

EDTA 催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解水中孔雀石绿

李春娟, 马军*, 余敏, 张瑛洁

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:以孔雀石绿(malachite green, MG)为目标物,在 pH=7 的中性条件下,考察 EDTA 对 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解水中孔雀石绿的影响,发现 EDTA 很大程度地促进了 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对孔雀石绿的降解. EDTA 的加入可以使 MG 的脱色率由 43% 升至 98.3%. 在本实验条件下,EDTA 的投加量增加 5 倍时, MG 的脱色率上升 40%. 随着 H_2O_2 投量的增加, MG 的脱色率显著上升. 随着温度的升高, MG 的脱色率显著上升. 叔丁醇的加入抑制了 EDTA 对 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解孔雀石绿的催化效果. 总量相同 H_2O_2 的多次投加并未获得明显优于一次投加的去色效果. EDTA 催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解水中孔雀石绿并不遵循简单的羟基自由基机理,同时存在的中间价态铁的物种起着主要的氧化作用. 随着反应的进行, EDTA 被部分降解.

关键词: EDTA; 催化; 类芬顿体系; 孔雀石绿; 降解; 中间价态铁

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1255-06

Degradation of Malachite Green in Aqueous Solution by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ Catalyzed with EDTA

LI Chun-juan, MA Jun, YU Min, ZHANG Ying-jie

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: This study found that the discolorization of malachite green solutions (0.01 mmol/L) was improved by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ catalyzed with EDTA, at pH 7. Oxidation was carried out in presence of various hydrogen peroxide concentrations, in a wide range of temperature and EDTA concentration. It was found that oxidation with EDTA promoted the discolorization of MG from 43% to 98.3% as compared with the cases without EDTA. The discolorization of MG increased by 40% with the increase of EDTA concentration by 5 fold. The H_2O_2 concentration and temperature are higher, the discolorization of MG better. *t*-BuOH inhibited the improvement from EDTA. With the same total dosage of applied H_2O_2 , the multiple steps addition did not show a much higher removal efficiency than that obtained by one step. OH free radical or an iron-oxo species may be the highly reactive oxidizing species, the latter may be the major oxidant. With the time, EDTA was a little oxidized.

Key words: EDTA; catalyzed; Fenton-like; malachite green; degradation; iron-oxo species

化学氧化法是有效去除有机污染物的方法之一. 芬顿和类芬顿试剂在污水处理中有着广泛的应用^[1-3],许多研究者对芬顿类反应的机理进行了大量研究. 然而,芬顿体系中存在的有机化合物显著地影响芬顿体系的反应进程. 很多无机的和有机的化合物会和铁离子发生反应,进而影响到反应的机理和动力学. 已经有少数学者研究了 Cl^- 、 H_2PO_4^- 和草酸钠的影响^[4-7]. 醌类化合物也被发现很大程度上会催化芬顿降解有机化合物^[8-10].

染料废水由于染料生产品种多,并朝着抗光解、抗氧化、抗生物氧化方向发展,从而使染料废水处理难度加大. 使用均相或非均相催化剂来提高类芬顿氧化能力的高级氧化技术得到了研究者的普遍重视^[11-16]. 本研究以孔雀石绿为目标物, EDTA 模拟染料水中有络合能力的背景物质和中间态小分子酸产物,进行均相催化类芬顿降解孔雀石绿的分析(分子结构如图 1 所示).

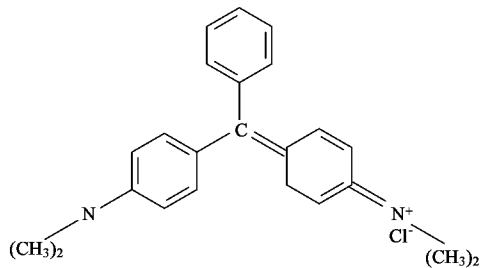


图 1 孔雀石绿的分子结构

Fig. 1 Molecule of MG

1 材料与方法

1.1 实验材料

收稿日期: 2007-06-20; 修订日期: 2007-08-15

基金项目: 教育部科技创新重大项目培育基金项目(705013)

作者简介: 李春娟(1979~),女,博士,主要研究方向为水的深度处理, E-mail: juanzichengqun@126.com

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

实验采用去离子水配制原水.孔雀石绿(上海迈坤化工有限公司,BS)的初始浓度为 $10\text{ }\mu\text{mol/L}$,最大吸收峰为 617 nm ,采用 UV-2550 型紫外可见分光光度计(日本岛津)进行测量.实验中使用 pHS-2C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂)测定 pH 值,原水水样的初始 pH 值为 7.0 ,使用 H_2SO_4 和 NaOH 调节水样的 pH 值.

