

TiO₂ 和 ZnO 光催化降解敌百虫的影响因素研究

李雪银¹, 朱丽珺^{2*}, 张海洋², 石燕军², 陈燕¹

(1.南京林业大学生物与环境学院, 南京 210037; 2.南京林业大学理学院, 南京 210037)

摘要:采用溶胶-凝胶法和水热法制备了 TiO₂ 和 ZnO, 并运用紫外-可见光谱、X 射线衍射、扫描电子显微镜和红外光谱对光催化剂进行表征。用制备所得的 TiO₂ 和 ZnO 作为光催化剂, 降解敌百虫有机磷农药, 使用气质联用仪对降解结果进行分析, 探究农药初始浓度、农药初始 pH 值、光催化剂投加量、光照时间及不同光源对敌百虫降解率的影响。光催化降解反应表明, 敌百虫的降解率随着初始浓度的增加明显降低, 随着光照时间的延长先增加后趋于平缓, 碱性条件和汞灯照射有利于敌百虫的光催化降解。TiO₂ 和 ZnO 的最佳投加量均为 100~150 mg·L⁻¹, 以 ZnO 为光催化剂, 投加量在 0~100 mg·L⁻¹ 时降解率的增幅明显高于投加量在 100~200 mg·L⁻¹ 时, 且实验结果表明, 5 个影响因素条件下, TiO₂ 的光催化降解活性均低于 ZnO。

关键词: TiO₂; ZnO; 光催化; 降解; 敌百虫

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2015)10-1873-07 doi:10.11654/jaes.2015.10.006

Factors Influencing Photocatalytic Degradation of Trichlorfon by TiO₂ and ZnO

LI Xue-yin¹, ZHU Li-jun^{2*}, ZHANG Hai-yang², SHI Yan-jun², CHEN Yan¹

(1. College of Forest Resources and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Photocatalytic degradation of pollutants has attracted increasing attentions recently. Due to their stability, wide band gap and high photosensitivity, photocatalysts TiO₂ and ZnO have been widely applied in the degradation of various organic pollutants. In this research, TiO₂ and ZnO were prepared by sol-gel and hydrothermal synthesis method. The band gaps of their nanoparticles were estimated by UV absorption spectra (UV-vis). Their crystalline phases were confirmed by X-ray diffraction (XRD) and Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), and their morphology were observed by scanning electron microscopy (SEM). The photocatalytic degradation of trichlorfon was investigated under different initial trichlorfon concentrations, operating pH, photocatalyst rates, irradiation time and light sources. Results showed that the degradation rate of trichlorfon decreased with increasing initial concentrations of trichlorfon, but it increased with prolonging irradiation time while slowed down at longer time. Alkaline condition and mercury lamp irradiation both enhanced the degradation rates of trichlorfon. The maximal degradation rate occurred at a rate of 100~150 mg·L⁻¹ of photocatalyst. Under ZnO, the increases in the degradation rate of trichlorfon were much higher at 0~100 mg·L⁻¹ than at 100~200 mg·L⁻¹. The photocatalytic degradation efficiency of ZnO was higher than that of TiO₂ under the same conditions.

Keywords: TiO₂; ZnO; photocatalytic reaction; degradation; trichlorfon

敌百虫 (Trichlorfon) 是一种有机磷广谱杀虫剂, 学名 O,O-二甲基-(2,2,2-三氯-1-羟基乙基) 磷酸酯, 分子式 C₄HCl₃O₄P, 结构式如图 1。因其高效、低毒、低残留、水溶性好而被广泛用于农林、园艺、畜牧、卫生等领域, 且经久不衰。但正是由于其广泛使用, 对土壤环境造成了不小的威胁, 敌百虫中毒的案例报道

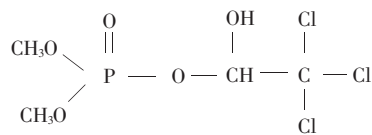


图 1 敌百虫结构式

Figure 1 Chemical structure of trichlorfon

历年来层出不穷, 其中不乏致死案例^[1]。因此, 如何加速其在环境中的降解, 减轻环境污染, 成了目前较为关注的问题之一。

国内外对有机磷农药敌百虫的降解方法主要有:

收稿日期: 2015-04-15

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 李雪银 (1990—), 女, 江苏南京人, 硕士研究生, 从事环境化学研究。E-mail: 183702144@qq.com

* 通信作者: 朱丽珺 E-mail: lxy2lj@njfu.edu.cn

超声波技术、吸附、洗涤和电离辐射等物理方法;微生物、降解酶和工程菌等生物降解方法;水解、氧化分解和光化学降解等化学方法^[2-4]。其中光催化降解是近年来快速发展的一种新型环境污染治理方法,TiO₂和ZnO纳米材料由于其高效无毒的特点被认为是极具应用前景的高活性光催化剂^[5]。

