

物理场协同作用降解有机污染物研究进展*

杨波^{1,2} 余刚^{1*} 赵绪新² 刘剑洪²

(1. 清华大学持久性有机污染物研究中心, 北京 100084; 2. 深圳大学化学与化工学院, 广东 深圳 518060)

摘要 有机污染物是环境污染物主要类型, 通过物理场外加能量的作用可实现各种有机污染物的高效降解。对微波、超声波、紫外光、电场、磁场、等离子体这几类主要物理场相互协同降解有机污染物的研究现状进行综述, 重点介绍了物理场协同作用降解有机污染物的机制、效果、影响因素及污染物类型, 并展望了该类研究今后的应用前景和发展趋势。

关键词 物理场 协同作用 有机污染物 降解

Synergetic degradation of organic pollutants by multiple physical fields: a review YANG Bo^{1,2}, YU Gang¹, ZHAO Xuxin², LIU Jianhong². (1. POPs Research Centre, Tsinghua University, Beijing 100084; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen Guangdong 518060)

Abstract: Organic pollutants were the main type of environmental pollutants, which could be effectively degraded by the imported external energy from various physical fields. In this paper, an overview of synergetic effects of microwave, ultrasound, ultraviolet light, electric field, magnetic field, and/or non-thermal plasma for the degradation of various organic pollutants was presented. Furthermore, it was discussed with specific reference to the principles behind the expected synergism of the above physical fields, the synergetic degradation performance, and the effect of the relevant influential factors on reaction system. An overview of various organic pollutants degraded had been presented. Some guidelines for the future work required to facilitate efficient large-scale operation were given.

Keywords: physical fields; synergetic effect; organic pollutants; degradation

随着现代合成化学工业兴起, 塑料、洗涤剂、涂料、农药、药品等人工合成有机物被广泛生产和使用, 使大量有机污染物(如氯代有机物、芳香族化合物、挥发性有机物等)进入环境, 破坏自然生态并威胁人类健康。许多有机污染物难以通过常规生物方法降解, 因此如何高效去除环境中有机污染物含量, 是环境科学与工程领域的研究重点。

在有机污染物降解技术研究中, 可以通过外加物理场提供能量来促进有机污染物的去除, 微波、超声波、紫外光、电场、磁场、等离子体等是目前有机污染物降解中常用的外加物理场。降解有机污染物时, 采用2种物理场耦合作用来提高有机物的降解效率, 起到“1+1>2”的协同增效作用是该领域研究的一个重要方向。笔者对上述物理场协同降解有机污染物的相关研究进行综述, 介绍了物理场协同作用的机制、效果、影响因素及污染物类型, 展望了该类研究今后的应用前景和发展趋势。

1 微波协同其他物理场降解有机污染物

1.1 微波协同超声波降解有机污染物

微波是频率为300 MHz~300 GHz的电磁波, 超声波是频率为 $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ Hz的声波。微波处理有机污染物时, 借助某种“敏化剂”的固体表面, 将微波能迅速转变为热能, 从而在固体部分点位产生局部高温(超过1400℃)强化降解反应的进行。超声波处理有机污染物时, 超声作用可使水体中形成大量微小空化泡, 这些微泡周围会瞬时(ns~μs)形成高温(高于5000 K)、高压(高于 5×10^7 Pa)的微环境, 使空化泡内的水蒸气随之发生分裂和链式反应, 生成强氧化剂——羟基自由基($\cdot\text{OH}$)与 H_2O_2 , 这些强氧化剂随空化泡的破裂进入水体, 完成后续的热解和氧化反应。

微波和超声波协同作用在化学领域多用于有机合成^[1], 在环境领域微波与超声波协同降解有机污染物近年来才有报道, 其优势在于能耗较各自单独

第一作者: 杨波, 男, 1975年生, 博士, 副教授, 研究方向为水污染控制化学, *通讯作者。

*国家自然科学基金资助项目(No. 50625823、No. 20707011); 北京市优秀博士学位论文指导教师科技项目(No. YB20081000304)。