1.2 实验方法

实验前先将相应的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液和 EDTA 溶液混合成需要的浓度,将此混合液和孔雀石绿溶液预先调到所需的 pH 值,进行混合,然后加入相应量的 H_2O_2 .在一定的间隔时间取反应液 3 mL 进行脱色效果的测量.

2 结果与讨论

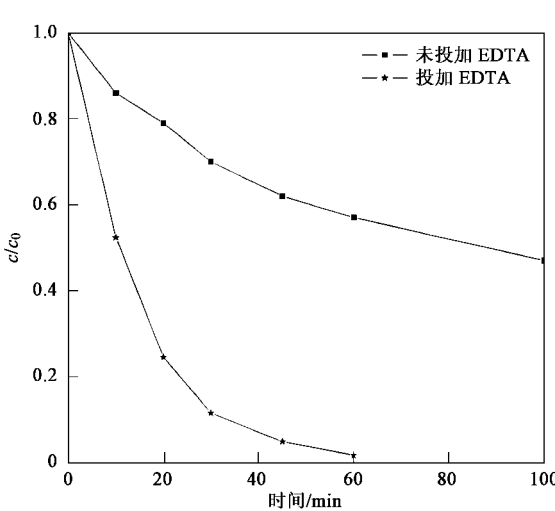
2.1 EDTA 投加量对孔雀石绿脱色的影响

实验考察了 EDTA 的投加对类芬顿试剂 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解孔雀石绿的影响,结果如图 2 和 3 所示.

在室温,反应溶液 $\text{pH} = 7.0$,孔雀石绿初始浓度为 $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ 的条件下,反应时间超过 5 h 时,类芬顿试剂降解孔雀石绿的脱色率达到 90% .相同条件下,体系内投加 EDTA 时,孔雀石绿的脱色率达到 90% 只需要 30 min .由图 3 可以看出,孔雀石绿的脱色效率随着 EDTA 投加量的增加逐渐上升,EDTA 投加量增加 5 倍时,孔雀石绿的脱色效果提高了约 40% .EDTA 的投加对 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解孔雀石绿起到了明显的促进作用.铁被认为芬顿类反应的活化物种,EDTA 的加入使得 Fe^{3+} 与 EDTA 形成了有机络合物,增加了中性 pH 值时 Fe^{3+} 在水中的溶解程度,此络合物可能提供配位轨道来络合 H_2O_2 ^[14],或者是降低了铁的氧化还原电位 $[E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}-\text{EDTA}) = 0.12\text{ V vs NHE}]$ ^[17],提高了铁离子的反应活性,进而促进了氧化反应的进行.

2.2 H₂O₂ 投量对孔雀石绿脱色的影响

过氧化氢的投量直接影响着孔雀石绿的降解效果.如图 4 所示,随着过氧化氢投量的增加,孔雀石绿的降解效果得到了很大的提高.没有过氧化氢投加时, 60 min 处的脱色率为 23% ,过氧化氢投加量为 10 mmol/L 时, 60 min 处的脱色率为 88% .值得注意的是,当投量超过 10 mmol/L 时,氧化速率的增加变得缓慢起来.这可能是由于过量的 H_2O_2 会与反应体系中的活性物种羟基自由基发生反应生成 H_2O 和其他产物^[18].



