化,对比于光催化,促进了与阳极碰撞接触的粉体 TiO₂ 其光生电子和空穴的分离^[18],半导体的光电流回应和量子效率得以提高,光催化的效率得以增加.同时阳极附近产生的 O₂、H₂O 等与电子空穴发生反应,促进·OH、HO₂·等自由基的产生,而电催化产生的氧气,还可以在阴极附近产生 H₂O₂,通过光照生成活性物质,另外,当氧化链式反应诱导期完成后,O₂ 即可参与氧化反应,从而促进光化学反应的进行^[19,20],使 TiO₂/UV/EC 体系具有光电协同作用.

2.4 不同光催化体系降解苯酚的比较

图 7 比较了不同催化体系下苯酚溶液的降解效果.降解 15 min,直接光解苯酚的去除率较低,TiO₂/UV 体系(TiO₂ = 0.2 g·L⁻¹)苯酚降解 65%左右,H₂O₂/UV 体系(H₂O₂ = 10 mg·L⁻¹)苯酚降解 89%,TiO₂/UV/H₂O₂ 体系可以提高去除率达到 91%,而采用 TiO₂/UV/EC(CD = 12 mA·cm⁻²)体系则去除率能达到 98%.由此可见,添加 H₂O₂ 或者电催化能提高 TiO₂ 光催化的降解速率.图 7 还显示了不同光催化体系下自由基抑制剂叔丁醇(1 g·L⁻¹)对苯酚降解的影响,从中可以发现叔丁醇的加入使苯酚的去除率降低了 51%~59%.叔丁醇是一种很强的自由基抑制剂,它与羟基自由基的反应速率常数为 5

× 10⁸ L·(mol·s)⁻¹^[21~23],当叔丁醇的浓度远大于处理污染物苯酚的浓度时,·OH 优先与叔丁醇进行反应,生成稳定的产物,终止自由基链的反应,从而阻碍了·OH 与苯酚的反应,因此投加叔丁醇间接验证了各催化氧化体系均以·OH 氧化为主.另外,实验采用 100 mg·L⁻¹ 水杨酸作为·OH 的探针分子,对 TiO₂/UV、H₂O₂/UV、TiO₂/UV/H₂O₂、TiO₂/UV/EC 体系进行·OH 稳态浓度测定,根据文献^[24]的测定方法,测得·OH 稳态浓度分别为 0.49 × 10⁻¹⁴、0.67 × 10⁻¹⁴、2.04 × 10⁻¹⁴、4.41 × 10⁻¹⁴ mol·L⁻¹,由此可见,TiO₂/UV/EC 条件下·OH 的浓度最大,苯酚的降解效果也最大.

表 1 显示了不同催化体系下能量消耗比较,从中可以看到苯酚降解 15 min,紫外光能量消耗 0.062 5 kW·h⁻¹,协同电催化条件下能量消耗 0.064 0 kW·h⁻¹,TiO₂/UV/EC 体系能量利用率(以苯酚计)最大为 0.030 6 g·(kW·h)⁻¹,这说明采用 TiO₂/UV/EC 体系能更多地利用能量降解苯酚.



苯酚初始质量浓度 $c_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液初始 pH = 6,
 $\text{TiO}_2 = 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $t\text{-BuOH} = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
图 7 不同催化体系对苯酚降解的影响

Fig. 7 Effects of different catalytic systems on phenol degradation

表 1 TiO₂/UV、H₂O₂/UV、TiO₂/UV/H₂O₂ 和 TiO₂/UV/EC 体系能量消耗比较¹⁾

催化体系	功率输入/W	处理 15 min 后苯酚 降解效率/%	能量	
			能量消耗/kW·h ⁻¹	能量利用率/g·(kW·h) ⁻¹
TiO ₂ /UV	250	65	0.062 5	0.020 8
H ₂ O ₂ /UV	250	89	0.062 5	0.028 4
TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂	250	91	0.062 5	0.029 1
TiO ₂ /UV/EC	262	98	0.064 0	0.030 6

1) 苯酚溶液初始质量浓度 $c_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液初始 pH 为 6, 处理体积为 200 mL, 紫外灯输入功率为 250 W, 电输入功率为 12 W

2.5 不同光催化体系降解苯酚的中间产物分析

图 8 显示了 TiO_2/UV 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{EC}$ 体系下苯酚降解中间产物对苯二酚、邻苯二酚、对苯醌的变化情况. 从中可以看出, 在 TiO_2/UV 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 体系下邻苯二酚生成浓度最大, 随着对苯二酚和邻苯二酚浓度的降低, 对苯醌浓度逐渐增加到最大值, 然后再减少, 在 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{EC}$ 体系下发现对苯醌的浓度明显增加, 而对苯二酚和邻苯二酚浓度下降很快.

