

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第6期

Vol.34 No.6

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

2008 ~ 2010 年北京城区大气 BTEX 的浓度水平及其 O ₃ 生成潜势	曹函玉, 潘月鹏, 王辉, 谭吉华, 王跃思 (2065)
利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态	牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 周敏, 王红丽, 周振, 乔利平, 黄成, 李梅, 李莉, 王倩, 黄海英, 邹兰军 (2071)
沈阳市降水化学成分及来源分析	张林静, 张秀英, 江洪, 张清新 (2081)
秦皇岛大气污染物浓度变化特征	刘鲁宁, 申雨璇, 辛金元, 吉东生, 王跃思 (2089)
笼养鸡生长过程 NH ₃ 、N ₂ O、CH ₄ 和 CO ₂ 的排放	周忠凯, 朱志平, 董红敏, 陈永杏, 尚斌 (2098)
碳化硅协同分子筛负载型催化微波辅助催化氧化甲苯性能	王晓晖, 卜龙利, 刘海楠, 张浩, 孙剑宇, 杨力, 蔡力栋 (2107)
生物滴滤塔净化多组分废气的研究	张定丰, 房俊逸, 叶杰旭, 邱松凯, 钱东升, 戴启洲, 陈东之 (2116)
在氧化和还原氛围下脉冲电晕法降解二硫化碳废气	金圣, 黄立维, 李国平 (2121)
模拟大气 CO ₂ 水平升高对春季太湖浮游植物生理特性的影响	赵旭辉, 汤龙升, 史小丽, 杨州, 孔繁翔 (2126)
一种确定湖泊水质基准参照状态浓度的新方法	华祖林, 汪靓 (2134)
HSPF 径流模拟参数敏感性分析与模型适用性研究	李燕, 李兆富, 席庆 (2139)
基于非点源污染的水质监测方案研究	吴喜军, 李怀恩, 李家科, 李强坤, 董雯 (2146)
不同雨强下黄棕壤坡耕地径流养分输出机制研究	陈玲, 刘德富, 宋林旭, 崔玉洁, 张革 (2151)
春季东海赤潮发生前后营养盐及溶解氧的平面分布特征	李鸿妹, 石晓勇, 陈鹏, 张传松 (2159)
三峡库区大宁河枯水期藻细胞的时空分布	张永生, 郑丙辉, 王坤, 姜霞, 郑浩 (2166)
湖泊沉积物溶解性有机氮组分的藻类可利用性	冯伟莹, 张生, 焦立新, 王圣瑞, 李畅游, 崔凤丽, 付绪金, 甄志磊 (2176)
刚毛藻分解对上覆水磷含量及赋存形态的影响	侯金枝, 魏权, 高丽, 孙卫明 (2184)
反复扰动下磷在沉积物和悬浮物以及上覆水间的交换	李大鹏, 王晶, 黄勇 (2191)
三峡库区主要支流表层沉积物多溴联苯醚的分布特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 刘晓茹, 余丽琴, 文武, 张盼伟 (2198)
UV 和 H ₂ O ₂ 联合消毒灭活饮用水中大肠杆菌研究	张一清, 周玲玲, 张永吉 (2205)
臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素	于丽, 张培龙, 侯甲才, 庞立飞, 李越, 贾寿华 (2210)
硝酸根对水体中甲基汞光化学降解的影响	毛雯, 孙荣国, 王定勇, 马明, 张成 (2218)
快雌醇氯化反应的动力学和机制研究	王斌楠, 刘国强, 孔德洋, 陆勇鹤 (2225)
金属离子对 δ-MnO ₂ 去除对叔辛基酚抑制作用的研究	李非里, 牟华倩 (2232)
核-壳表面磁性印迹聚合物的制备及其对水中双酚 A 的特异性去除	刘建明, 李红, 熊振湖 (2240)
有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究	闫梦玥, 庞志华, 李小明, 退建宇, 罗隽 (2249)
纳滤预处理测定景观水体中溶解性有机氮质量浓度及其分布特征	于红蕾, 霍守亮, 杨周生, 席北斗, 咎逢宇, 张靖天 (2256)
改性水凝胶的制备及其对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 吸附性能研究	吴宁梅, 李正魁 (2263)
直接大红 4BE 的磷钨酸均相光催化还原脱色	魏红, 李克斌, 李娟, 陈经涛, 张涛 (2271)
基于微气泡曝气的生物膜反应器处理废水研究	张磊, 刘平, 马锦, 张静, 张明, 吴根 (2277)
Fenton 法处理竹制品废水生化出水出水的研究	郭庆稳, 张敏, 王炜, 杨治中, 吴东雷 (2283)
二价铁离子对 UASB 反应器厌氧发酵产氢效能的影响	李永峰, 王艺璇, 程国玲, 刘春妍 (2290)
进水底物浓度对蔗糖废水产酸合成 PHA 影响研究	陈志强, 邓毅, 黄龙, 温沁雪, 郭子瑞 (2295)
接种好氧颗粒污泥快速启动硝化工艺的过程研究	刘文如, 沈耀良, 丁玲玲, 丁敏 (2302)
聚磷污泥去除高浓度铅的影响因素研究	杨敏, 卢龙, 冯涌, 方超, 李雄清 (2309)
体积溶氧传递系数在好氧颗粒污泥系统中的变化特性初步分析	李志华, 范长青, 王晓昌 (2314)
我国淡水水体中双酚 A (BPA) 的生态风险评价	汪浩, 冯承莲, 郭广慧, 张瑞卿, 刘跃丹, 吴丰昌 (2319)
麦穗鱼物种敏感性评价	王晓南, 刘征涛, 闫振广, 张聪, 何丽, 孟双双 (2329)
不同评估方法得出的五氯酚的 PNEC 值的比较研究	雷炳莉, 文育, 王艺陪, 康佳, 刘倩 (2335)
桂林市交警头发 Hg、Pb 含量及分布研究	钱建平, 张力, 李成超, 黄栋 (2344)
直流电场处理后降线藻趋光性对 Cu ²⁺ 和 Hg ²⁺ 的响应	王飞祥, 袁玲, 黄建国 (2350)
UV-B 辐射对青冈凋落叶化学组成和分解的影响	宋新章, 卜涛, 张水奎, 江洪, 王志坤, 赵明水, 刘永军 (2355)
7 种树木的叶片微形态与空气悬浮颗粒吸附及重金属累积特征	刘玲, 方炎明, 王顺昌, 谢影, 杨聘聘 (2361)
溶解氧对碳氮硫共脱除工艺中微生物群落影响解析	于皓, 陈川, 张莉, 王爱杰 (2368)
不同耕地利用方式下土壤微生物活性及群落结构特性分析: 基于 PLFA 和 MicroResp TM 方法	陈晓娟, 吴小红, 刘守龙, 袁红朝, 李苗苗, 朱捍华, 葛体达, 童成立, 吴金水 (2375)
典型滨海湿地干湿交替过程氮素动态的模拟研究	韩建刚, 曹雪 (2383)
三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究	刘意章, 肖唐付, 宁增平, 贾彦龙, 黎华军, 杨菲, 姜涛, 孙旻 (2390)
北京市不同区位耕作土壤中重金属总量与形态分布特征	陈志凡, 赵焯, 郭廷忠, 王永峰, 田青 (2399)
季节变化对贵阳市不同功能区地表灰土重金属的影响	李晓燕 (2407)
东营市孤岛地区土壤中类二噁英类 PCBs 的污染特征	王登阁, 崔兆杰, 傅晓文, 殷永泉, 许宏宇 (2416)
模拟氮沉降对森林土壤有机物淋溶的影响	段雷, 马萧萧, 余德祥, 谭炳全 (2422)
甲基 β 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究	孙明明, 滕应, 骆永明, 李振高, 贾仲君, 张满云 (2428)
胶质芽孢杆菌对印度芥菜根际土壤镉含量及土壤酶活性影响	杨榕, 李博文, 刘微 (2436)
长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征	吴小莲, 向垒, 莫测辉, 姜元能, 严青云, 李彦文, 黄献培, 苏青云, 王纪阳 (2442)
有机废弃物堆肥培肥土壤的氮矿化特性研究	张旭, 席北斗, 赵越, 魏自民, 李洋, 赵昕宇 (2448)
北京市生活垃圾转运站耗能和排污特征及其影响因素分析	王昭, 李振山, 冯亚斌, 焦安英, 薛安 (2456)
氨对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响及地球化学模拟	官贞珍, 陈德珍, Thomas Astrup (2464)
焚烧飞灰预处理工艺及其无机氯盐的行为研究	朱芬芬, 高冈昌辉, 大下和傲, 姜惠民, 北岛義典 (2473)
富含中孔与酸性基团的生物炭的制备与吸附性能	李坤彬, 李辉, 郑正, 张雨轩 (2479)
生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估	姜志翔, 郑浩, 李锋民, 王震宇 (2486)
基于物质流分析的钾素流动与循环研究	白桦, 曾思育, 董欣, 陈吉宁 (2493)
《环境科学》征订启事 (2115) 《环境科学》征稿简则 (2224) 信息 (2217, 2289, 2349, 2398) 专辑征稿通知 (2478)	