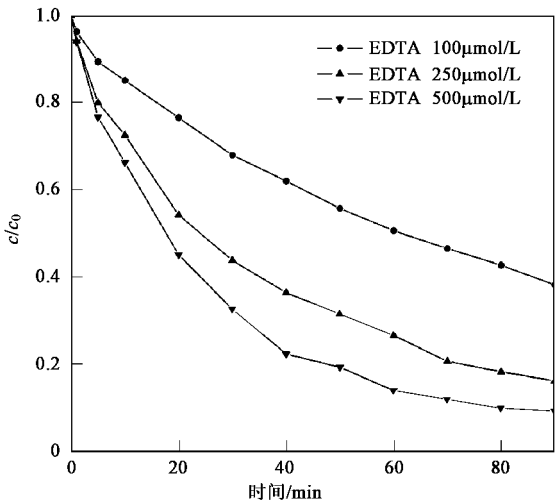
MG 初始浓度: $10\text{ }\mu\text{mol/L}$; 过氧化氢投量: 20 mmol/L ;

Fe^{3+} : $500\text{ }\mu\text{mol/L}$; EDTA: 0 或 $500\text{ }\mu\text{mol/L}$;

温度: $20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$; 初始 pH 值: 7.0 ; 水质: 去离子水

图 2 EDTA 投加对孔雀石绿降解效果的影响

Fig.2 Effect of EDTA on the decolorization of MG with $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$



MG 初始浓度: $10\text{ }\mu\text{mol/L}$; 过氧化氢投量: 20 mmol/L ;

$\text{Fe}^{3+} = 100\text{ }\mu\text{mol/L}$; 温度: $20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$;

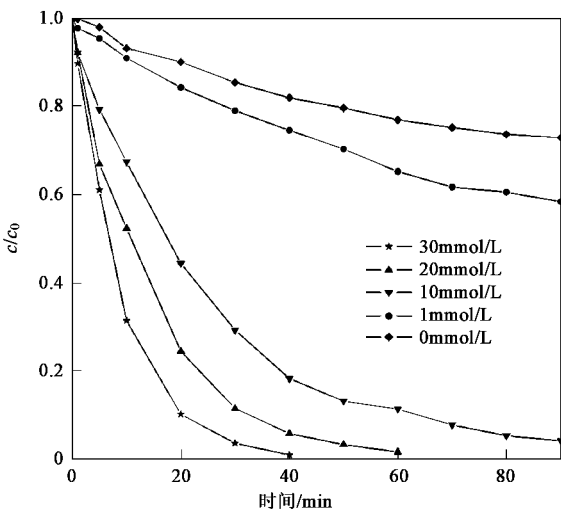
初始 pH 值: 7.0 ; 水质: 去离子水

图 3 EDTA 投量对孔雀石绿降解效果的影响

Fig.3 Effect of EDTA concentrations on the decolorization of MG with $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

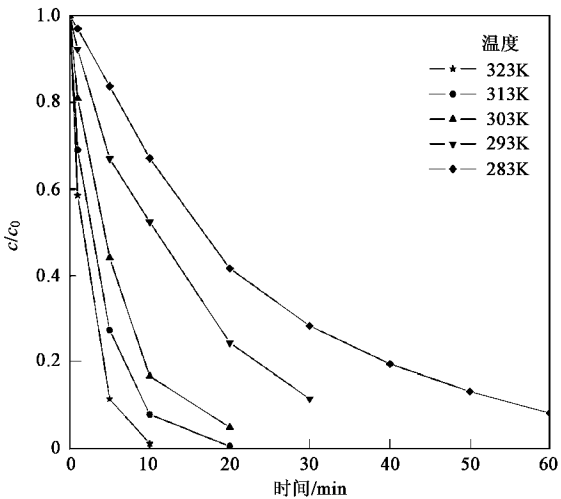
2.3 温度对孔雀石绿脱色的影响

实验考察了反应体系的温度对孔雀石绿脱色效果的影响,结果如图 5 所示.从图 5 可以看出,EDTA 催化 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化孔雀石绿的脱色效率都是随着温度的升高而显著增加.当温度从 10°C 升高到 50°C 时,反应 10 min 时,孔雀石绿的脱色率从 32.9% 提高到 99% .这可能是因为温度的升高更有利于反应



MG 初始浓度: $10\ \mu\text{mol/L}$; $\text{Fe}^{3+}/\text{EDTA}$: $500\ \mu\text{mol/L}$;
温度: $20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$; 初始 pH 值: 7.0; 水质: 去离子水