使用时显著下降,且降解时间缩短。WU 等^[2]采用 850 kHz 的超声波串联 2.45 GHz 的微波单元处理含酚废水(1.0 mmol/L, 1.25 L),微波单元未投加固体敏化剂,该方法利用超声波作用产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 和后续微波对极性化合物的快速热效应实现酚的降解,在能量效率和降解效率上实现了微波/超声波>微波>超声波的增效作用。

1.2 微波协同紫外光降解有机污染物

近年来,微波协同紫外光降解有机污染物的研究多以 TiO_2 及其改性材料作为光催化剂,微波可加强 TiO_2 对紫外光的吸收,促进其表面羟基生成游离基,并抑制光生电子-空穴复合,促进光催化剂表面水的脱附,从而有效提高 TiO_2 光催化性能^[3]。AI 等^[4]研究微波(2.45 GHz)协同紫外光催化降解4-氯酚废水(30 mg/L, 0.5 L),考察了 TiO_2 用量、pH、光强、 H_2O_2 投加量等因素对4-氯酚降解效果的影响。研究得出,相同条件下反应 120 min,单独采用微波作用时4-氯酚的降解率仅为 2.25%,单独采用紫外光催化作用时4-氯酚的降解率为 38.76%,而微波与紫外光催化协同作用时4-氯酚降解率提高到 82.85%。GAO 等^[5]采用 TiO_2 纳米管或氟/硅修饰的 TiO_2 粉末来增强 TiO_2 表面对有机污染物的吸附能力及其吸收光辐射产生 $\cdot\text{OH}$ 的能力,在微波作用下,上述材料具有比常规 TiO_2 材料更高的降解性能。近年来的研究表明,微波协同紫外光催化技术还可快速降解阿特拉津、五氯酚、对氯苯酚^[6]、2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、三氯乙烯、若丹明-B 等有机污染物。

另外,一些学者不使用光催化剂,直接利用微波协同紫外光降解有机污染物(如染料、酚、氯酚等),该方法的优势主要有降解反应启动快、光强度高、短波长、紫外光比例大,同时微波的热效应也利于降解反应的进行^[7]。YANG 等^[8]采用微波(2.45 GHz)协同紫外光降解五氯酚废水(40 mg/L),当单独采用微波或紫外光处理 20 min 时,废水总有机碳(TOC)降解率均不到 4%,而采用微波协同紫外光处理 20 min 时,TOC 降解率达 60%。在水体中投加 H_2O_2 ,利用紫外光分解 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$,还可进一步增加微波/紫外光系统的降解效能, HAN 等^[9]考察 H_2O_2 对微波/紫外光系统处理含酚废水(200 mg/L, 0.3 L)的影响,当 H_2O_2 投加量为 600 mg/L,反应 70 min 时,废水 TOC 降解率为 60%, H_2O_2 投加量为 1 200 mg/L,反应 40 min 时,TOC 降解率接近 100%,通过分析废水中酚和 TOC 降解规律的差异,得出微波有促进中间产物深度矿化的作用,这主

要与微波对极性化合物分子的快速热效应有关。

1.3 微波协同电场降解有机污染物

目前,微波协同电场降解有机污染物的报道很少,微波可以维持或促进电化学氧化过程中阳极活性从而提高有机污染物降解率。GAO 等^[10]采用硼掺杂的钻石电极氧化降解2,4-D溶液(100 mg/L),采用微波协同作用 3 h 后,COD 去除率、电流效率和氯离子产生量(脱氯产物)分别是单独电场作用下的 1.63、2.25、1.67 倍,这主要因为微波辐射使阳极表面产生了更多的活性位点所致。