直接大红 4BE 的磷钨酸均相光催化还原脱色

魏红¹, 李克斌^{2*}, 李娟¹, 陈经涛³, 张涛²

(1. 西安理工大学西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710048; 2. 西北大学化学与材料科学学院, 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710069; 3. 陕西教育学院化学系, 西安 710061)

摘要: 以磷钨酸($H_3PW_{12}O_{40}$, PW_{12})为光催化剂, 异丙醇(Isopropanol)作为电子给体的条件下对偶氮染料直接大红 4BE 进行均相光催化还原脱色研究, 考察 PW_{12} 用量、IS 浓度、直接大红 4BE 和盐浓度等因素的影响, 结果表明杂多蓝(PW_{12}^-)对直接大红 4BE 具有明显的还原脱色作用。pH = 2.0, 直接大红 4BE 初始浓度 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, PW_{12} 浓度为 $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, IS 浓度为 $0.13\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 50 min 直接大红 4BE 的脱色率可达到 90.39%。4BE 的光催化还原脱色速率随 PW_{12} 和 IS 浓度的增加而增加, 最后趋于恒定; 直接大红 4BE 初始浓度增加, 其光反应一级速率常数降低; PW_{12} 、IS 和 4BE 浓度之间存在交互影响。离子强度增加, 4BE 脱色速率减小, 表现为负的盐效应, 推测 4BE 与光反应生成的杂多蓝(PW_{12}^-)进行复合, 然后发生电子转移引起偶氮染料还原脱色和杂多蓝氧化复原。本研究结果表明 PW_{12} /IS/UV 能够有效用于偶氮染料直接大红 4BE 的还原脱色处理。

关键词: 磷钨酸; 催化还原; 杂多蓝; 偶氮染料; 直接大红 4BE

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)06-2271-06

Photocatalytic Reductive Degradation of Direct Red 4BE by Posphotungstic Acid

WEI Hong¹, LI Ke-bin², LI Juan¹, CHEN Jing-tao³, ZHANG Tao²

(1. Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry and Material Science, Northwest University, Xi'an 710069, China; 3. Department of Chemistry, Shaanxi Education College, Xi'an 710061, China)

Abstract: The photoreductive degradation of Azo-dye Direct Red 4BE (4BE) in aqueous solution was studied in a batch photoreactor, with phosphatungstic acid ($H_3PW_{12}O_{40}$, PW_{12}) as the homogeneous catalyst and isopropanol as the electron donor. The parameters such as concentrations of PW_{12} , isopropanol and 4BE, ionic strength were carefully evaluated. The results showed that 4BE could be reductively decolorized by heteropoly blue, which was produced by phosphatungstic acid in the presence of isopropanol under UV irradiation. The decolorization rate reached 90.39% within 50 min at a pH value of 2.0, a 4BE initial concentration of $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a PW_{12} and IS concentration of $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $0.13\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The decolorization rate of 4BE increased with the increase of PW_{12} and isopropanol concentrations until reaching a constant value. However, the first-order rate constants k for the degradation of 4BE decreased with the increase of the 4BE initial concentration. Mutual effects were found between the concentration of isopropanol and PW_{12} on the photocatalytic degradation of 4BE. Moreover, the concentration of salt showed a negative effect on the photoreductive degradation of 4BE. It was assumed that the charge-transfer occurred within the complex formed by heteropoly blue and 4BE, which led to the reduction of 4BE and regeneration of heteropoly blue. This study indicates that PW_{12} /isopropanol/UV system could be used for the reductive degradation of azo dyes.