图 4 H_2O_2 投量对孔雀石绿降解效果的影响
Fig.4 Effect of H_2O_2 on the decolorization of MG with $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ catalyzed by EDTA



MG 初始浓度: $10\ \mu\text{mol/L}$; 过氧化氢投量: $20\ \text{mmol/L}$;
 $\text{Fe}^{3+}/\text{EDTA}$: $500\ \mu\text{mol/L}$; 初始 pH 值: 7.0; 水质: 去离子水

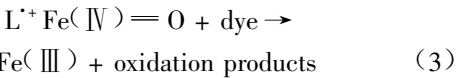
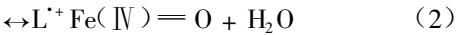
图 5 温度对孔雀石绿降解效果的影响
Fig.5 Effect of temperature on the decolorization of MG with $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ catalyzed by EDTA

中活性物种的产生,从而达到孔雀石绿有效的脱色.

2.4 EDTA 催化机理的初步探讨

叔丁醇与羟基自由基的反应速率常数为 $5 \times 10^8\ \text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[19], 与中间价态铁的反应速率未见报道, 不过有研究者通过 EPR 自旋捕获研究指出叔丁醇同样捕获中间价态铁, 羟基自由基和中间价态铁物种同时存在于芬顿反应体系中^[20].

已有一些研究者假设了络合剂存在下的可能的染料降解路径, 如下式所示^[22~24]:



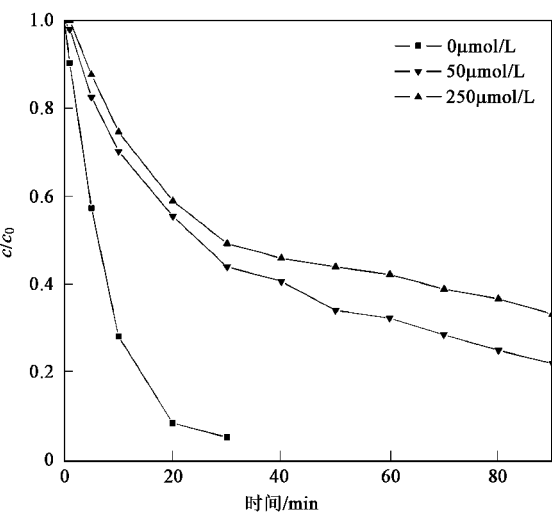
有机络合物先与过氧化氢形成五价铁络合物 LFe(V)=O , LFe(V)=O 不稳定, 进一步分解产生四价铁中间态物种 $\text{L}^+\text{Fe(IV)=O}$, $\text{L}^+\text{Fe(IV)=O}$ 对染料产生了降解作用.

本实验采用叔丁醇作为中间态活性物种的捕获剂. 由图 6 可以看出, 叔丁醇投量增加时, 抑制效果也随之增强, 然而, 叔丁醇对 EDTA 催化类芬顿试剂降解孔雀石绿在初始阶段的抑制作用并不理想. 随着反应的进行, 孔雀石绿仍在继续脱色, 这与传统的羟基自由基体系的抑制现象不太一致^[21, 26]. 在抑制作用并不理想的情况下, 将叔丁醇的投量提高 5 倍后, 抑制效果并没有像推测中提高很多, 笔者认为在此反应体系中并不是存在着单一的羟基自由基, 同时还存在着中间价态铁(四价或五价)的物种. 叔丁醇的抑制作用有所削弱的原因可能是在此反应体系中中间价态铁物种可能是优势氧化物种, 而中间价态铁与叔丁醇的反应速率要明显慢于羟基自由基与叔丁醇的反应速率. 很显然, 叔丁醇的加入捕获了反应体系中产生的中间态活性物种——羟基自由基或者中间价态铁物种, 进而起到了抑制催化降解孔雀石绿的效果. Malik^[21]在研究 Fe(III) 络合物催化过氧化氢降解染料 Safranin T 时使用叔丁醇起到的抑制作用也是源于反应体系中产生的羟基自由基或者四价铁物种被捕获.