根据 2.4 节可知, 在不同催化体系中均能产生 $\cdot\text{OH}$ 进行反应, 而电催化反应、双氧水直接氧化和光催化反应产生的空穴是否参与对苯二酚和邻苯二酚的进一步反应则需进行分析, 研究发现 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ 直接氧化 120 min 后对苯二酚和邻苯二酚 ($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 基本没有降解, 说明单独 H_2O_2 直接氧化效果不佳. 在光催化过程中分别加入 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸或叔丁醇, 甲酸是 TiO_2 空穴捕获剂^[25], 发现加入甲酸后, 对苯二酚和邻苯二酚基本没有降解. 而当加入叔丁醇降解 60 min 后, 对苯二酚和邻苯二酚去除率下降为 39% 和 59% (未加叔丁醇时, 对苯二酚和邻苯二酚的去除率分别为 87% 和 82%). 可见仍有一部分对苯二酚和邻苯二酚被降解, 一方面可能

是 $\cdot\text{OH}$ 捕获不完全, 另一方面溶液中仍存在其他 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 等自由基, 同时对苯二酚和邻苯二酚也可以直接与空穴进行反应. 单独电解 ($\text{CD} = 12\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 120 min 后, 发现未加叔丁醇对苯二酚和邻苯二酚的去除率分别为 96%, 加入叔丁醇后仍然有 80% 以上的对苯二酚和邻苯二酚被降解, 说明除了溶液中 $\cdot\text{OH}$ 作用外, 直接电化学氧化也起到了一部分作用.

根据以上分析, 在 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中, H_2O_2 俘获电子, 减少电子-空穴复合几率, 促进光催化剂表面空穴氧化, 有利于 $\cdot\text{OH}$ 等活性自由基的生成, 增强体系的氧化能力, 如反应式 (1) ~ (5)^[13~15]. 同样在 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{EC}$ 体系中, 电催化阳极氧化和光催化空穴反应能进行污染物降解, 同时电化学与光催化结合能促进 $\cdot\text{OH}$ 等自由基的产生, 如式 (6) ~ (11) 所示^[20], 具体解释可见 2.3 节内容. 因此, 在 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{EC}$ 体系, 一方面 $\cdot\text{OH}$ 等活性自由基大量产生, 另一方面光催化反应中产生的空穴, 电化学直接氧化降解也都促进对苯二酚和邻苯二酚的进一步转化, 而双氧水单独氧化的作用较少, 如式 (12) ~ (14) 所示^[26,27].