2 超声波协同其他物理场降解有机污染物

2.1 超声波协同紫外光降解有机污染物

与微波协同紫外光作用类似,超声波协同紫外光降解有机污染物也多采用 TiO_2 光催化剂。超声波可增加自由基的产生,具有空化效应、机械效应和热裂解作用,可有效防止纳米级 TiO_2 团聚,从而显著增加光催化降解率。ENTEZARI 等^[11]采用超声波(20 kHz)协同紫外光催化降解2-氯酚废水(50 $\mu\text{mol/L}$, 100 mL),考察了温度、超声强度、光催化剂类型等因素对降解效果的影响。在优化条件下,超声波的协同作用可使紫外光催化降解率提高 10 倍左右,远高于超声波和紫外光单独降解率之和,这主要是因为超声空化效应对光催化剂表面具有连续清洁和化学活化作用。TORRES 等^[12]采用高频超声波(300 kHz)协同紫外光降解双酚 A 废水(118 $\mu\text{mol/L}$, 0.6 L),考察了超声波/紫外光的协同作用机制。结果表明,超声波有利于目标化合物双酚 A 的分解,而紫外光催化有利于中间产物的彻底矿化,这主要与化合物的疏水/亲水性有关。双酚 A 作为疏水化合物,易聚集在空化泡的表面,受超声波产生的 $\cdot\text{OH}$ 作用生成脂肪酸类中间产物,而亲水性的脂肪酸类中间产物易溶解在水溶液中,受紫外光催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 作用进一步分解。目前,超声波协同紫外光降解的有机污染物还包括 1,4-二氯苯、2,4,6-三氯酚、2,4-D、酚、硝基苯以及各种有机染料^[13]。

另外,也有研究者不外加光催化剂直接采用超声波协同紫外光降解有机污染物^[14](如三氯乙酸、酚、氯酚、芳香化合物等)。HAMDAOUI 等^[15]采用超声波(516 kHz)协同紫外光(低压汞灯,主波长 254 nm)降解4-氯酚废水(0.78 mmol/L),分析协同降解机制。结果表明,协同作用下4-氯酚的降解率要大于超声波和紫外光单独降解率之和。这是因为协同作用下紫外光作用于空气产生 O_3 , O_3 溶解到水

体后受超声波作用生成 $\cdot\text{OH}$, 溶液中 H_2O 分子受超声波作用也生成 $\cdot\text{OH}$, 大量的 $\cdot\text{OH}$ 促进了4-氯酚降解, 同时4-氯酚还可被紫外光直接光解。

2.2 超声波协同电场降解有机污染物

近年来, 采用超声波协同电场降解有机污染物的研究常有报道, 采用该方法处理的目标污染物包括2, 4-二氯酚、2, 4-D、苯酚、敌草隆、硝基苯、苯胺^[16]等。电场降解有机污染物时, 选用适当的阳极可实现大量有机污染物的迅速矿化, 但电解氧化过程中阳极表面会生成一层聚合物膜, 使得电极活性下降和电耗增加, 而结合超声波作用可有效防止阳极表面聚合物膜的生成, 强化反应传质过程, 消除浓差极化。ZHAO等^[17]使用硼掺杂钻石电极在 20 mA/cm^2 的电流密度下处理苯酚废水(240 mg/L), 在超声波(33 kHz)协同作用下, 苯酚的降解率和电流效率比单独采用电场时提高了301%和100%, 这主要因超声波促进了苯酚在溶液中的传质, 有助于苯酚在阳极表面的吸附和直接电化学氧化, 同时电极表面在超声波作用下还可不断更新和活化。另外, 超声波频率对协同降解机制有所影响, LEITE等^[18]采用20、500 kHz 2种频率的超声波协同Pt电极进行2, 4-D溶液(300 mg/L , 0.2 L)的电化学氧化降解, 结果发现高频超声波通过在水体产生 $\cdot\text{OH}$ 直接氧化2, 4-D, 但高频超声波使用的功率和能耗较高, 而低频时超声波则主要通过强化液相传质和促进电极表面吸附/脱附的作用促进2, 4-D降解。