2.5 不同 H_2O_2 投加方式的影响

本实验同时考察了过氧化氢投加方式的影响, 结果如图 7 所示, 等量多次投加并没有明显地提高孔雀石绿的脱色效率. 这与其他单纯羟基自由基氧化体系的结果不太一致^[25, 26]. 从图 7 可以看出, 由于初始过氧化氢投量的差异产生了孔雀石绿前 5 min 内降解效果的不同, 过氧化氢投量少则孔雀石绿降解效果相应地变差. 后面继续追加过氧化氢时, 并不能提供比一次投加更加理想的降解效果.

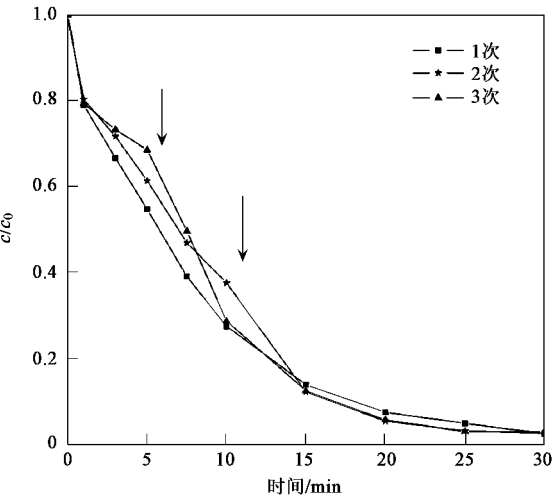
3 种投加方式在反应初始的 1 min 内速率几乎是相当的, 这说明反应初始阶段此体系的活性物种主要是 $\text{HO}\cdot$, 在 1~5 min 时, 3 种投加方式的降解速率出现不同, 如图 7 所示, 随着投加量的减少降解速率依次降低. 在 5~10 min 时, “等量 3 次”进行了第



MG 初始浓度: 10 $\mu\text{mol/L}$; 过氧化氢投量: 20 mmol/L;
 Fe^{3+} /EDTA: 500 $\mu\text{mol/L}$; 温度: $20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$;
初始 pH 值: 7.0; 水质: 去离子水

图 6 叔丁醇对孔雀石绿降解效果的影响

Fig.6 Effect of *t*-BuOH on the decolorization of MG with Fe^{3+} / H_2O_2 catalyzed by EDTA



MG 初始浓度: 8 $\mu\text{mol/L}$; 过氧化氢投量: 20 mmol/L;
 Fe^{3+} /EDTA: 500 $\mu\text{mol/L}$; 温度: $20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$;
初始 pH 值: 7.0; 水质: 去离子水

图 7 H_2O_2 投加方式对孔雀石绿降解效果的影响

Fig.7 Effect of the different H_2O_2 addition on the decolorization of MG with Fe^{3+} / H_2O_2 catalyzed by EDTA

2次投加,此阶段开始以恒定的速率快于“等量 1 次”投加和“等量 2 次”投加,这可能是由于新投加的过氧化氢产生的羟基自由基或中间价态铁的缘故.在 10~30 min 时,“等量 3 次”投加和“等量 2 次”投加都进行了最后 1 次投加,可以看出此阶段 3 种投

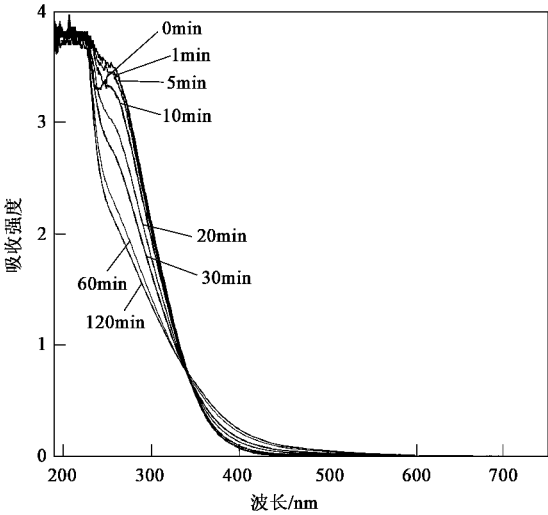
加方式里孔雀石绿的降解基本上是相同的,2 种多次投加方式并没有明显的优于 1 次投加.由此可以推测出络合剂存在的类芬顿体系中,并不是简单的羟基自由基机理,应该是中间价态铁物种的氧化作用同时存在,而且占主导地位,如前所述,过氧化氢的投加直接影响着中间价态铁物种的产率,进一步影响了目标物的降解效果.