本文制备了TiO₂和ZnO两种光催化剂,以敌百虫为研究对象,采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)进行光催化降解研究,通过比较两种光催化剂对敌百虫的降解性能,探讨敌百虫的降解机制,以期对有机磷农药敌百虫的降解治理提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 光催化剂的制备与表征

1.1.1 光催化剂的制备

TiO₂的制备采用溶胶-凝胶法,具体制备方法参照文献[6]。

ZnO的制备采用水热法,具体制备方法参照文献[7-8]。

1.1.2 光催化剂的表征

1.1.2.1 紫外-可见吸收光谱(UV-vis)

测定制备样品紫外-吸收光谱的仪器为日本岛津公司UV-2450紫外-可见光谱仪。以BaSO₄作为基底,扫描范围200~800 nm⁻¹。

图2A为TiO₂的紫外-可见光谱,其禁带宽度为3.07 eV;图2B为ZnO的紫外-可见光谱,其禁带宽度为3.14 eV。如图所示,二者的吸收峰均出现在紫外光区域(<400 nm),而在可见光区域(400~800 nm)几乎不存在吸收峰,说明TiO₂和ZnO可以快速响应并充分利用紫外光。

1.1.2.2 X射线衍射(XRD)

检测制备样品XRD的仪器为日本株式会社理学生产的Ultima VI。工作电压和电流分别控制在40 kV和30 mA,2 θ 范围10°~80°。

从图3A可见,TiO₂的XRD分析谱图在25.37°、37.88°、48.12°、53.97°、55.10°、62.14°、75.79°处均出现尖锐的强峰,且各衍射峰位置与JCPDS卡(NO.21-1272)基本对应,表明所制备的TiO₂结晶度高,为锐钛矿型结构,催化性能较高。从图3B可见,ZnO的XRD分析谱图在31.76°、34.42°、36.25°、47.53°、56.60°、62.86°、67.96°处均出现很尖锐的强峰,且各衍射峰位置与JCPDS卡(NO.36-1451)基本对应,表明所制备的ZnO结晶度高,为六方晶系的纤锌矿结构^[9-10]。

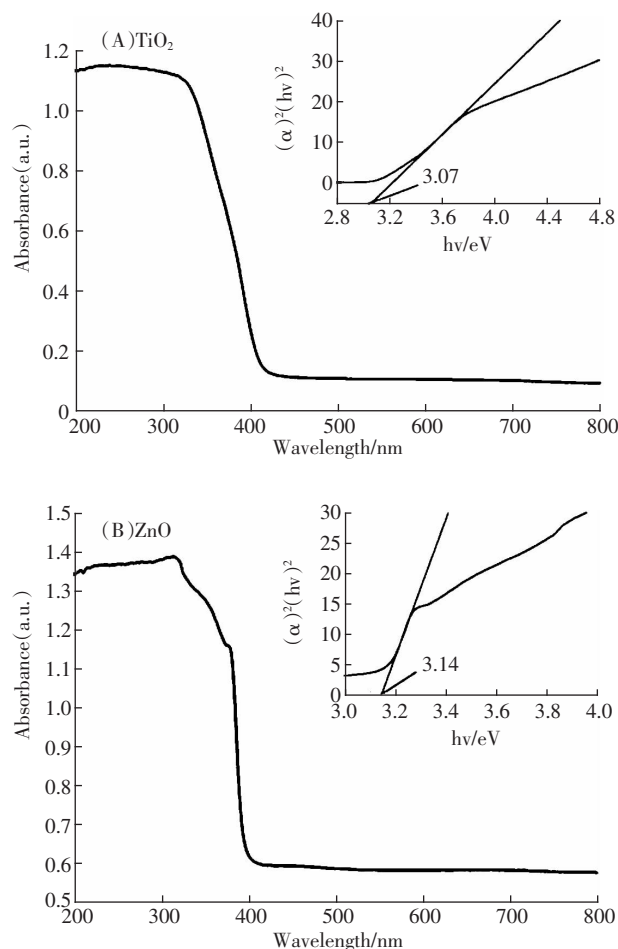


图2 TiO₂和ZnO的紫外-可见光谱

Figure 2 UV-vis absorption spectra of TiO₂ and ZnO

1.1.2.3 扫描电镜(SEM)

用于本实验的检测仪器是日本日立公司生产的S4800电子显微镜,加速电压为5 kV。

由图4A可看出,溶胶-凝胶法合成的TiO₂虽有一定程度的聚集,但在团聚体中的颗粒表面较为明显,基本满足实验反应需求。由图4B可看出,水热合成的纳米ZnO为六方柱状,纳米棒的顶部基本上以规则的六边形为主,纳米棒生长均匀,表面光滑,基本满足光催化反应的需求。