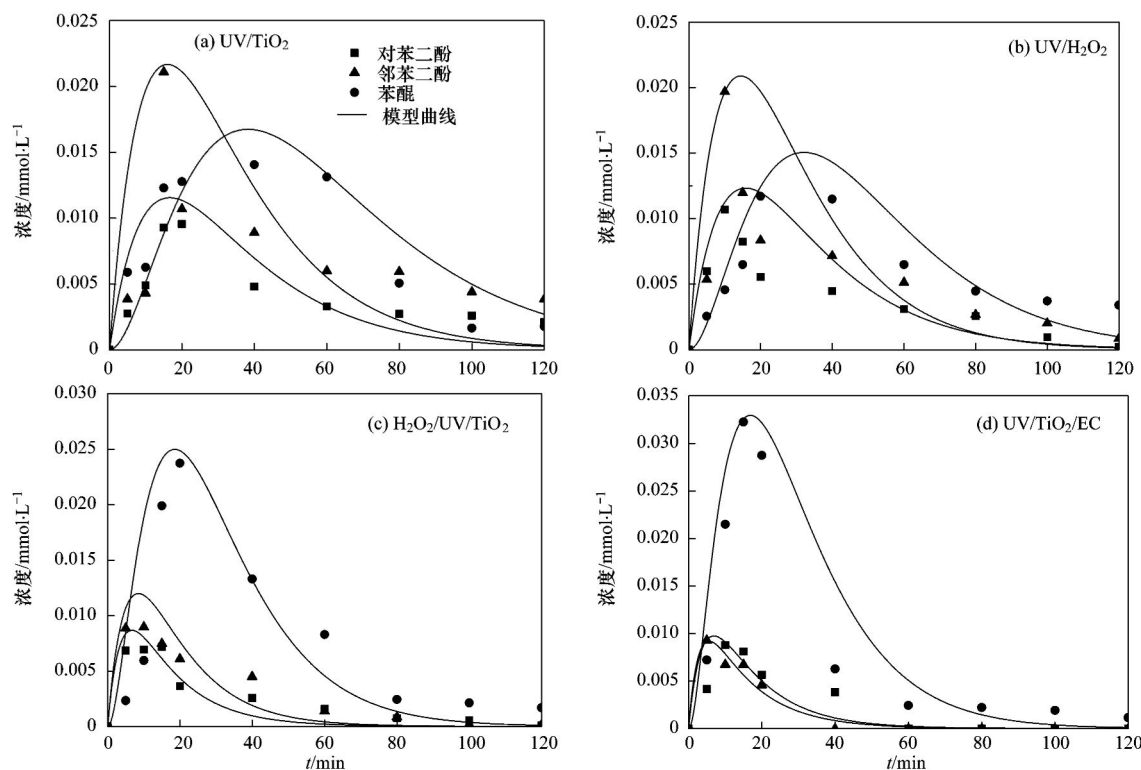
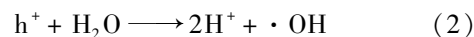
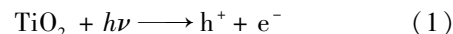
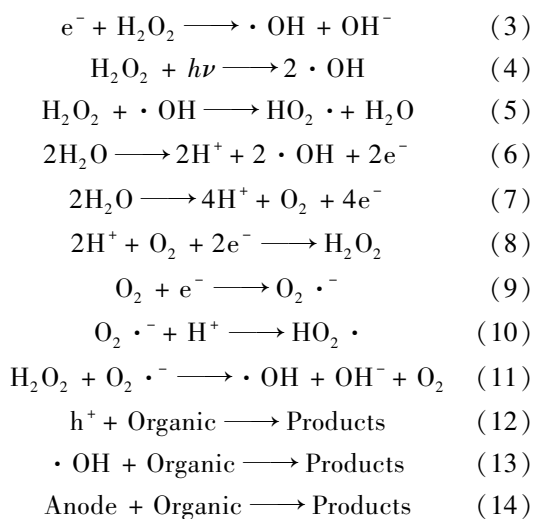


图 8 不同催化体系苯酚降解中间产物随时间变化曲线

Fig. 8 Byproducts of phenol degradation under different catalytic systems



2.6 光催化降解动力学及机制研究

根据图 8 中间产物的变化曲线及有关报道^[28,29],考虑苯酚降解的主要中间产物是对苯二酚(HQ)、邻苯二酚(CC)和对苯醌(BQ),其中把小分子的有机酸和矿化产物作为最终产物,假设反应历程如图 9 所示.受羟基自由基攻击,同时在不同催化体系中电化学氧化、光催化空穴反应等作用于苯酚,形成不稳定的含苯氧基的自由基,使得苯环羟基邻、对位容易反应形成稳定的对苯二酚和邻苯二酚,然后进一步氧化成醌类物质,通过开环形成小分子物质,如甲酸、乙酸、乙二酸等,最终矿化成二氧化碳和水.