2.6 反应过程中 EDTA 的变化

本实验同时考察了 EDTA 在反应过程中的变化. EDTA 与 Fe^{3+} 在 255 nm 附近形成了 1 个特征吸收峰.如图 8 所示,无孔雀石绿存在的情况下,特征吸收峰随着反应时间的推移,强度逐渐的削弱.在孔雀石绿存在的情况下,如图 9 所示,仍有一定程度的降解. Georgi 等^[12]在用 HA 拓展芬顿反应的 pH 时得到了很好的效果,但是同时也发现长时间的实验也会导致 HA 的氧化降解. Walling 等^[17]的研究认为 H_2O_2 体系中产生的 $\text{HO}\cdot$ 会攻击 $\text{Fe}(\text{III})$ -EDTA 络合物中 EDTA 上的亚甲基氢. Groves 等^[27]推测四价的中价态铁活性物种也有可能攻击配体.这暗示着,对目标物的催化降解的过程中,如果所选的络合剂与中间态活性物种的反应活性比目标物与中间态活性物种的反应活性强,或者相同,络合剂会得到氧化降解,反之,络合剂不会受到降解.本实验中,EDTA 既是催化剂又是反应物.

3 结论

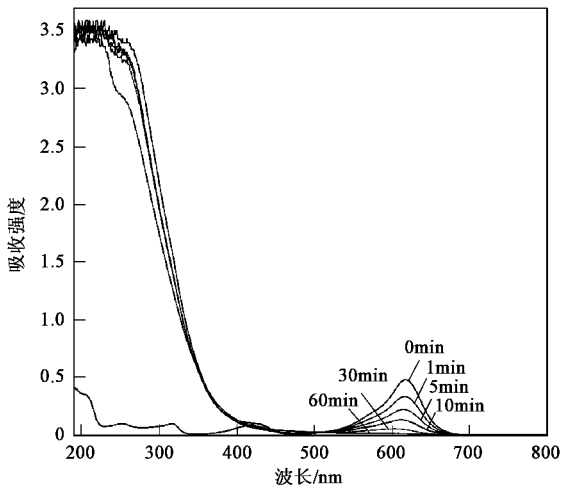
实验证明 pH 中性条件下,EDTA 对 Fe^{3+} / H_2O_2



过氧化氢投量: 20 mmol/L; Fe^{3+} /EDTA: 500 $\mu\text{mol/L}$;
温度: $20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$; 初始 pH 值: 7.0; 水质: 去离子水

图 8 EDTA 降解的光谱图

Fig.8 The UV-Vis absorption of EDTA with Fe^{3+} / H_2O_2



MG 初始浓度: $8\text{ }\mu\text{mol/L}$; 过氧化氢投量: 20 mmol/L ;
 $\text{Fe}^{3+}/\text{EDTA}$: $500\text{ }\mu\text{mol/L}$; 温度: $20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$;
初始 pH 值: 7.0; 水质: 去离子水

图 9 孔雀石绿降解的光谱图

Fig.9 UV-Vis absorption of MG with $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$
catalyzed by EDTA

降解水中孔雀石绿能起到有效的催化作用. 随着 H_2O_2 投量的增加, EDTA 投量的增加以及温度的上升, 催化效果都得到显著的提高. 催化机理并不遵循简单的羟基自由基机理, 应该同时存在起着主要氧化作用的中间价态铁物种. 在非单一有机污染物存在的条件下, 类芬顿反应得到了较好的促进, 为其处理多组分的实际水体提供了很好的理论支持.