1.1.2.4 红外光谱(FT-IR)

本实验制备的样品通过德国BRUKER光谱仪器公司的VERTEX70进行测定。采用KBr压片法,扫描范围4000~400 cm⁻¹,能量狭缝宽度为E/4,透光率扩展因素为1,时间常数为1/2,扫描时间为5 min,波数扩展因素为1,参比光路为空气。

由图5A可见,样品在490 cm⁻¹附近出现一个宽而平的吸收峰,对应为TiO₂的特征吸收峰^[11];在3337

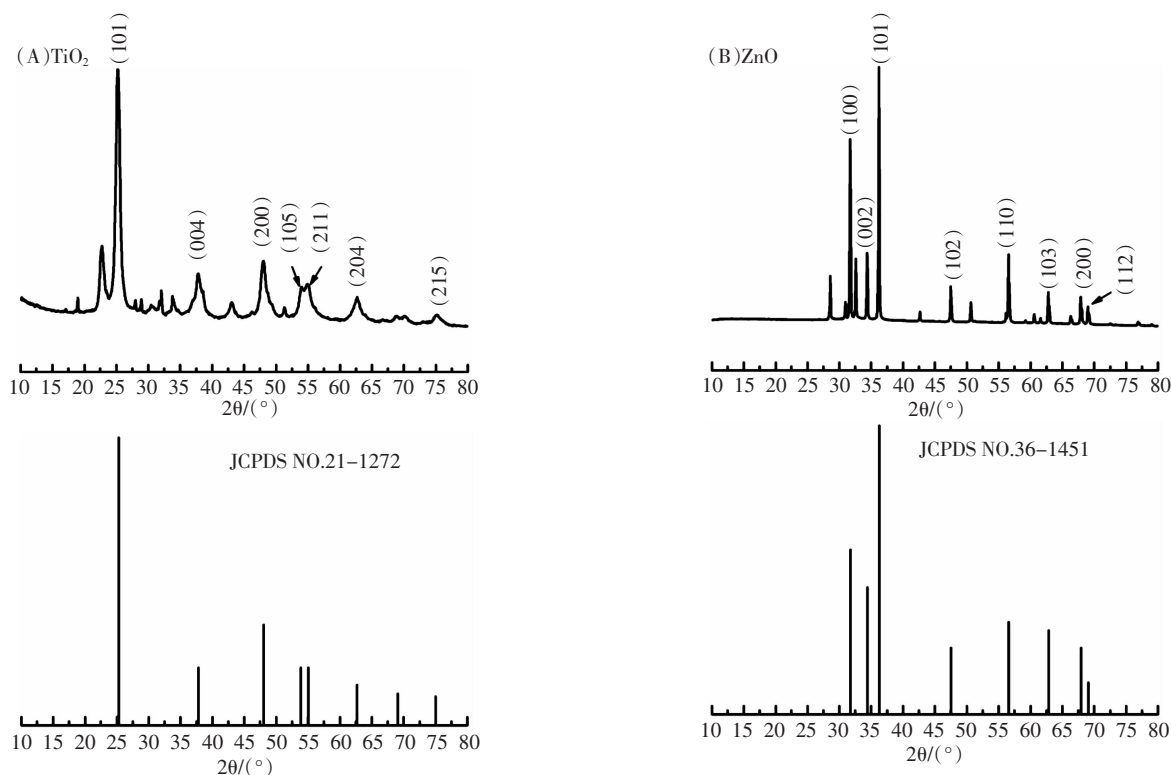


图 3 TiO₂ 和 ZnO 的 XRD 图
Figure 3 XRD patterns of TiO₂ and ZnO

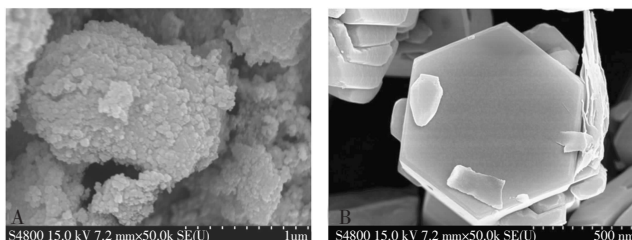


图 4 TiO₂ 和 ZnO 的 SEM 图
Figure 4 SEM images of TiO₂ and ZnO

cm^{-1} 处出现了 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰; 1624 cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的弯曲振动吸收峰; 1131 cm^{-1} 处可能是甲基和亚甲基的弯曲振动吸收峰。由图 5B 可见, 样品在 457 cm^{-1} 附近出现一个尖的吸收峰, 对应为 Zn-O 的振动吸收峰, 证实了 ZnO 晶胞的存在^[12-13]; 在 1537 cm^{-1} 处的吸收峰属于 $-\text{COO}-$ 的反对称伸缩振动吸收峰; 在 2327 cm^{-1} 处的吸收峰可能是空气中二氧化碳累积双键的吸收带^[10]。