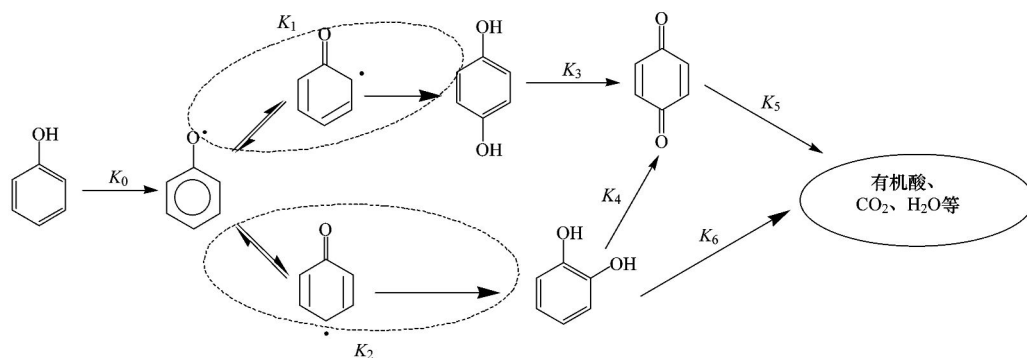


图 9 苯酚降解的反应历程示意

Fig. 9 Degradation pathway of phenol

根据苯酚降解反应历程,假设苯酚降解的表观速率常数为 K_0 ,生成对苯二酚和邻苯二酚的表观速率常数分别为 K_1 和 K_2 ,其他各表观速率常数也如图 9 所示,苯酚降解及稳定中间产物的反应均假设为拟一级动力学反应^[30],则苯酚(c_{phenol})、对苯二酚(c_{HQ})、邻苯二酚(c_{CC})、对苯醌(c_{BQ})的反应速率常微分方程组如式(15)~(18)所示:

$$\frac{d[c_{\text{phenol}}]}{dt} = -K_0 c_{\text{phenol}} \quad (15)$$

$$\frac{d[c_{\text{HQ}}]}{dt} = K_1 c_{\text{phenol}} - K_3 c_{\text{HQ}} \quad (16)$$

$$\frac{d[c_{\text{CC}}]}{dt} = K_2 c_{\text{phenol}} - (K_4 + K_6) c_{\text{CC}} \quad (17)$$

$$\frac{d[c_{\text{BQ}}]}{dt} = K_3 c_{\text{HQ}} + K_4 c_{\text{CC}} - K_5 c_{\text{BQ}} \quad (18)$$

为研究不同催化体系苯酚降解初始动力学常数,选用降解 20 min 前的实验数据进行拟合,如表 2 所示.相比于 TiO₂/UV 体系,H₂O₂/UV 和 TiO₂/UV/H₂O₂ 体系的表观速率常数均增大了 2 倍多,说明在反应初期由于产生大量的羟基自由基使得苯酚降解

迅速,但结合图 8 的中间产物分析发现 H₂O₂/UV 体系的对苯醌生成量并不大,说明在该体系下苯酚降解并不彻底,而在 TiO₂/UV/H₂O₂ 体系下,存在的 H₂O₂ 促进大量的羟基自由基产生,使苯酚降解逐渐生成大量的对苯醌.表 2 所示 TiO₂/UV/EC 体系的表观系数最大,同时图 8 显示的对苯二酚和邻苯二酚降解迅速,对苯醌大量生成,由此可见光电催化较优于其他光催化体系.

另外,将随时间变化的苯酚和中间产物的浓度,代入 MATLAB 7.0 软件的 Ode45 积分函数,再通过非线性最小二乘法 (lsqnonline 函数) 回归参数,求出中间产物变化的表观反应速率常数,见表 2 所示.结果表明 ($K_1 + K_2$) 值要小于苯酚初始降解的拟一级动力学常数 (K_0),主要是由于苯酚降解过程中还可能会产生其他羟基化产物如邻苯三酚、1,2,4-苯三酚等三羟基衍生物,苯三酚比较容易氧化,开环降解成容易降解的产物,另外苯酚反应可能会生成苯环类聚物质,这些聚合反应不是可逆反应,有些甚至比苯酚更难降解,因此使得生成苯二酚的表观速率常数要小于苯酚初始降解

速率常数^[31,32].从表2中可以发现,TiO₂/UV/EC体系下的表观速率均大于其他3个体系,同时K₃、K₄值远大于其他数值,这也说明了对苯醌在该体系下大量生成,有助于进一步的氧化.结合图8和

表2的预测数据表明催化性能强的体系,初级中间产物(对苯二酚、邻苯二酚)的产量较少,其表观速率常数数值较大,同样说明了催化体系有利于苯酚及其中间产物的降解.

表2 不同催化体系中的表观速率常数

Table 2 Apparent rate constant under different catalytic systems

催化体系	表观速率常数/min ⁻¹						
	K ₀	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅	K ₆
TiO ₂ /UV(TiO ₂ =0.2 g·L ⁻¹)	0.077	0.018	0.035	0.046	0.024	0.039	0.026
H ₂ O ₂ /UV(H ₂ O ₂ =10 mg·L ⁻¹)	0.19	0.020	0.037	0.051	0.028	0.056	0.034
TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂ (TiO ₂ =0.2 g·L ⁻¹ ,H ₂ O ₂ =10 mg·L ⁻¹)	0.20	0.035	0.037	0.255	0.084	0.077	0.085
TiO ₂ /UV/EC(TiO ₂ =0.2 g·L ⁻¹ ,CD=12 mA·cm ⁻²)	0.22	0.046	0.038	0.345	0.146	0.079	0.097