Key words: phosphatungstic acid; catalytic reduction; heteropoly blue; azo dye; direct red 4BE

据报道,全球每年生产的有机合成染料超过 70 万 t,生产和使用过程中约有 20% 流失进入工业废水^[1,2]。目前使用的染料约有 60% ~ 70% 为偶氮染料^[3],偶氮染料大多能够抵抗微生物的好氧降解,传统的生物处理方法处理效果不佳^[1,4]。相对氧化过程,偶然染料容易还原脱色,虽然这一过程会产生致癌性芳香胺。研究发现芳香胺容易进一步氧化或采用好氧微生物处理技术降解,因此厌氧-好氧结合被认为是处理偶氮染料废水的有效方法^[5,6]。偶氮染料的厌氧还原过程相对缓慢,这在一定程度上制约偶氮染料的完全生物降解^[7,8],因此研究和开发偶

氮染料的还原脱色技术具有重要现实意义。近年来国内外已尝试用粉末铁^[9,10]、铁片^[11]、纳米铁镍复合体^[12],以及 WO_3 ^[13]、硼氢化钾/重亚硫酸钠^[14]光助还原等^[15]使偶氮染料还原脱色。

杂多酸是一种光催化剂^[16],笔者在前期用磷钨酸($H_3PW_{12}O_{40}$, PW_{12})光催化氧化偶氮染料直接大

收稿日期: 2012-08-30; 修订日期: 2012-11-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51009115); 陕西省科技计划项目(2010JQ5008)

作者简介: 魏红(1977~),女,博士,副教授,主要研究方向为有机污染治理及水资源保护, E-mail: weihong0921@163.com

* 通讯联系人, E-mail: kebin68li@163.com

红 4BE 中发现,该过程中存在 PW_{12} 还原产物杂多蓝对染料的还原脱色作用^[17],且采用磷钨酸光催化还原对单偶氮染料酸性大红 3R 进行了研究^[18]. 由于偶氮染料的稳定性随结构变化会有很大不同^[19],为进一步研究 PW_{12} 对偶氮染料的光催化还原脱色性能,本研究选择含两个 $-N=N-$ 的直接大红 4BE,探索该方法的可行性、关键影响因素,特别是电子给体异丙醇的作用,以及 PW_{12} 对染料的光催化脱色机制,以期偶氮染料光催化还原脱色探索新方法.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

NaOH、 $NaClO_4$ 、 $H_3PW_{12}O_{40}$ 、硫酸、异丙醇均为分析纯;直接大红 4BE,工业纯,分子式: $C_{34}H_{26}N_6(SO_3Na)_2$,相对分子质量 724,结构式如图 1 所示. 蒸馏水.

754PC 紫外-可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司); pHs-25 数显酸度计(上海虹益仪器仪表有限公司); 中压汞灯(500 W, 开封宏兴科教仪器厂),光强度测定采用三草酸合铁酸钾化学露光计,以波长 256 nm 下的光辐射表示,其值为 $4.96 \times 10^{-7} \text{Ein} \cdot \text{s}^{-1}$; CL-200 型磁力搅拌器.

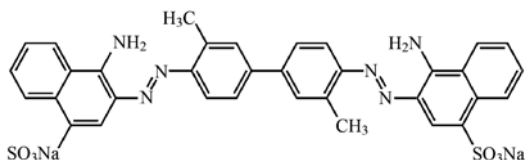


图 1 直接大红 4BE 的结构式

Fig. 1 Chemical structure of azo dye 4BE

1.2 实验方法

配制一系列直接大红 4BE/ PW_{12} /IS 水溶液,用 $HClO_4$ 调节其 pH 为 2.0,暗室搅拌 30 min. 开启光源,10 min 待其稳定后将反应液转入光化学反应器,开启磁力搅拌器. 每隔一段时间取样,在 $\lambda = 572 \text{ nm}$ 处测定直接大红 4BE 的吸光度 A ,然后根据标准曲线 $A = 0.010655c$ ($R^2 = 0.998$) 求出直接大红 4BE 的浓度 c ,以 c/c_0 对 t 作图对结果进行分析,脱色率 $\eta = 1 - c/c_0$. 式中, c_0 和 c 分别为 0 和 t 时刻直接大红 4BE 的浓度,单位 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 直接大红 4BE 的 PW_{12} /异丙醇光催化还原脱色

图 2 为 pH = 2.0,直接大红 4BE 初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,不同实验条件下的光解过程.

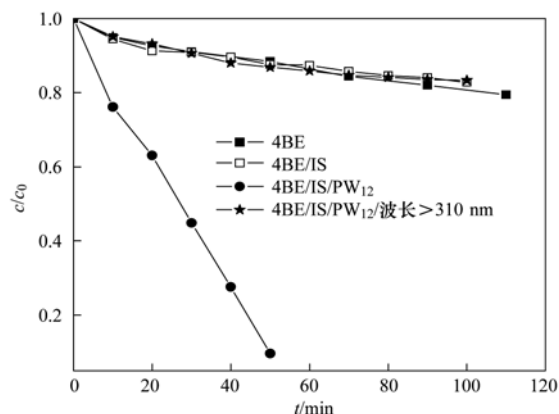


图 2 直接大红 4BE 在不同实验条件下的光解过程

Fig. 2 Photodegradation of 4BE under different experimental conditions

由图 2 可知,直接大红 4BE 较难直接光解,50 min 的脱色率为 11.56%;向直接光解体系中加入 $0.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的异丙醇,50 min 的脱色率为 12.41%;继续向直接大红 4BE/异丙醇体系中加入 $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PW_{12} ,相同时间脱色率提高到 90.39%. 这表明 PW_{12} 能够有效催化异丙醇存在下直接大红 4BE 的光解. 滤去光源中 $\lambda < 310 \text{ nm}$ 以下的紫外光,光解 50 min 4BE 的脱色率降低为 13.14%,与异丙醇存在下 4BE 的光解相当,这表明直接大红 4BE 催化脱色过程中 PW_{12} 的激发必不可少,染料的光敏化降解不存在或贡献甚小;实验 pH 下, PW_{12} 只对 $\lambda < 300 \text{ nm}$ 的光有吸收.