1.2 光催化降解敌百虫分析方法

1.2.1 研究方法

本实验采取自配溶液, 对敌百虫农药进行光催化降解研究。在不同条件下, 以敌百虫为研究对象, 从影响光催化反应因素的角度出发, 考察光催化剂投加量

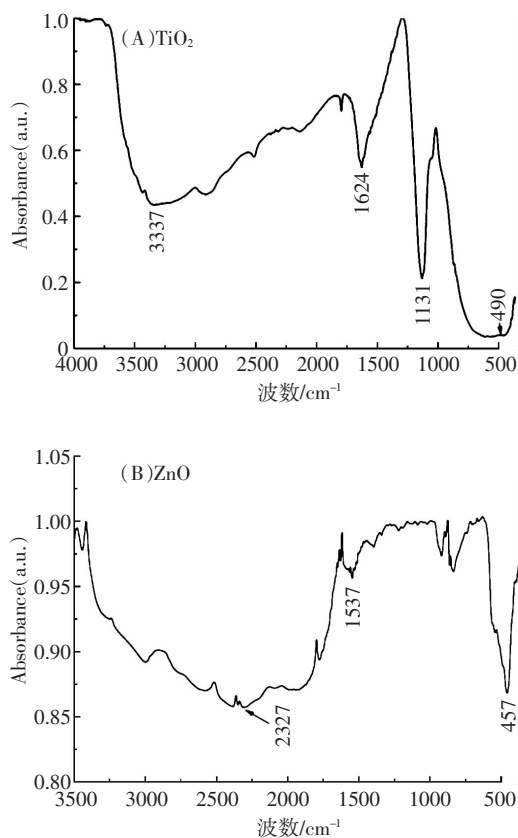


图 5 TiO₂ 和 ZnO 的红外光谱
Figure 5 Infrared spectra of TiO₂ and ZnO

(10、50、100、150、200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 农药初始浓度(6、18、30、36、60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 农药初始 pH 值(2、4、6、8、10), 光照时间(0、20、40、60、80 min)及不同光源(500 W 汞灯、500 W 氙灯、400 W 金卤灯)对其降解率的影响。通过单独光照实验、空白实验和光催化剂吸附实验, 排除了敌百虫自身光解、水解及光催化剂吸附性对实验的影响。若无特殊说明, 本实验的反应时间为 60 min。

光催化反应在光化学反应仪(XPA-7, 南京胥江机电厂)中进行, 向试管中加入一定量的敌百虫溶液和光催化剂, 超声分散 1 min 后打开光源, 照射一定时间, 取出混合物进行前处理, 采用 GC-MS(HP 6890N-5973, 安捷伦科技有限公司)进行分析。

1.2.2 分析方法

1.2.2.1 样品前处理

上述混合物取样后, 经微孔滤膜过滤, 定量取 20 mL, 用适量二氯甲烷萃取 4 次, 合并有机相, 用无水硫酸钠干燥, 最终体积为 8 mL, 以内标法测敌百虫含量。

1.2.2.2 内标溶液的配制

准确称取正十四烷 1.0 g (精确至 0.000 2 g), 置于 50 mL 棕色容量瓶中, 用二氯甲烷(CH_2Cl_2 , AR, 国药集团化学试剂有限公司)稀释并定容至刻度, 充分摇匀, 备用。

1.2.2.3 GC-MS 操作条件

色谱条件: 色谱柱型号 HP-5MS(30 $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$), 进样口温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 。柱温升温程序: 初始温度设置 45 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 上升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 总计时间 27 min。载气为氦气, 流速为 1.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量为 1.0 μL 。

质谱条件: 离子源 EI, 离子源电离能 70 eV, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 色谱质谱界面温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 扫描范围 10~270 $\text{m}\cdot\text{z}^{-1}$, 扫描模式 scan。

在上述色谱条件下, 正十四烷保留时间为 13.946 min, 敌百虫保留时间为 14.844 min。标准色谱图如图6。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂投加量对敌百虫降解率的影响

光催化剂的投加量会影响污染物的降解率^[14-15]。图7表示不同量的 TiO_2 、 ZnO 分别对敌百虫溶液光催化降解率的影响。随着 TiO_2 投加量的增加, 降解率出现先增加后降低的现象: 降解率由投加量为 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 29.610% 增加到投加量为 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 59.406%, 而后又降低到投加量为 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的