3 结论

(1)采用自行设计的光催化反应装置,对模拟苯酚溶液进行纳米TiO₂光催化降解实验,通过对TiO₂光催化联合技术比较发现,直接光解苯酚的效率很低,添加TiO₂形成光催化,当TiO₂浓度为0.2 g·L⁻¹时,苯酚降解效果最佳,另外添加氧化剂H₂O₂或者外加电催化均能显著提高苯酚降解效率.

(2)分析TiO₂/UV、H₂O₂/UV、TiO₂/UV/H₂O₂和TiO₂/UV/EC体系下能量利用率及中间产物(对苯二酚、邻苯二酚、对苯醌)的变化情况,发现TiO₂/UV/EC体系能量利用率最高,同时初级中间产物(对苯二酚和邻苯二酚)降解生成大量对苯醌.建立苯酚及其中间产物的拟一级降解动力学模型,通过模型发现TiO₂/UV/EC体系的表观反应速率常数最大,从而进一步验证TiO₂光催化联合技术能促进羟基自由基的产生,加速苯酚的降解.

参考文献:

- [1] Bickley R I, Gonzalez-Carreno T, Lees J S, *et al.* A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, **92**(1): 178-190.
- [2] Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, *et al.* Morphology or a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, **203**(1): 82-86.
- [3] 李新, 刘勇弟, 孙贤波, 等. UV/H₂O₂法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果[J]. *环境科学*, 2012, **33**(8): 2728-2734.
- [4] Sanches S, Crespo M T B, Pereira V J. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes[J]. *Water Research*, 2010, **44**(6): 1809-1818.
- [5] Chiou C H, Wu C Y, Juang R S. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **139**(2):

322-329.

- [6] Jonstrup M, Punzi M, Mattiasson B. Comparison of anaerobic pre-treatment and aerobic post-treatment coupled to photo-Fenton oxidation for degradation of azo dyes [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, **224**(1): 55-61.
- [7] Rong F, Gu L J, Qiu Y J, *et al.* Phenol degradation by anodic oxidation on boron-doped diamond electrode combining TiO₂ photocatalysis[J]. *Journal of Southeast University*, 2010, **26**(3): 421-425.
- [8] Zhang F, Li M, Li W, *et al.* Degradation of phenol by a combined independent photocatalytic and electrochemical process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **175**(15): 349-355.
- [9] 黄晓霞, 彭梦侠, 刘茹. 纳米TiO₂光催化氧化处理酒糟废水的试验研究[J]. *水处理技术*, 2009, **35**(2): 76-79.
- [10] Qamar M, Muneer M, Bahnemann D. Heterogeneous photocatalyzed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide[J]. *Journal of Environmental Management*, 2006, **80**(2): 99-106.
- [11] Chen S F, Liu Y Z. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(5): 1010-1017.
- [12] Muruganandham M, Swaminathan M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes-a comparative study [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, **48**(3): 297-303.
- [13] 尹箐箐, 张彭义. VUV/TiO₂/H₂O₂法去除水中微量硝基苯[J]. *中国环境科学*, 2008, **28**(8): 689-693.
- [14] Kositz M, Antoniadis A, Poullos I, *et al.* Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents [J]. *Solar Energy*, 2004, **77**(5): 591-600.
- [15] Elmolla E S, Chaudhuri M. The feasibility of using combined TiO₂ photocatalysis-SBR process for antibiotic wastewater treatment[J]. *Desalination*, 2011, **272**(1-3): 218-224.
- [16] 班福忱, 刘炯天, 程琳, 等. 极板材料对三维电极反应器处理苯酚模拟废水的影响[J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(10): 2076-2080.