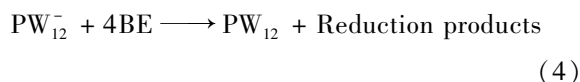
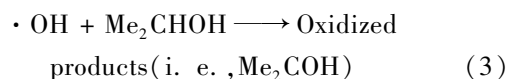
一般认为 PW_{12} 对有机物污染物的催化光解过程存在式(1)^[17]:



PW_{12}^* 能直接氧化有机物或通过式(2)生成 $\cdot OH$ 间接氧化降解有机物.



溶剂水过量,通过式(2)形成 $\cdot OH$ 氧化是水溶液中 PW_{12} 催化光降解有机物的主要途径^[20]. 异丙醇常用作 $\cdot OH$ 的清除剂式(3),向反应体系加入超过直接大红 4BE 摩尔浓度约 1882 倍的异丙醇后, $\cdot OH$ 对染料的氧化脱色应该完全受到抑制. 因此, PW_{12} 有效催化异丙醇存在下直接大红 4BE 的光解应该由于式(2)生成的杂多蓝使其发生式(4)的还原脱色(见 2.2 节).



异丙醇存在下 PW_{12} 对直接大红 4BE 的光催化脱色过程的 UV-Vis 光谱见图 3。

由图 3 可知, $\lambda = 572 \text{ nm}$ 处直接大红 4BE 的特征吸收随反应的延长逐渐减弱, 表明 $-\text{N}=\text{N}-$ 发

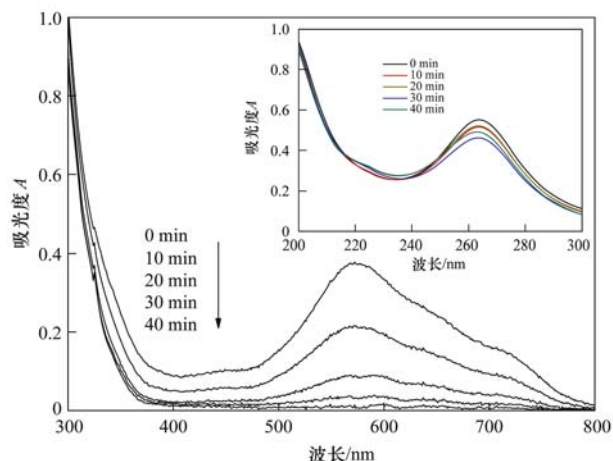
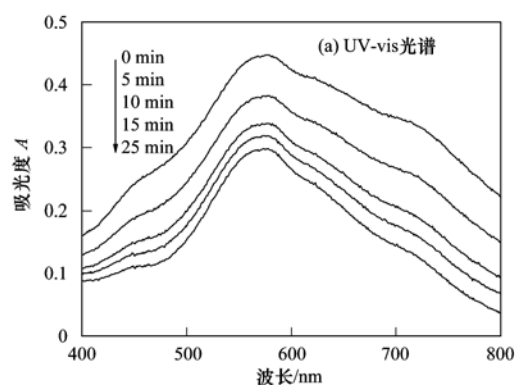


图 3 异丙醇存在下 PW_{12} 催化直接大红 4BE 光解过程的 UV-Vis 谱

Fig. 3 Effect of isopropanol on 4BE UV-Vis spectra during photocatalytic degradation



生断裂. 仔细观察, 反应液在 $\lambda = 260 \text{ nm}$ 处的吸收出现先降低后增加的现象(图 3 中小图). 类似现象在纳米铁^[9,11]、硼氢化钾/重亚硫酸钠光助还原^[14]其他偶氮染料过程中也有报道. 虽然 PW_{12} 、 PW_{12}^- 在 260 nm 附近也有吸收峰, 但后者的摩尔消光系数小于前者^[20]. 随着反应进行, PW_{12} 在此处的吸收不可能增大, 因此上述现象可能与直接大红 4BE 还原过程中的苯胺生成有关. 一般认为偶氮染料还原降解过程中会在 $240 \sim 350 \text{ nm}$ 出现与芳胺有关的吸收峰^[21], 且芳香胺容易氧化, 因此出现 260 nm 处吸收先降低后增加, 然后再降低的现象. 同时反应体系在 $\lambda = 752 \text{ nm}$ 处表征杂多蓝的吸收不断降低, 表明无杂多蓝积累, 杂多蓝参与染料还原, 随后被快速氧化复原.

2.2 杂多蓝与直接大红 4BE 的暗反应

$\text{pH} = 2.0$, UV 辐射 $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PW_{12} 与 $0.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的异丙醇混合溶液, 体系生成杂多蓝 PW_{12}^- . 然后, 将杂多蓝与酸性大红 4BE 避光下混合、密封, 混合液的 UV-Vis 光谱的变化情况见图 4.

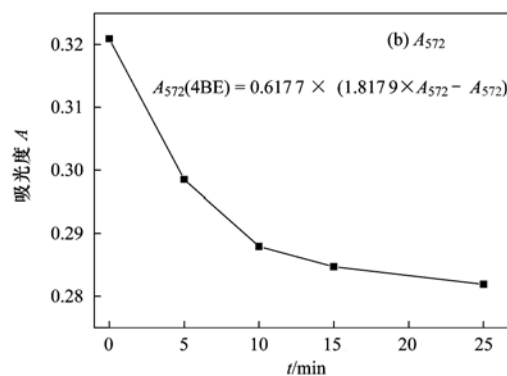


图 4 杂多蓝与直接大红 4BE 暗反应 UV-Vis 光谱以及估算的染料在 572 nm 处的吸光度

Fig. 4 UV-Vis spectra of the mixture 4BE and reduced PW_{12} at different times and the estimated absorbance of 4BE at $\lambda = 572 \text{ nm}$

PW_{12}^- 在缺少电子受体下能够稳定存在, 但存在合适电子受体下容易氧化成 PW_{12} . 从图 4 可以看出, 反应混合液在 572 nm (酸性大红 4BE 的特征吸收) 和 752 nm (杂多蓝特征吸收) 处的吸收随反应时间延长在减弱. 这表明酸性大红 4BE 的 $-\text{N}=\text{N}-$ 键发生断裂或 (和) PW_{12}^- 氧化为 PW_{12} . 为确定 572 nm 处的吸收降低不仅仅是由杂多蓝的消耗引起, 根据文献^[20]中 PW_{12}^- 和 PW_{12} 在 752 nm 处的摩尔消光系数, 以及图 4 中零时刻酸性大红 4BE 在 572 nm 和 752 nm 的消光系数比, 用朗伯-比尔定律扣除 572 nm 处 PW_{12}^- 的吸光度, 得到不同反应时间下酸性大红 4BE 在 572 nm 处的吸光度, 结果见图 4(b). 图 4(b) 清楚地表明 PW_{12}^- 存在下直接大红 4BE 确实发

生式(4)的降解.