参考文献:

[1] Goldstein S, Meyerstein D, Czapski G. The Fenton reagents[J]. Free Rad Biol Med, 1993, **15**(4): 435-445.
[2] Szyrkowicz L, Juzzolino C, Kaul S N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent[J]. Water Res, 2001, **35**(9): 2129-2136.
[3] Benatti C T, Granhen-Tavares C R, Guedes T A. Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology[J]. J Environ Manag, 2006, **80**(1): 66-74.
[4] Lu M C, Chen J N, Chang C P. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent[J]. Chemosphere, 1997, **35**(10):2285-2293.
[5] Nadtochenko V, Kiwi J. Photoinduced mineralization of xyldine by the Fenton reagent. 2. Implications of the precursors formed in the dark[J]. Environ Sci Technol, 1998, **32**(21):3282-3285.
[6] Hislop K A, Bolton J R. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/Ferrioxalate/ H_2O_2 system[J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**(18):3119-3126.

[7] Balmer M E, Sulzberger B. Atrazine degradation in Irradiated iron/oxalate systems: Effects of pH and Oxalate[J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**(14):2418-2424.
[8] Hamilton G A, Hanifin J W, Friedman J P. The hydroxylation of aromatic compounds by hydrogen peroxide in the presence of catalytic amounts of ferric ion and catechol. Product studies, mechanism, and relation to some enzymic reaction[J]. J Am Chem Soc, 1966, **88**(22):5269-5273.
[9] Litvitsev I Y, Mitnik Y V, Mikhaiyuk A I, et al. Kinetics and mechanism of catalytic hydroxylation of phenol by hydrogen peroxide[J]. Kinet Catal, 1993, **34**(1):76-82.
[10] Chen R Z, Pignatello J J. Role of quinone intermediates as electron shuttle in fenton and photoassisted fenton oxidation of aromatic compounds[J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**(8): 2399-2406.
[11] Fukushima Masami, Tatsumi K. Complex formation of water-soluble iron(III)-porphyrin with humic acids and their effects on the catalytic oxidation of pentachlorophenol[J]. J Mol Catal A: Chemical, 2006, **245**(1-2):178-184.
[12] Georgi A, Schierz A, Trommler U, et al. Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range[J]. Appl Catal B: Environmental, 2006, **72**(1-2):26-36.
[13] Sun Y F, Pignatello J J. Chemical Treatment of Pesticide Wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH[J]. J Agric Food Chem, 1992, **40**(2):322-327.
[14] Sun Y F, Pignatello J J. Activation of hydrogen peroxide by iron(III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water[J]. J Agric Food Chem, 1993, **41**(2):308-312.
[15] Parra S, Nadtochenko V, Albers P, et al. Discoloration of azo-dyes at biocompatible pH-values through an Fe-histidine complex immobilized on Nafion via Fenton-like processes[J]. J Phys Chem B, 2004, **108**(14):4439-4448.
[16] Cheng M M, Ma W H, Chen C C, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants catalyzed by layered iron(II) bipyridine complex-clay hybrid under visible irradiation[J]. Appl Catal B: Environmental, 2006, **65**(3-4):217-226.
[17] Walling C. Fenton's reagent revisited[J]. Acc Chem Res, 1975, **8**(4):125-131.
[18] Miller C M, Valentine R L. Hydrogen peroxide decomposition and quinoline degradation in the presence of aquifer material[J]. Water Res, 1995, **29**(10):2353-2359.
[19] AWWA. Research foundation and companie generale des eaux fundamental aspects. Ozone in water treatment: application and engineering[M]. Michigan, USA: Lewis Publishers, 1991.18-19.
[20] Yamazaki I, Piette L H. EPR spin trapping study on the oxidizing species formed in the reaction of the ferrous ion with hydrogen peroxide[J]. J Am Chem Soc, 1991, **113**(20):7588-7593.
[21] Malik P K. Oxidation of safranin T in aqueous solution using Fenton's reagent: involvement of an Fe(III) chelate in the catalytic hydrogen peroxide oxidation of safranin T[J]. J Phys Chem A, 2004, **108**(14):2675-2681.
[22] Bary W C, Gorin M H. Ferryl ion, a compound of tetravalent iron[J]. J Am Chem Soc, 1932, **54**(5):2124-2125.