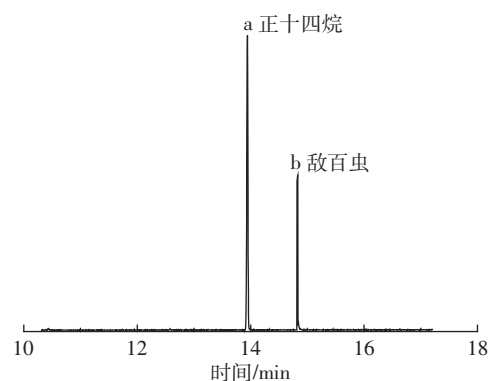


图6 正十四烷和敌百虫的总离子流色谱图

Figure 6 Total ion chromatogram of n-tetradecane and trichlorfon

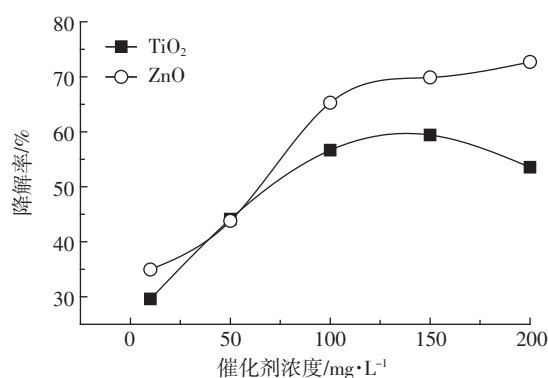


图7 光催化剂的投加量对降解率的影响

Figure 7 Effect of photocatalyst amount on degradation rate of trichlorfon

53.559%。可以看出, 当投加量为 100~150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对敌百虫的降解效果最好。 ZnO 则随着投加量的增加, 降解率出现先快速增加后趋于平缓增加的现象: 降解率由投加量为 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 34.947% 快速增加到投加量为 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 65.265%, 再平缓增加到投加量为 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 72.704%。由图可见, 投加量在 0~100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 降解率的增加比投加量在 100~200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时明显。

上述结果表明, 当光催化剂的投加量达到 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其在溶液中的用量达到饱和, 降解率达到动态平衡, 再继续增加投入量, 降解率增加不明显, 甚至下降。同时, 若光催化剂的投加量过少, 由紫外光激活产生的光生空穴量较少, 无法满足与污染物充分接触反应所需的光生空穴, 产生的活性 $\text{HO}\cdot$ 自由基也少^[16], 同样会导致降解效果的不理想。因此, 应当选择适当的催化剂用量。

2.2 敌百虫初始浓度对降解率的影响

图8表明, 光催化剂为 TiO_2 或 ZnO 时, 敌百虫的降解率均随着初始浓度的增加而明显降低, 分别从初

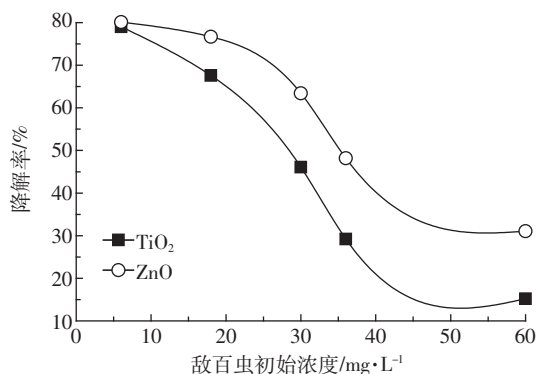


图 8 敌百虫的初始浓度对降解率的影响

Figure 8 Effect of initial concentration of trichlorfon on its degradation rate

始浓度为 $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 79.039% 和 80.142%，降低至初始浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 15.217% 和 31.034%。无论敌百虫的初始浓度高低，ZnO 的降解率均高于 TiO₂。

反应物初始浓度对光催化降解反应产生的影响是多方面的：①由于反应物分解所产生的中间产物也可被空穴吸附，随着敌百虫浓度增加，其分解产生的中间产物也相应增加，而电子-空穴的产生是有限的，使得降解速度减慢；②敌百虫浓度增大后，其中间产物吸收紫外光子能量作用增大，使得 ZnO 接受紫外光子能量减弱，从而产生的 $\text{HO} \cdot$ 自由基相应减少^[17]。

2.3 溶液初始 pH 值对敌百虫降解率的影响

用稀 HCl 和 NaOH 调节溶液初始 pH 值。如图 9 所示，随着 pH 从 2 逐渐升高到 10 时，TiO₂ 对敌百虫的光催化降解效率从 21.665% 增加到 60.193%，ZnO 对敌百虫的光催化效率则从 28.133% 增加到 71.850%。二者对敌百虫的光催化降解效率均随着 pH 的升高而升高，且无论敌百虫溶液初始 pH 值的高低，ZnO 的降解率均高于 TiO₂。这是由于敌百虫在降解过程中会产生 H^+ 与酸性物质^[17]，在酸性较强时可能