另一方面, 为提高电化学氧化反应的时空产率, 可将电极表面的直接电化学氧化转移到溶液中进行间接电化学氧化, 通常采用的方法有电Fenton法, 该方法可有效产生 $\cdot\text{OH}$ 并迅速扩散到溶液中。超声波对电Fenton法降解有机污染物也有很好的增效作用。YASMAN等^[19]采用超声波(20 kHz)协同电Fenton法降解2, 4-D溶液(300 mg/L), 系统采用镍电极, 电流密度为 $10\sim 100\text{ mA/cm}^2$, Fe^{2+} 和 H_2O_2 投加量均为 3.0 mmol/L , 60 s后溶液中2, 4-D的降解率达50%, 600 s后2, 4-D降解完全。由实验结果可知, 超声波协同电Fenton法系统无论在降解率还是试剂投加量上都要明显优于Fenton试剂法、电Fenton法以及单独超声波作用。OTURAN等^[20]认为在超声波协同电Fenton法系统中, 超声波通过促进电Fenton试剂的生成和传质、产生 $\cdot\text{OH}$ 、形成空化泡使有机污染物发生空化热解等途径实现增效作用。

2.3 超声波协同磁场降解有机污染物

目前, 超声波协同磁场降解污染物的报道很少, 这主要与磁场是低能量物理场, 与其他物理场相比磁场的协同增效作用较低有关。靳强等^[21]曾采用高频大功率超声波(最高达 10 MHz , 12 W/cm^2)协同磁场降解有机废水, 尽管高频大功率超声波能耗高, 但作用于水体后易产生 $\cdot\text{OH}$, 结合磁场的化学效应, 可有效防止或减少超声空化作用中 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{H}$ 的复合, 促进超声波处理有机废水的效果。韩华颖等^[22]采用低频小功率超声波(50 kHz , 80 W)降解苯酚废水(70 mg/L), 低频小功率超声波对苯酚的降解作用非常弱, 6 h后降解率仅为6.1%, 而增加磁场(强度 0.3 T)后, 水体中可产生微量的 O_3 和过氧化物, 有助于氧化少量苯酚, 磁场协同6 h后, 苯酚降解率基本保持在14.1%。磁场协同作用下, 苯酚降解率的增加不明显, 但添加一定量 H_2O_2 反应6 h, 苯酚降解率可达84.5%, 这可能与超声波协同磁场促进了 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 有关。

3 紫外光协同其他物理场降解有机污染物

3.1 紫外光协同电场降解有机污染物

光电协同作用降解有机污染物主要采用电助光催化技术, 其原理是通过外加阳极偏电压, 使得阳极上光催化剂的光生电子和空穴以电迁移方式向相反方向移动, 促进光生电子和空穴有效分离, 从而大幅度提高光催化降解效能和能量效率。该方法是物理场协同降解技术中较为热门的研究方向, 所降解的有机污染物包括多种氯代有机物、芳香族化合物、含氮有机物、有机染料等^[23]。

另外, 紫外光协同电场降解有机污染物的影响因素有很多, 包括阳极光催化剂材料及其构型、偏电压、光源波长及强度、温度、溶液组分及浓度等, 其中阳极光催化材料对协同降解效率和机制起决定性的影响, 因此阳极光催化材料的制备、表征及效果分析是该领域研究的主要方向。QUAN等^[24]通过电化学方法制备 TiO_2 纳米管电极, 并分别采用电解、紫外光降解、紫外光催化氧化以及紫外光协同电场(高压汞灯光强 0.6 mW/cm^2 , 最大波长 365 nm , 偏压 0.5 V)降解五氯酚废水(40 mg/L), 反应进行1 h后, 这4种技术对应的五氯酚降解率分别为2%、18%、25%、93%; 紫外光协同电场的降解率明显高于其他3种技术。另外, 该研究还表明 TiO_2 纳米管电极与常规 TiO_2 膜电极相比, 其协同降解率可高出约1倍。ZHAO等^[25]制备多孔 ZnWO_4 膜电极用于紫外光/