- [17] 岑世宏, 宋晓焱, 褚衍洋. 双极电化学氧化降解水中苯胺[J]. 环境科学, 2011, **32**(8): 2305-2310.
- [18] 吴合进, 吴鸣, 谢茂松, 等. 增强型电场协助光催化降解有机污染物[J]. 催化学报, 2000, **21**(5): 399-403.
- [19] 丛燕青, 马香娟, 李玉琼, 等. 光电一体化处理杀扑磷农药废水[J]. 浙江大学学报(工学版), 2006, **40**(4): 647-651.
- [20] 李明玉, 刁增辉, 宋琳, 等. 光电化学协同催化降解孔雀绿的研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(7): 1538-1543.
- [21] 陈忠林, 蔡金玲, 沈吉敏, 等. 臭氧降解水中苯并三唑反应动力学及效能研究[J]. 环境科学, 2009, **30**(4): 1044-1049.
- [22] 赵雷, 马军, 孙志忠, 等. 蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中痕量硝基苯的机理研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(2): 335-341.
- [23] 周琦, 张蓉, 王勋华, 等. 电化学-臭氧耦合氧化体系的氧化效能[J]. 环境科学, 2010, **31**(9): 2080-2084.
- [24] 任学昌, 史载锋, 孔令仁, 等. TiO₂ 薄膜光催化体系中羟基自由基的水杨酸分子探针法测定[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(4): 705-709.
- [25] Rengaraj S, Li X Z. Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi³⁺-TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger[J]. Chemosphere, 2007, **66**(5): 930-938.
- [26] Ahmed S, Rasul M G, Martens W N, *et al.* Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments[J]. Desalination, 2010, **261**(1-2): 3-18.
- [27] An T C, Zhu X H, Xiong Y. Synergic degradation of reactive brilliant Red X-3B using three dimension electrode-photocatalytic reactor[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 2001, **36**(10): 2069-2082.
- [28] Adán C, Martínez-Arias A, Malato S, *et al.* New insights on solar photocatalytic degradation of phenol over Fe-TiO₂ catalysts: photo-complex mechanism of iron lixivates [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, **93**(1-2): 96-105.
- [29] Zazo J A, Casas J A, Mohedano A F, *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, **65**(3-4): 261-268.
- [30] Priya M H, Madras G. Kinetics of photocatalytic degradation of phenols with multiple substituent groups [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, **179**(3): 256-262.
- [31] Li X Y, Cui Y H, Feng Y J, *et al.* Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes[J]. Water Research, 2005, **39**(10): 1972-1981.
- [32] Shen Y J, Lei L C, Zhang X W, *et al.* Effect of various gases and chemical catalysts on phenol degradation pathways by pulsed electrical discharges[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **150**(3): 713-722.