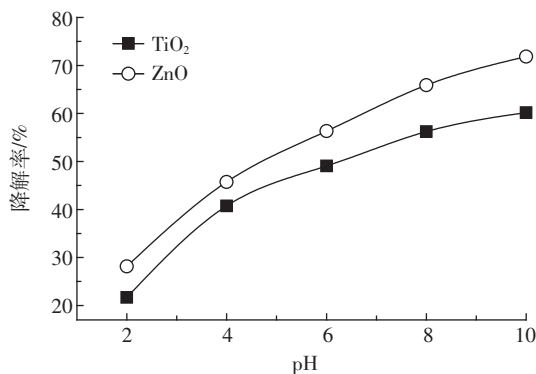


图 9 溶液初始 pH 值对敌百虫降解率的影响

Figure 9 Effect of initial pH on degradation rate of trichlorfon

会阻碍正反应的进行，从而减弱光催化降解反应；而敌百虫在碱性条件下易水解^[18]，生成容易被氧化的中间产物，从而加速光催化降解反应的进行。

2.4 光照时间对敌百虫降解率的影响

由图 10 可知，无论光催化剂为 TiO₂ 或 ZnO 均呈现：反应初始，敌百虫的降解率随时间增长较快，而后增长变缓，其中无论光照时间的长短，ZnO 的降解率均高于 TiO₂。可能的原因：反应开始时，随着光照时间的增加，催化剂中的光生空穴快速增加，因而具有较高的催化活性；但到达一定光照时间后，由紫外光激活产生的光生空穴达到了饱和，因而使得降解速率变缓。光照 80 min 时，TiO₂ 对敌百虫的光催化降解效率达到 63.910%，ZnO 对敌百虫的光催化降解效率达到 77.755%。进一步的实验表明，光催化剂浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时：加入 TiO₂ 后， $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的敌百虫溶液在 6 h 内降解完全；加入 ZnO 后，相同浓度的敌百虫溶液在 5 h 内降解完全。

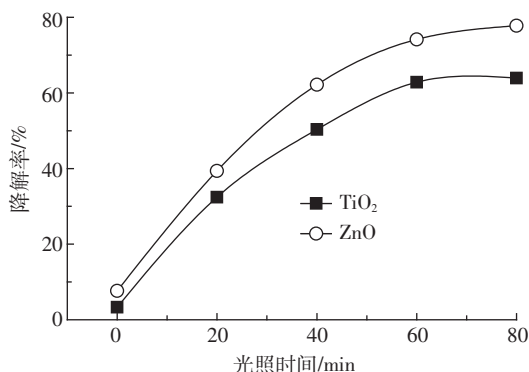


图 10 光照时间对敌百虫降解率的影响

Figure 10 Effect of illumination time on degradation rate of trichlorfon

2.5 光源对敌百虫降解率的影响

图 11 是在三种不同光源下，敌百虫降解率的柱状图。光催化剂分别为 TiO₂ 和 ZnO 时，在汞灯照射下，敌百虫的降解率分别为 62.614% 和 74.134%；在氙灯照射下，降解率为 35.135% 和 44.424%；在金卤灯照射下，降解率仅为 14.960% 和 21.655%。由此表明，在三种光源下降解率存在着明显差异，表现为汞灯 > 氙灯 > 金卤灯，且无论在何种光源照射下，ZnO 的降解率均高于 TiO₂。其原因可能是：汞灯的发射光谱在 260~580 nm，含有丰富的高能量短波长的紫外光；氙灯的发射光谱在 300~1200 nm，所含紫外光数量较汞灯低；金卤灯的发射光谱在 380~800 nm，只有 10% 的入射光在紫外区^[19]，所含紫外光数量在三种光源中

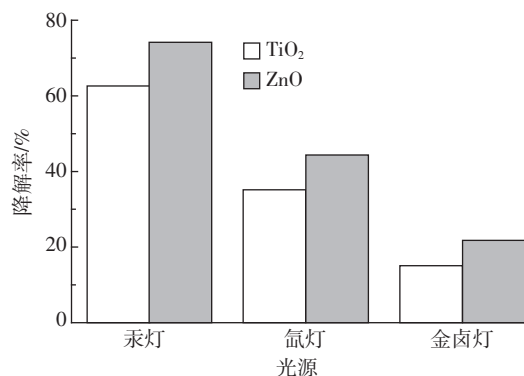


图 11 光源对敌百虫降解率的影响

Figure 11 Effect of light source on degradation rate of trichlorfon

最低。而 TiO₂ 和 ZnO 可以快速响应并充分利用的是紫外光^[10]。

2.6 TiO₂ 与 ZnO 光催化性能比较

由上述实验结果可以看出,在 5 个影响因素下, TiO₂ 的光催化降解率都低于 ZnO。产生这一现象的原因可能有以下两方面:由二者的 SEM 图可知:制得的 TiO₂ 存在团聚现象,从而减小了光催化剂的比表面积,而 ZnO 并不存在团聚现象,且其为六方纤锌矿结构,粒径较小,比表面积较大。比表面积大一方面可以吸收更多的光能,产生密度更大的电子-空穴对;另一方面可以接触更多的敌百虫,这样被氧化的农药在光催化剂表面的浓度增大,因而光催化活性效率变高^[20-21]。锐钛矿相 TiO₂ 的电子迁移率低,光生电子和空穴很容易复合,因此光催化效率较低。