2.3 PW_{12} 浓度的影响

$\text{pH} = 2.0$, 直接大红 4BE 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 异丙醇浓度为 $0.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, PW_{12} 浓度在 $8 \sim 800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围对直接大红 4BE 降解过程的影响如图 5 所示.

可以看出, 当 PW_{12} 浓度 $\leq 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时直接大红 4BE 的降解过程明显存在先慢后快两个阶段降解过程, 当 PW_{12} 浓度 $> 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后这种现象慢慢消失, 并随 PW_{12} 浓度的增加直接大红 4BE 脱色速率增加. 用一级反应动力学对不同 PW_{12} 浓度下 $\text{PW}_{12}^-/\text{IS}$ 对直接大红 4BE 光催化脱色过程进行拟合 (PW_{12} 低浓度时取慢阶段), 反应速率常数 k 与 PW_{12} 浓度

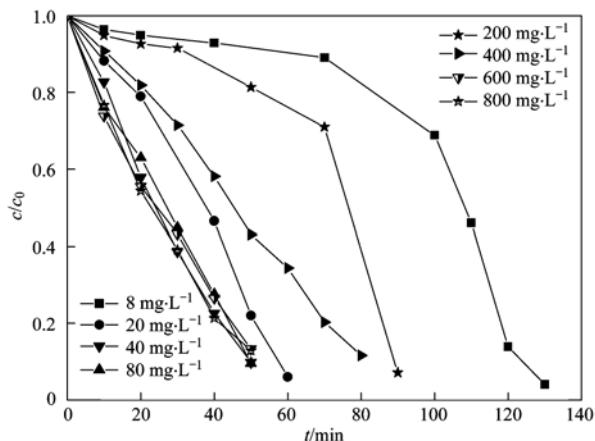
图5 PW_{12} 浓度对降解过程的影响

Fig. 5 Effects of the initial concentration of PW_{12} on photodegradation of 4BE

的关系见图6。

这可能是由于增加 PW_{12} 浓度有利于通过式(1)~(4)生成更多的杂多蓝还原降解直接大红4BE。

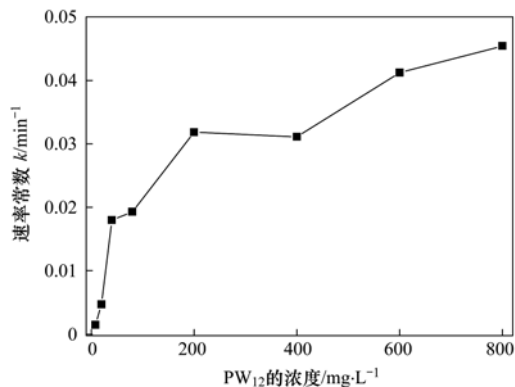
图6 PW_{12} 用量和降解速率常数 k 的关系

Fig. 6 Relationship of PW_{12} dosage and rate constant k

2.4 异丙醇浓度的影响

图7为 $pH = 2.0$, 直接大红4BE浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, PW_{12} 用量 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 异丙醇从 $0.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $1.31 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 直接大红4BE的催化光解过程。

由图7可知, 直接大红4BE的脱色率随异丙醇浓度的增加而增大。继续在两个不同 PW_{12} 浓度 ($400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 下进行研究, 发现存在相似的结果。对不同 PW_{12} 、异丙醇浓度下的4BE光催化降解初始阶段进行一级动力学分析, 一级速率常数 k 与异丙醇浓度的关系见图8。

由图8可见, 在 PW_{12} 相对染料过量越多, 异丙醇浓度对 PW_{12} 光催还原染料脱色速率的影响就更显著。这可能是由于 PW_{12} 越多, ①形成的杂多蓝就

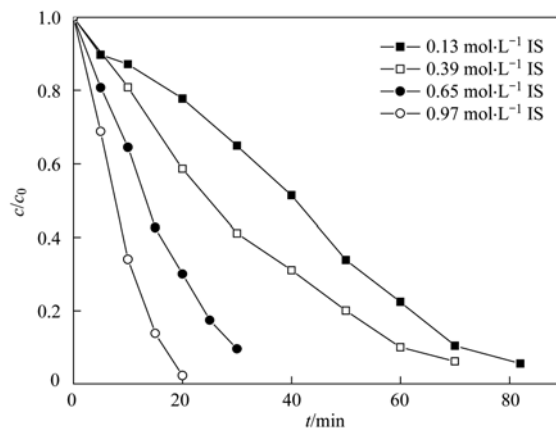


图7 异丙醇浓度对直接大红4BE光解过程的影响

Fig. 7 Effect of isopropanol concentration on photodegradation of 4BE

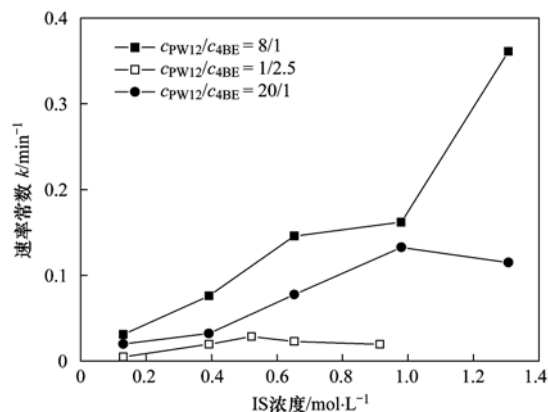
图8 异丙醇浓度与速率常数 k 的关系

Fig. 8 Relationship between isopropanol concentration and rate constant k

越多; ②染料对激发 PW_{12} 的光子过滤相对越小, 通过式(1)~(3)形成的杂多蓝越多, 直接大红4BE的脱色率越快。本实验同时表明 IS、 PW_{12} 和直接大红4BE浓度存在交互作用。