电场协同降解若丹明-B染料废水(5 mg/L, 0.1 L), 通过电化学表征解析了 ZnWO_4 膜电极在阳极偏压增加时降解机制的变化: 偏压在 0~0.8 V 时, 若丹明-B 的降解仅为电助光催化作用; 偏压在 0.8~1.3 V 时, 降解机制为阳极表面的直接电化学氧化和紫外光催化共同作用; 偏压在 1.3~2.5 V 时, 由于偏压较大, 电极表面产生的 $\cdot\text{OH}$ 扩散到液体中, 从而转为间接电化学氧化和紫外光催化共同作用。

3.2 紫外光协同磁场降解有机污染物

目前, 紫外光协同磁场降解污染物的报道较少, 但相关研究均表明磁场对紫外光催化降解有一定的增效作用, 这主要是因为磁场可影响紫外光催化过程产生的光生电子、空穴、自由基和自由基离子。张雯等^[26]采用 Pt/TiO_2 光催化剂在紫外光/磁场协同作用下降解苯(50 $\mu\text{mol/L}$), 结果发现外加磁场延长了光生载流子的有效寿命, 使光催化剂表面 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率提高 11.7%, 另外, 磁场还改变了中间体的分布从而利于苯的深度氧化。而赵景联等^[27]在磁场协同作用下, 采用 TiO_2 光催化剂降解染料酸性大红 3R(50 mg/L, 0.025 L), 在 0.04 T 的磁场强度下, 反应 3 h 后染料的降解率从未加磁场的 80% 提高到 96%。

3.3 紫外光协同等离子体降解有机污染物

紫外光协同等离子体是一项新兴的降解技术, 主要用于气相有机污染物(如醛类、芳香烃、氯代烃等)的快速去除^[28]。通常, 气体在强电场作用下可放电产生由各种电子、离子、自由基和中性粒子组成的等离子体, 气相有机污染物分子受到这些高能粒子作用后可分解转化, 但由于作用时间短, 污染物分解不彻底, 可能生成毒性更强的副产物。引入催化剂可以增加高能粒子的吸附和反应接触界面, 从而促进污染物的矿化, 常见的光催化剂有 TiO_2 、 Al_2O_3 等; 紫外光可以通过激发 TiO_2 的光催化效能, 促进等离子体中的 O_3 、 H_2O_2 等潜在强氧化剂的分解, 从而进一步提高污染物的彻底矿化速率。ROUSSEAU 等^[29]分别采用等离子体、等离子体/ TiO_2 催化剂、等离子体/ TiO_2 /紫外光、 TiO_2 /紫外光 4 种方法处理乙炔废气(1 000 mg/L), 4 种方法的一级反应速率分别是 20.8、22.2、30.3、0.3 s^{-1} , 等离子体/ TiO_2 /紫外光协同技术降解效率明显更高。

紫外光协同等离子体降解有机污染物的过程较为复杂, 相关机制的解析还存在争议, 部分研究者认为等离子体自身产生的紫外光可激发 TiO_2 的光催化性能, 但更多的研究表明在没有外源紫外光作用下,

TiO_2 的主要作用是为高能粒子和有机污染物分子提供吸附和反应接触界面。GUAITELLA 等^[30]采用低温等离子体/ TiO_2 /紫外光协同技术降解乙炔废气(1 000 mg/L), 结果表明 TiO_2 在无外源紫外光作用时光催化活性可以忽略。在外源紫外光作用下, 等离子体和紫外光产生的氧原子吸附在具有高孔隙率的 TiO_2 上, 其中等离子体、氧原子对乙炔氧化降解的贡献率分别为 53%、33%, 而 TiO_2 的光催化作用的贡献率仅为 14%。另外, 催化剂类型、形貌、位置以及电场强度、能量密度、气体种类、湿度等因素对降解机制都有一定影响。