上述结果是基于本实验室制得的 TiO₂ 和 ZnO 的实验现象得出,具有一定的代表性。

3 结论

采用自行制备的 TiO₂ 和 ZnO 光催化剂,在本实验的 5 个影响因素条件下, TiO₂ 的光催化降解活性均低于 ZnO。

敌百虫降解率随着 TiO₂ 投加量的增加,先增加后降低,随着 ZnO 投加量的增加,先增加后趋于平缓。降解率随敌百虫初始浓度的增大而降低,随 pH 值的增加而逐渐提高,与光照时间呈正相关关系。不同光源对敌百虫的降解率是汞灯>氙灯>金卤灯。在汞灯照射下,18 mg·L⁻¹ 的敌百虫溶液,加入 100 mg·L⁻¹ 的 TiO₂ 可在 6 h 内完全降解,加入 100 mg·L⁻¹ 的 ZnO 可在 5 h 内完全降解。

参考文献:

[1] 胡振华,于 萍,罗运柏,等.突发性水体敌百虫污染的应急处理研

究[J].环境科学与技术,2012,35(1):76-79.

HU Zhen-hua, YU Ping, LUO Yun-bai, et al. Simulated emergency treatment of water pollution by dipterex[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(1):76-79.

[2] 占绣萍.浅谈农药残留与环境污染治理研究进展[J].世界农药,2013,35(5):39-41.

ZHAN Xiu-ping. Research on pesticide residues and environmental pollutions control[J]. *World Pesticides*, 2013, 35(5):39-41.

[3] 徐 辉.环境中有机磷农药残留检测和降解技术及发展方向[J].世界农药,2009,31(1):40-41.

XU Hui. Residue detection and degradation of organophosphorous pesticides in the environment[J]. *World Pesticides*, 2009, 31(1):40-41.

[4] 李 荣,贾开志,蒋建东,等.敌敌畏、敌百虫高效降解菌株 DDB-1 的分离鉴定及降解特性研究[J].农业环境科学学报,2007,26(2):554-558.

LI Rong, JIA Kai-zhi, JIANG Jian-dong, et al. Isolation and identification of a bacterium DDB-1 capable of degrading dichlorvos and trichlorfon simultaneously and its degrading characteristics[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):554-558.

[5] Feng C G, Shang H R, Liu X. Photocatalysis of dinitrotoluene decomposition by H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ and H₄SiW₁₂O₄₀/TiO₂ prepared by a modified sol-gel synthesis and solvothermal treatment method[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(2):168-174.

[6] 俞如越,姚伯龙,许允生.负载型二氧化钛的制备与性能结构研究[J].涂料工业,2013,43(1):56-58.

YU Ru-yue, YAO Bo-long, XU Yun-sheng. Preparation of the load type TiO₂ and relation between performance and structure[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2013, 43(1):56-58.

[7] 张海洋,朱丽珊,李雪银,等. Ag 掺杂 ZnO 颗粒的制备与光催化性能的动力学分析[C].功能材料,2014:207-213.

ZHANG Hai-yang, ZHU Li-jun, LI Xue-yin, et al. Preparation of Ag/ZnO and kinetic analysis of its photocatalytic properties[C]. *Journal of Functional Materials*, 2014:207-213.

[8] Qian J C, Chen Z X, Zhu L J. Preparation and photocatalytic property of zinc oxide nanoparticle[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 800:276-279.

[9] 胡基业,刘晓钰,王 彬,等.制备方法对 Ni/ZnO 催化丙三醇重整-氢解性能的影响[J].催化学报,2012,33(8):1266-1275.

HU Ji-ye, LIU Xiao-yu, WANG Bin, et al. Reforming and hydrogenolysis of glycerol over Ni/ZnO catalysts prepared by different methods[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(8):1266-1275.

[10] Song L M, Zhang S J, Wu X Q, et al. Controllable synthesis of hexagonal, bullet-like ZnO microstructures and nanorod arrays and their photocatalytic property[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51:4922-4926.

[11] 李慧泉,许波连,范以宁,等.纳米金红石 TiO₂ 光催化剂的水解合成及其性能[J].光谱学与光谱分析,2013,33(3):628-631.