图9为 $pH = 2.0$, PW_{12} 和染料浓度之比为20/1, 异丙醇浓度对杂多蓝生成量和直接大红4BE脱色率的影响。其中, 杂多蓝生成量以其特征吸收峰 752 nm 处的吸光度表示。

由图9可见, 随着反应体系中异丙醇浓度增加, 相同反应时间内, 杂多蓝的生成量和直接大红4BE的脱色率都在增加; 染料脱色率的提高和杂多蓝生成量的提高之间存在滞后期, 随着异丙醇浓度增加, 滞后期逐渐缩短; 当杂多蓝的生成量稳定后, 直接大红4BE的脱色率存在最大值。这表明, PW_{12} 光催化还原直接大红4BE的脱色过程主要是通过异丙醇控制杂多蓝的生成量来控制染料的脱色速率。

2.5 直接大红4BE初始浓度的影响

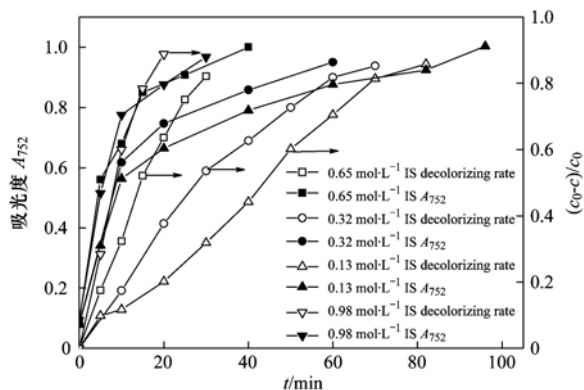


图 9 不同异丙醇浓度下直接大红 4BE 脱色率和杂多蓝生成情况

Fig. 9 Effect of isopropanol concentration on the degradation of 4BE and the production of PW_{12}^-

图 10 为 PW_{12} 浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 异丙醇浓度为 $0.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.0$, 直接大红 4BE 初始浓度在 $50 \sim 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围变化时, 其光催化降解一级反应速率常数 k 与初始浓度的关系。

由图 10 可见, k 随染料初始浓度增加而减小, 当浓度 $> 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, k 值降低较小。这可用直接大红 4BE 的滤光效应解释。

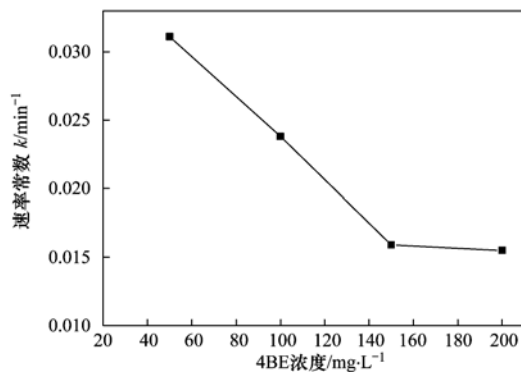
图 10 直接大红 4BE 初始浓度对降解速率常数 k 的影响

Fig. 10 Effect of 4BE initial concentration on k

2.6 离子强度的影响

离子强度对染料光催化还原的影响见图 10, 其中 PW_{12} 浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 直接大红 4BE 浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 异丙醇浓度为 $0.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2.0$, 外加 Na_2SO_4 的浓度为 $0 \sim 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, k 为反应速率常数, 通过一级动力学方程拟合 4BE 脱色过程得到 ($R^2 > 0.93$)。

由图 11 可知, 随着离子强度的增加, 4BE 的脱色速率常数减小。当外加离子强度 $0.91 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 4BE 的脱色速率常数减小到离子强度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (无外加盐) 时的 42.80%。

此前, 本研究采用 Uv-Vis 光谱技术研究发现

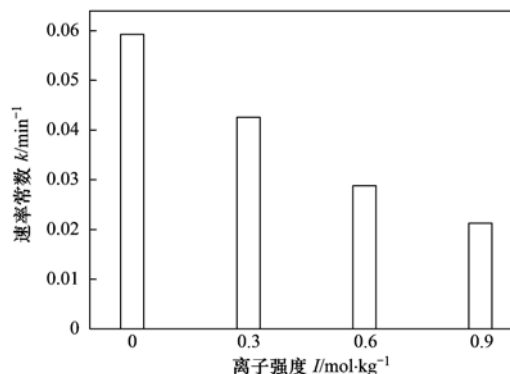
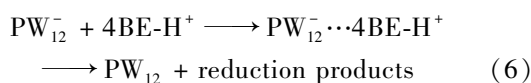
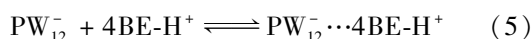


图 11 离子强度对直接大红 4BE 光催化还原降解的影响

Fig. 11 Effects of the ion strength on photocatalytic reductive degradation of 4BE by PW_{12}

PW_{12} 在酸性条件下与 4BE 形成复合物^[17]。与 PW_{12} 相同, 单电子还原态杂多蓝 PW_{12}^- 与 4BE 预计发生同样的作用。负的原盐效应可能是由于离子强度增加, 增强了电荷屏蔽作用, 从而减弱了质子化 4BE 与杂多蓝之间的静电作用或降低了它们在溶液中的活度式(5)和式(6)。



3 结论

(1) PW_{12} 能够有效催化异丙醇存在下直接大红 4BE 的光解, 这是由于体系中杂多蓝 (PW_{12}^-) 的生成, 导致染料发生还原降解脱色。

(2) PW_{12} 、异丙醇和直接大红 4BE 浓度之间对 4BE 的还原脱色存在交互作用。

(3) Na_2SO_4 的浓度在 $0 \sim 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 直接大红 4BE 的还原脱色速率随着离子强度的增加而减小, 表现为负的原盐效应。可能是由于离子强度增加, 增强了电荷屏蔽作用, 从而减弱了质子化 4BE 与杂多蓝之间的静电作用或降低了它们在溶液中的活度。

参考文献:

- [1] Rajeshwar K, Osugi M E, Chanmanee W, *et al.* Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2008, 9(4): 171-192.
- [2] Han F, Kambala V S R, Srinivasan M, *et al.* Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 359(1-2): 25-40.
- [3] Zollinger H. *Color chemistry-syntheses, properties, and*

- applications of organic dyes and pigments[M]. New York: Wiley-VCH, 2003.
- [4] Carolyn P, Andrea C, Carlos V, *et al.* Wastewater treatment for removal of recalcitrant compounds: A hybrid process for decolorization and biodegradation of dyes[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, **19**(4): 621-625.
- [5] Delée W, O'Neill C, Hawkes F R, *et al.* Anaerobic treatment of textile effluents: a review[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1998, **73**(4): 323-335.
- [6] O'Neill C, Lopez A, Esteves S, *et al.* Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent[J]. Applied Microbiology and Biochemistry, 2000, **53**(2): 249-254.
- [7] Mezohegyi G, Fabregat A, Font J, *et al.* Advanced bioreduction of commercially important azo dyes: modeling and correlation with electrochemical characteristics[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, **48**(15): 7054-7059.
- [8] 张隆, 王竞, 周集体, 等. 酸性偶氮染料还原产物强化偶氮染料生物脱色[J]. 中国环境科学, 2008, **28**(3): 237-241.
- [9] Hou M F, Li F B, Liu X M, *et al.* The effect of substituent groups on the reductive degradation of azo dyes by zerovalent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **145**(1-2): 305-314.
- [10] Chang M C, Shu H Y, Yu H H, *et al.* Reductive decolourization and total organic carbon reduction of the diazo dye Cl acid black 24 by zero-valent iron powder[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006, **81**(7): 1259-1266.
- [11] Atenas G M, Mielczarski E, Mielczarski J A. Remarkable influence of surface composition and structure of oxidized iron layer on orange I decomposition mechanisms[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **289**(1): 171-183.
- [12] Bokare A D, Chikate R C, Rode C V, *et al.* Effect of surface chemistry of Fe-Ni nanoparticles on mechanistic pathways of azo dye degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(21): 7437-7443.
- [13] Vinodgopal K, Bedja I, Hotchandani S, *et al.* A Photocatalytic approach for the reductive decolorization of textile azo dyes in colloidal semiconductor suspensions[J]. Langmuir, 1994, **10**(6): 1767-1771.
- [14] 董永春, 李春辉, 张宝华. 偶氮染料光助还原脱色反应机理的研究[J]. 纺织学报, 2006, **27**(2): 5-8, 16.
- [15] 周冕, 柳广飞, 周集体, 等. 醌还原酶-醌类化合物对偶氮染料脱色的作用[J]. 环境科学, 2009, **30**(6): 1810-1817.
- [16] 袁程远, 陈 静. 介孔硅担载磷钨杂多酸催化剂的制备及其对环戊烯氧化反应的催化性能[J]. 催化学报, 2011, **32**(7): 1191-1198.
- [17] 魏红, 李克斌, 赵峰, 等. 磷钨酸光催化降解直接大红 4BE 溶液的研究[J]. 中国环境科学, 2011, **31**(6): 921-926.
- [18] 李克斌, 赵峰, 魏红, 等. 磷钨酸均相光催化还原降解水中偶氮染料酸性大红 3R[J]. 高等学校化学学报, 2011, **32**(8): 1812-1818.
- [19] 詹豪强. 偶氮染料结构、光稳定性和光化学降解机理研究[J]. 化学进展, 1998, **10**(4): 415-426.
- [20] Kormali P, Troupis A, Triantis T, *et al.* Photocatalysis by polyoxometallates and TiO₂: a comparative study[J]. Catalysis Today, 2007, **124**(3-4): 149-155.
- [21] Pinheiro H M, Touraud E, Thomas O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters[J]. Dyes and Pigments, 2004, **61**(2): 121-139.