4 结 语

综上所述, 将各种物理场降解有机污染物的作用进行耦合, 可以获得强化传质、更新反应界面、增加活性基团等效能, 实现多种典型有机污染物的高效降解, 在环境污染治理领域显示了广阔的应用前景。但各种物理场协同降解机制还有待于深入研究; 建立协同作用后的参数优化和条件设置, 以实现最佳的耦合工艺和成本效率是今后研究的重点; 相关反应系统的合理设计和工程化应用也是该领域的主要研究方向。另外, 目前物理场协同降解技术选用的有机污染物类型还可进一步扩大, 尤其是对一些特殊类型有毒难降解污染物和废水的处置, 如全氟化合物和溴代阻燃剂等新型卤代有机污染物等, 这将有利于该类技术应用于各类复杂含有机物废水的彻底降解和最终的技术推广。

参考文献:

- [1] CRAVOTTO G, CINTAS P. The combined use of microwaves and ultrasound: improved tools in process chemistry and organic synthesis[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2007, 13(7): 1903-1909.
- [2] WU Z L, ONDRUSCHKA B, CRAVOTTO G. Degradation of phenol under combined irradiation of microwaves and ultrasound[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21): 8083-8087.
- [3] 吴楚龙, 柳松, 秦好丽. 外加场辅助 TiO_2 光催化降解有机物研究进展[J]. *化工进展*, 2006, 25(5): 512-516.
- [4] Ai Zhihui, YANG Peng, LU Xiaohua. Degradation of 4-chlorophenol by a microwave assisted photocatalysis method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 124(1/2/3): 147-152.
- [5] GAO Zhanqi, YANG Shaogui, TA Na, et al. Microwave assisted rapid and complete degradation of atrazine using TiO_2 nanotube photocatalyst suspensions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145(3): 424-430.
- [6] 艾智慧, 杨鹏, 陆晓华. 微波辅助光催化降解氯酚类污染物的研