CONTENTS

Characterization of Chemical Compositions in PM _{2.5} and Its Impact on Hazy Weather During 16 th Asian Games in Guangzhou	TAO Jun, CHAI Fa-he, GAO Jian, <i>et al.</i> (409)
PM _{2.5} Pollution and Aerosol Optical Properties in Fog and Haze Days During Autumn and Winter in Beijing Area	ZHAO Xiu-juan, PU Wei-wei, MENG Wei, <i>et al.</i> (416)
Forming Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources Apportionment of VOCs in Autumn of Shanghai, China	WANG Qian, CHEN Chang-hong, WANG Hong-li, <i>et al.</i> (424)
Study on Number Concentration Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles in Hangzhou	XIE Xiao-fang, SUN Zai, FU Zhi-min, <i>et al.</i> (434)
Pollution Characteristics and Source Identification of Atmospheric Particulate Matters <i>n</i> -Alkanes in Baoding City	LI Xing-ru, DU Xi-qiang, WANG Ying-feng, <i>et al.</i> (441)
Study on Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in Xi'an City During the Spring Festival	ZHOU Bian-hong, ZHANG Cheng-zhong, WANG Ge-hui (448)
Characteristics of PM ₁₀ and PM _{2.5} Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin, LIU Xin-dong, TAO Jun (455)
Assessment of TVOC and Odor in the Remediation Site of Contaminated Soil and Groundwater Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (462)
Characteristics of Mercury Exchange Flux Between Soil and Atmosphere Under the Snow Retention and Snow Melting Control	ZHANG Gang, WANG Ning, AI Jian-chao, <i>et al.</i> (468)
Study on Heavy Metal Contaminations and the Sources of Pb Pollution in Jinghai Bay Using the Stable Isotope Technique	XU Lin-bo, GAO Qin-feng, DONG Shuang-lin, <i>et al.</i> (476)
Eco-environmental Evolution Inferred from <i>n</i> -Alkanes and $\delta^{13}\text{C}$ Records in the Sediments of Shijiu Lake	OU Jie, WANG Yan-hua, YANG Hao, <i>et al.</i> (484)
Distribution of PGEs Contents and Its Factors in Snowfall and Snow Cover over the Arid Region in Changji City	LIU Yu-yan, LIU Hao-feng, ZHANG Lan (494)
Effect of Dust Deposition Collection Methods on Collection Efficiency	ZHANG Zheng-cai, DONG Zhi-bao (499)
Regionalization of the Freshwater Eco-regions in the Haihe River Basin of China	SUN Ran-hao, JI Yu-he, SHANG Lin-yuan, <i>et al.</i> (509)
Characteristics of Diffuse Attenuation Coefficient of Underwater Irradiance in the Lakes in the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	SHI Zhi-qiang, ZHANG Yun-lin, WANG Ming-zhu, <i>et al.</i> (517)
Study on Influencing Factors and Universality of Chlorophyll- <i>a</i> Retrieval Model in Inland Water Body	HUANG Chang-chun, LI Yun-mei, XU Liang-jiao, <i>et al.</i> (525)
Effect of Dissolved Oxygen on Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Enrichment Culture from Estuarine Wetland Surface Sediments and Ammonia-oxidizing Rate	QIU Zhao-zheng, LUO Zhuan-xi, ZHAO Yan-ling, <i>et al.</i> (532)
Spatial Variation of Soil Moisture/Salinity and the Relationship with Vegetation Under Natural Conditions in Yancheng Coastal Wetland	ZHANG Hua-bing, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (540)
Spatial Heterogeneity and Classified Control of Agricultural Non-Point Source Pollution in Huaihe River Basin	ZHOU Liang, XU Jian-gang, SUN Dong-qi, <i>et al.</i> (547)
Phosphorus Output Characteristics Under Different Rainfall-Runoffs in Gaolan River	CUI Yu-jie, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (555)
Monitoring and Analysis on Evolution Process of Rainfall Runoff Water Quality in Urban Area	DONG Wen, LI Huai-en, LI Jia-ke (561)
Characteristics and Contribution of the Strengthening Units of Composite Constructed Wetland for Treating Urban Sewage	REN Feng, LU Yi-xia, LIU Qin, <i>et al.</i> (570)
Inactivation of <i>Mycobacteria mucogenicum</i> in Drinking Water: Chlorine Resistance and Mechanism Analysis	ZHENG Qi, CHEN Chao, ZHANG Xiao-jian, <i>et al.</i> (576)
Partial Biological Characteristics and Algicidal Activity of an Algicidal Bacterium	LI San-hua, ZHANG Qi-ya (583)
Effects of Macrophytes Pyrolysis Bio-oil on <i>Skeletonema costatum</i> Antioxidant Enzyme Activities	YAO Yuan, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (589)
Mechanism and Kinetics of Phenol Degradation by TiO ₂ Photocatalytic Combined Technologies	ZHANG Yi, HUANG Ruo-nan, WANG Xiao-min, <i>et al.</i> (596)
Biodegradation Characteristics of Organic Pollutants Contained in Tannery Wastewater	WANG Yong, LI Wei-guang, YANG Li, <i>et al.</i> (604)
Microbial Degradation Mechanism of Disperse Azo Dye Red 30 by <i>Streptomyces</i> sp. FX645	XIE Lian-wu, FANG Ji-qian, GUO Ya-ping (611)
Study on Preparation and Performance of a Biological Carrier with Tourmaline	YANG Ji-xian, ZENG Hong-yun, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (616)