LI Hui-quan, XU Bo-lian, FAN Yi-ning, et al. Synthesis and properties of nano-rutile TiO₂ photocatalysts[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(3):628-631.

[12] Li Z, Xiong Y, Xie Y. Selected-control synthesis of ZnO nanowires and

- nanorods via a PEG-assisted route[J]. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(18): 8105-8109.
- [13] Hariharan C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited[J]. *Applied Catalysis A*, 2006, 304: 65-82.
- [14] 侯 珍, 陈 卓, 沈肇怡, 等. 纳米氧化锌对土壤微生物酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(6): 1153-1158.
HOU Zhen, CHEN Zhuo, SHEN Zhao-yi, et al. Effects of zinc oxide nanoparticles on enzyme activities of soil microorganisms[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(6): 1153-1158.
- [15] 赵硕伟. ZnO 纳米粒子光催化降解失效农药草甘膦的研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(1): 54-59.
ZHAO Shuo-wei. Study on the photocatalytic degradation of failure glyphosate pesticide by ZnO nanoparticle[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(1): 54-59.
- [16] Elamin N, Elsanousi A. Synthesis of ZnO nanostructures and their photocatalytic activity[J]. *Applied Industrial Science*, 2013(1): 32-35.
- [17] 葛湘锋, 徐明芳, 骆育敏, 等. 光催化降解敌百虫农药废水的影响因素分析[J]. 生态科学, 2004, 23(2): 124-127.
GE Xiang-feng, XU Ming-fang, LUO Yu-min, et al. Analysis of factors influencing the photocatalytic degradation of trichlorfon[J]. *Ecological Science*, 2004, 23(2): 124-127.
- [18] 马永明, 张敏卿, 余国琮, 等. 水中溶解有机物 TiO₂-UV-O₂ 光催化氧化动力学研究[J]. 化工进展, 2002, 21(2): 112-115.
MA Yong-ming, ZHANG Min-qing, YU Guo-cong, et al. Kinetics of photocatalytic oxidation of organic compounds dissolved in water with TiO₂-UV-O₂[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2002, 21(2): 112-115.
- [19] 陈晓国, 潘新朋, 杨红刚, 等. 不同光源下 TiO₂ 膜对 MC-RR 光催化降解的比较研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(1): 46-49.
CHEN Xiao-guo, PAN Xin-peng, YANG Hong-gang, et al. Comparison of various lights in photocatalytic degradation of microcystins(MC-RR) by TiO₂ Film[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(1): 46-49.
- [20] 蒋裕平. 不同分散条件和 pH 值对 TiO₂ 悬浊液性能影响研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(4): 137-140.
JIANG Yu-ping. Influence of different dispersion conditions and pH on stability of TiO₂ suspension[J]. *Environmental Science and Management*, 2014, 39(4): 137-140.
- [21] 杜利霞, 吴志娇, 吴 谦, 等. 花状 TiO₂ 分级结构的可控合成与其光催化性能[J]. 催化学报, 2013, 34(4): 808-814.
DU Li-xia, WU Zhi-jiao, WU Qian, et al. Controllable synthesis and photocatalytic properties of hierarchical flower-like TiO₂ nanostructure[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(4): 808-814.

欢迎订阅 2016 年《环境监控与预警》杂志

《环境监控与预警》是经中华人民共和国新闻出版总署批准,由江苏省环境保护厅主管、江苏省环境监测中心主办、南京大学环境学院和江苏省环境监测协会共同协办的期刊。期刊面向全国公开发刊,国内统一刊号 CN32-1805/X,国际标准刊号 ISSN1674-6732。

本刊致力于传播和推广先进的环保科技成果,聚焦环境前沿科技,介绍国内外环境监测、环境预警、环境信息等领域的新技术、新成果、新发展,跟踪国家及地方的环境政策、环境标准的变化。读者对象主要是从事环境管理、环境监测、环境监察、环境信息、环境治理、环境科学研究及其他领域的环境工作者。常设栏目有:前沿评述、环境预警、监测技术、解析评价、监管新论等。

本刊为双月刊,大 16 开国际标准版,60 页,每逢双月 15 日出版。国内定价(含邮费)15 元/期,全年 90 元。

订阅方法: 1. 邮局订阅:邮发代号:28-414。

2. 自行订阅:汇款后将回执单传真或 e-mail 至以下联系人(回执单下载地址: <http://www.hjjkyyj.com>)。

联系人:朱滢

电话(传真):025-86575218

邮箱:hjjkyyj@163.com

汇款方式: 1. 银行汇款:江苏省环境监测协会(收款单位名称)

开户行:中行凤凰花园城支行 账号:523558192511

2. 邮局汇款:南京市凤凰西街 241 号《环境监控与预警》编辑部

朱滢(收款人) 邮编:210036