- 究[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(3): 164-166.
- [7] 孟祥周, 夏东升, 施银桃, 等. 微波紫外协同降解染料活性艳红 X-3B 研究[J]. 化工环保, 2004, 24(4): 235-239.
- [8] YANG Shaogui, FU Hongbo, SUN Cheng, et al. Rapid photocatalytic destruction of pentachlorophenol in F-Si-commodified TiO₂ suspensions under microwave irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3): 1281-1287.
- [9] HAN D H, CHA S Y, YANG H Y. Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H₂O₂ process and kinetic study[J]. Water Research, 2004, 38(11): 2782-2790.
- [10] GAO Junxia, ZHAO Guohua, SHI Wei, et al. Microwave activated electrochemical degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid at boron-doped diamond electrode[J]. Chemosphere, 2009, 75(4): 519-525.
- [11] ENTEZARI M H, HESHMATI A, SARAFRAZ YAZDI A. A combination of ultrasound and inorganic catalyst: removal of 2-chlorophenol from aqueous solution[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2005, 12(1/2): 137-141.
- [12] TORRES R A, NIETO J I, COMBET E, et al. Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 80(1/2): 168-175.
- [13] 王颖, 牛军峰, 张哲贤, 等. 超声-光催化降解水中有机污染物[J]. 化学进展, 2008, 20(10): 1621-1627.
- [14] 陈庆云, 白波, 赵景联. US/UV 联用降解荧光增白剂 CBW 的研究[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(4): 203-205.
- [15] HAMDAOUI O, NAFFRECHOUX E. Sonochemical and photSonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(6): 981-987.
- [16] 高宇, 何创龙, 傅敏. 电化学降解与声电化降解苯胺溶液的对比如实验研究[J]. 环境污染与防治, 2004, 26(1): 54-56.
- [17] ZHAO Guohua, SHEN Shihao, LI Mingfang, et al. The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes[J]. Chemosphere, 2008, 73(9): 1407-1413.
- [18] LEITE R H D, COGNET P, WILHELM A M, et al. Anodic oxidation of 2, 4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment: study of ultrasound activation[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(5): 767-778.
- [19] YASMAN Y, BULATOV V, GRIDIN V V, et al. A new sono-electrochemical method for enhanced detoxification of hydrophilic chloroorganic pollutants in water[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2004, 11(6): 365-372.
- [20] OTURAN M A, SIRE S I, OTURAN N, et al. Sono-electro-Fenton process: a novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008, 624(1/2): 329-332.
- [21] 靳强, 郑正, 张全兴, 等. 磁场协同超声波处理有机废水的方法: 中国, CN1344685[P]. 2002-04-17.
- [22] 韩华颖, 刘毅慧, 杨凤林, 等. 联合使用磁场、双氧水和超声波降解苯酚[J]. 大连理工大学学报, 2003, 43(6): 759-762.
- [23] 蒋展鹏, 王海燕, 杨宏伟. 电助光催化技术研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(4): 622-630.
- [24] QUAN Xie, YANG Shaogui, RUAN Xiuli, et al. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(10): 3770-3775.
- [25] ZHAO Xu, ZHU Yongfa. Synergetic degradation of rhodamine B at a porous ZnWO₄ film electrode by combined electro-oxidation and photocatalysis[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(10): 3367-3372.
- [26] 张雯, 王绪绪, 林华香, 等. 磁场对光催化反应羟基自由基生成速率的影响[J]. 化学学报, 2005, 63(18): 1765-1768.
- [27] 赵景联, 种法国, 赵靓, 等. 磁场TiO₂光催化耦合降解酸性大红 3R 的研究[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(7): 851-855.
- [28] 张少军, 王佑君, 侯立安. 等离子体与光催化耦合净化空气污染物研究现状[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(8): 107-111.
- [29] ROUSSEAU A, GUAITELLA O, GATILOVA L, et al. Photocatalyst activation in a pulsed low pressure discharge[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(22): 221501.
- [30] GUAITELLA O, THEVENET F, PUZENAT E, et al. C₂H₂ oxidation by plasma/TiO₂ combination: influence of the porosity, and photocatalytic mechanisms under plasma exposure[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 80(3/4): 296-305.

编辑: 丁 怀 (修改稿收到日期: 2009-10-30)

(上接第 46 页)

甲苯、乙苯、二甲苯体积比约为 3:4:1:3, 接近汽车尾气中这 4 者的相应比。交通工具类型、所用的动力、通风状况等对公交流动微环境中的 BTEX 浓度均有不同程度的影响。

(3) 杭州市公交流动微环境中 BTEX 对不同人群的致癌风险为 $1.26 \times 10^{-6} \sim 5.92 \times 10^{-6}$, 超过了 EPA 制定的致癌风险限值。相对来说, 乘坐出租车的致癌风险是乘坐公交车的 1.35 倍。

参考文献:

- [1] EPA. Integrated risk information system[EB/OL]. [2010-04-19]. <http://www.epa.gov/iris>.
- [2] EPA/600/P-97/001F, Carcinogenic effects of benzene: an update[S].
- [3] GUO H, LEE S C, CHAN L Y, et al. Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments[J]. Environmental Research, 2004, 94(1): 57-66.
- [4] LEE C W, DAI Y T, CHIEN C H, et al. Characteristics and health impacts of volatile organic compounds in photocopy centers[J]. Environmental Research, 2006, 100(2): 139-149.
- [5] 张平, 陈坤洋, 朱利中, 等. 公共场所 BTEX 的污染特征、源解析及健康风险[J]. 环境科学学报, 2007, 27(5): 779-784.
- [6] CHIANG P C, CHIANG Y C, CHANG E E, et al. Characteristics of hazardous air pollutants emitted from motor vehicles[J]. Toxicol. Environ. Chem., 1996, 56(1/2/3/4): 85-104.

编辑: 卜岩枫 (修改稿收到日期: 2010-04-19)