Study on the <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivation Technology Based on the Excess Sludge Utilization	JI Wen-wen, XIA Hui-long, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i> (622)
Effects of Mild Thermal Pretreatment on Anaerobic Digestibility of Sludge with Low Organic Content	CHEN Han-long, YAN Yuan-yuan, HE Qun-biao, <i>et al.</i> (629)
Effect of Natural and Hydrothermal Synthetic Goethite on the Release of Methane in the Anaerobic Decomposition Process of Organic Matter	YAO Dun-fan, CHEN Tian-hu, WANG Jin, <i>et al.</i> (635)
Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Spent Etching Solution and Its Copper Salt Recycling Products	QING Xian, HAN Jing-lei, WEN Yan-shen (642)
Case Study on Health Risk Assessment Based on Site-Specific Conceptual Model	ZHONG Mao-sheng, JIANG Lin, YAO Jue-jun, <i>et al.</i> (647)
Study on the Risk Assessment Method of Regional Groundwater Pollution	YANG Yan, YU Yun-jiang, WANG Zong-qing, <i>et al.</i> (653)
Groundwater Organic Pollution Source Identification Technology System Research and Application	WANG Xiao-hong, WEI Jia-hua, CHENG Zhi-neng, <i>et al.</i> (662)
Study on Soil Organic Carbon Pools and Turnover Characteristics Along an Elevation Gradient in Qilian Mountain	ZHU Ling-yu, PAN Jian-jun, ZHANG Wei (668)
Response of Black Soil Organic Carbon, Nitrogen and Its Availability to Long-term Fertilization	LUO Kun, HU Rong-gui, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i> (676)
Phytoavailability and Chemical Speciation of Cadmium in Different Cd-Contaminated Soils with Crop Root Return	ZHANG Jing, YU Ling-ling, XIN Shu-zhen, <i>et al.</i> (685)
Study on Mechanism of SOM Stabilization of Paddy Soils Under Long-term Fertilizations	LUO Lu, ZHOU Ping, TONG Cheng-li, <i>et al.</i> (692)
Aging Process of Cr(III) in 22 Typical Soils of China and Influence Factors Analysis	ZHENG Shun-an, ZHENG Xiang-qun, LI Xiao-zheng, <i>et al.</i> (698)
Residual Characteristics of HCHs in Soils of a Former Lindane Production Enterprise	PAN Feng, WANG Li-li, ZHAO Hao, <i>et al.</i> (705)
Evaluation and Source Analysis of the Mercury Pollution in Soils and Vegetables Around a Large-scale Zinc Smelting Plant	LIU Fang, WANG Shu-xiao, WU Qing-ru, <i>et al.</i> (712)
Residue of Organic Fluorine Pollutants in Hair and Nails Collected from Tianjin	YAO Dan, ZHANG Hong, CHAI Zhi-fang, <i>et al.</i> (718)
Analysis of Estrogens, Nonylphenol, 4-tert-Octylphenol and Bisphenol A in the Sediments	WU Wei, SHI Jiang-hong, CHEN Qing-cai, <i>et al.</i> (724)
Investigation of As, Cu and Zn Species and Concentrations in Animal Feeds	YAO Li-xian, HUANG Lian-xi, JIANG Zong-yong, <i>et al.</i> (732)
Residue Dynamics of Flubendiamide in Paddy Field	WANG Dian-dian, SONG Ning-hui, WU Wen-zhu, <i>et al.</i> (740)
Isolation of Two Endophytic Phenanthrene-Degrading Strains and Their Degradation Capacity	NI Xue, LIU Juan, GAO Yan-zheng, <i>et al.</i> (746)
Biodegradation of Nitrobenzene by a Halophilic <i>Myroides odoratimimus</i> Strain Y6	LI Tian, QIAN Kun, XIAO Wei, <i>et al.</i> (753)
Effect of Immobilization on Biosensor for Benzene Derivates Detection	TANG Kuo, MA An-zhou, YU Qing, <i>et al.</i> (760)
Investigation of Bacterial Diversity in the Biological Desulfurization Reactor for Treating High Salinity Wastewater by the 16S rDNA Cloning Method	LIU Wei-guo, LIANG Cun-zhen, YANG Jin-sheng, <i>et al.</i> (767)
Assessment of the Effect of Influent NH ₄ ⁺ -N Concentration on the Abundance and Community Structure of Functional Bacteria in CANON Process	LIU Tao, LI Dong, ZENG Hui-ping, <i>et al.</i> (773)
Biodegradation of Lignocellulose by <i>Penicillium simplicissimum</i> and Characters of Lignocellulolytic Enzymes	SHEN Ying, HU Tian-jue, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i> (781)
Microbial Community Structure and Distribution Characteristics in Oil Contaminated Soil	YANG Meng-qing, LI Li-ming, LI Chuan, <i>et al.</i> (789)
Degradation of Oxytetracycline in Chicken Feces Aerobic-Composting and Its Effects on Their Related Parameters	WANG Gui-zhen, LI Zhao-jun, ZHANG Shu-qing, <i>et al.</i> (795)
Research of Moisture Content Variation in MSW Landfill	LI Rui, LIU Jian-guo, XUE Yu-wei, <i>et al.</i> (804)
Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass with Animal Digestion Mechanisms	WU Hao, ZHANG Pan-yue, GUO Jian-ben, <i>et al.</i> (810)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年2月15日 34卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 2 Feb. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行