[23]

Haber F, Weiss J J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ion salts[J]. Proc R Soc London A, 1934, **147**: 332-351.

[24]

Rush J D, Koppenol W H. Oxidizing intermediates in the reaction of ferrous EDTA with hydrogen peroxide. Reactions with organic molecules and ferrocytochrome c[J]. J Eiol Chem, 1986, **261**(15): 6730-6733.

[25]

马军,石枫华. O₃/H₂O₂ 氧化工艺去除水中硝基苯的研究[J]. 环境科学,2002, **23**(5): 67-71.

[26]

孙志忠,赵雷,马军. 改性蜂窝陶瓷催化臭氧化降解水中微量硝基苯[J]. 环境科学,2005, **26**(6): 84-88.

[27]

Groves J T, Van Der Puy M. Stereospecific Aliphatic Hydroxylation by Iron-Hydrogen Peroxide. Evidence for a Stepwise Process[J]. J Am Chem Soc, 1976, **98**(17): 5290-5297.

2006 年环境科学技术类期刊总被引频次和影响因子排序表¹⁾

(中国科学技术信息研究所 2007 年 11 月 15 日发布)

代码	期刊名称	总被引频次			影响因子		
		数值	学科排名	离均差率	数值	学科排名	离均差率
Z027	JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES	352	26	- 0.61	0.406	22	- 0.40
Z549	安全与环境学报	563	21	- 0.37	0.744	13	0.11
Z029	长江流域资源与环境	811	12	- 0.09	0.830	11	0.23
Z024	城市环境与城市生态	611	18	- 0.32	0.301	27	- 0.55
Z015	电镀与环保	330	27	- 0.63	0.444	20	- 0.34
Z544	防灾减灾工程学报	99	31	- 0.89	0.348	26	- 0.48
Z013	工业水处理	1 021	10	0.14	0.406	22	- 0.40
Z032	工业用水与废水	288	28	- 0.68	0.207	31	- 0.69
Z010	海洋环境科学	642	15	- 0.28	0.653	14	- 0.03
Z009	化工环保	595	19	- 0.34	0.944	7	0.40
Z017	环境保护科学	274	29	- 0.69	0.246	30	- 0.63
Z005	环境工程	569	20	- 0.36	0.371	25	- 0.45
Z004	环境科学 ²⁾	2 899	1	2.24	1.310	3	0.95
Z003	环境科学学报	2 362	2	1.64	1.076	5	0.60
Z002	环境科学研究	1 141	8	0.27	1.089	4	0.62
Z025	环境科学与技术	687	14	- 0.23	0.397	24	- 0.41
Z019	环境污染与防治	701	13	- 0.22	0.462	19	- 0.31
Z021	环境污染治理技术与设备	1 503	6	0.68	0.550	16	- 0.18
Z008	农业环境科学学报	1 779	5	0.99	0.879	8	0.31
H784	生态环境	975	11	0.09	0.837	10	0.24
Z023	生态与农村环境学报	627	16	- 0.30	0.838	9	0.25
Z016	水处理技术	614	17	- 0.31	0.268	29	- 0.60
Z007	四川环境	419	25	- 0.53	0.413	21	- 0.39
T953	消防科学与技术	254	30	- 0.72	0.291	28	- 0.57
Z551	植物资源与环境学报	517	23	- 0.42	0.638	15	- 0.05
G129	中国安全科学学报	1 060	9	0.18	0.828	12	0.23
Z030	中国环境监测	445	24	- 0.50	0.480	18	- 0.29
Z001	中国环境科学	2 045	3	1.28	1.062	6	0.58
Z546	中国人口资源与环境	518	22	- 0.42	0.513	17	- 0.24
Z022	资源科学	1 152	7	0.29	1.350	2	1.01
Z012	自然资源学报	1 926	4	1.15	1.675	1	1.49
平均值		896			0.673		

1) 数据源于:中国科学技术信息研究所.2007 年版中国科技期刊引证报告(核心版)[M].北京:科学技术文献出版社.2007.212.

2) 《环境科学》2002~2007 连续 6 年荣获“百种中国杰出学术期刊”称号.