CONTENTS

Concentrations and Ozone Formation Potentials of BTEX During 2008-2010 in Urban Beijing, China	CAO Han-yu, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2065)
Aging and Mixing State of Particulate Matter During Aerosol Pollution Episode in Autumn Shanghai Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	MU Ying-ying, LOU Sheng-rong, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (2071)
Chemical Characteristics and Source Assessment of Rainwater at Shenyang	ZHANG Lin-jing, ZHANG Xiu-ying, JIANG Hong, <i>et al.</i> (2081)
Variation of Atmospheric Pollutants in Qinhuangdao City	LIU Lu-ning, SHEN Yu-xuan, XIN Jin-yuan, <i>et al.</i> (2089)
NH ₃ , N ₂ O, CH ₄ and CO ₂ Emissions from Growing Process of Caged Broilers	ZHOU Zhong-kai, ZHU Zhi-ping, DONG Hong-min, <i>et al.</i> (2098)
Synergetic Effects of Silicon Carbide and Molecular Sieve Loaded Catalyst on Microwave Assisted Catalytic Oxidation of Toluene	WANG Xiao-hui, BO Long-li, LIU Hai-nan, <i>et al.</i> (2107)
Removal of Mixed Waste Gases by the Biotrickling Filter	ZHANG Ding-feng, FANG Jun-yi, YE Jie-xu, <i>et al.</i> (2116)
Decomposition of Carbon Disulfide by Pulse Corona Under Oxidizing and Reducing Atmosphere	JIN Sheng, HUANG Li-wei, LI Guo-ping (2121)
Effects of Simulated Elevation of Atmospheric CO ₂ Concentration on the Physiological Features of Spring Phytoplankton in Taihu Lake	ZHAO Xu-hui, TANG Long-sheng, SHI Xiao-li, <i>et al.</i> (2126)
A New Method for Estimation of the Lake Quality Reference Condition	HUA Zu-lin, WANG Liang (2134)
Parameter Sensitivity Analysis of Runoff Simulation and Model Adaptability Research Based on HSPF	LI Yan, LI Zhao-fu, XI Qing (2139)
Study on Water Quality Monitoring Scheme Based on Non-Point Source Pollution	WU Xi-jun, LI Huai-en, LI Jia-ke, <i>et al.</i> (2146)
Characteristics of Nutrient Loss by Runoff in Sloping Arable Land of Yellow-brown Under Different Rainfall Intensities	CHEN Ling, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (2151)
Distribution of Dissolved Inorganic Nutrients and Dissolved Oxygen in the High Frequency Area of Harmful Algal Blooms in the East China Sea in Spring	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, CHEN Peng, <i>et al.</i> (2159)
Temporal-Spatial Distribution of Algal Cells During Drought Period in Daning River of Three Gorges	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, WANG Kun, <i>et al.</i> (2166)
Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen Components in the Lake Sediment to Algae	FENG Wei-ying, ZHANG Sheng, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2176)
Influence of Decomposition of <i>Cladophora</i> sp. on Phosphorus Concentrations and Forms in the Overlying Water	HOU Jin-zhi, WEI Quan, GAO Li, <i>et al.</i> (2184)
Phosphorus Exchange Between Suspended Solids Sediments Overlying Water Under Repeated Disturbance	LI Da-peng, WANG Jing, HUANG Yong (2191)
Distribution Characteristics of PBDEs in Surface Sediment from the Three Gorges Reservoir of Yangtze River	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2198)
Study on UV and H ₂ O ₂ Combined Inactivation of <i>E. coli</i> in Drinking Water	ZHANG Yi-qing, ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji (2205)
Kinetics and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate Degradation in Aqueous Solution by Ozonation	YU Li, ZHANG Pei-long, HOU Jia-cai, <i>et al.</i> (2210)
Effects of Nitrate Ion on Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	MAO Wen, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2218)
Chlorination of Ethynyl Estradiol: A Kinetic and Mechanistic Study	WANG Bin-nan, LIU Guo-qiang, KONG De-yang, <i>et al.</i> (2225)
Metal Ions Restrained the Elimination of 4- <i>tert</i> -Octylphenol by δ -MnO ₂	LI Fei-li, MOU Hua-qian (2232)
Removal of Bisphenol A in Aqueous Solutions by Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers	LIU Jian-ming, LI Hong-hong, XIONG Zhen-hu (2240)
Research on Removal of Tetrabromobisphenol A from Synthetic Wastewater by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Organobentonite	YAN Meng-yue, PANG Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (2249)
Measurement of Dissolved Organic Nitrogen with Nanofiltration Pretreatment and Its Distribution Characteristics in Landscape Water	YU Hong-lei, HUO Shou-liang, YANG Zhou-sheng, <i>et al.</i> (2256)
Preparation of a Novel Modified Hydrogel and Study of Its Adsorption Performance	WU Ning-mei, LI Zheng-kui (2263)
Photocatalytic Reductive Degradation of Direct Red 4BE by Phosphotungstic Acid	WEI Hong, LI Ke-bin, LI Juan, <i>et al.</i> (2271)
Wastewater Treatment Using a Microbubble Aerated Biofilm Reactor	ZHANG Lei, LIU Ping, MA Jin, <i>et al.</i> (2277)
Research on Fenton Treatment of the Biochemical Processes Effluent of Bamboo Industry Wastewater	GUO Qing-wen, ZHANG Min, WANG Wei, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Fe ²⁺ on Fermentation Hydrogen Production in an UASB	LI Yong-feng, WANG Yi-xuan, CHENG Guo-ling, <i>et al.</i> (2290)
Influence of Substrate Concentration on PHA Production Using Fermented Sugar Cane as Substrate	CHEN Zhi-qiang, DENG Yi, HUANG Long, <i>et al.</i> (2295)
Study on Rapid Start-up of a Nitrifying Process Using Aerobic Granular Sludge as Seed Sludge	LIU Wen-ru, SHEN Yao-liang, DING Ling-ling, <i>et al.</i> (2302)
Influencing Factors of High-Concentration Lead Removal Using the Phosphorus-Accumulating Sludge	YANG Min, LU Long, FENG Yong, <i>et al.</i> (2309)
Preliminary Study on Characteristics of Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Granular Sludge Systems	LI Zhi-hua, FAN Chang-qing, WANG Xiao-chang (2314)
Ecological Risk Assessment of Bisphenol A in Chinese Freshwaters	WANG Hao, FENG Cheng-lian, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (2319)
Species Sensitivity Evaluation of <i>Pseudorasbora parva</i>	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (2329)
Comparison of Aquatic Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) for Pentachlorophenol Derived from Different Assessment Approaches	LEI Bing-li, WEN Yu, WANG Yi-pei, <i>et al.</i> (2335)
Study on Hair Hg and Pb Content Distribution of Traffic Polices, Guilin	QIAN Jian-ping, ZHANG Li, LI Cheng-chao, <i>et al.</i> (2344)
Changes in Phototoxic Index of <i>Daphnia carinata</i> Under Electric Field of Direct Current in Response to Cr ⁶⁺ and Hg ²⁺	WANG Fei-xiang, YUAN Ling, HUANG Jian-guo (2350)
Effect of UV-B Radiation on the Chemical Composition and Subsequent Decomposition of <i>Cyclobalanopsis glauca</i> Leaf Litter	SONG Xin-zhang, BU Tao, ZHANG Shui-kui, <i>et al.</i> (2355)
Leaf Micro-morphology and Features in Adsorbing Air Suspended Particulate Matter and Accumulating Heavy Metals in Seven Tress Species	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, <i>et al.</i> (2361)
Effect of Dissolved Oxygen on Microbial Community in Simultaneous Removal of Carbon, Nitrogen and Sulfur Process	YU Hao, CHEN Chuan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (2368)
Microbial Activity and Community Structure Analysis Under the Different Land Use Patterns in Farmland Soils: Based on the Methods PLFA and MicroResp TM	CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (2375)
Effects of Drying-rewetting Alternation on Nitrogen Dynamics in a Typical Coastal Wetland: A Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (2383)
Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, NING Zeng-ping, <i>et al.</i> (2390)
Total Contents of Heavy Metals and Their Chemical Fractionation in Agricultural Soils at Different Locations of Beijing City	CHEN Zhi-fan, ZHAO Ye, GUO Ting-zhong, <i>et al.</i> (2399)
Influence of Season Change on the Level of Heavy Metals in Outdoor Settled Dusts in Different Functional Areas of Guiyang City	LI Xiao-yan (2407)
Characteristics of Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls Contamination in Soils of Gudao Region in Dongying	WANG Deng-ge, CUI Zhao-jie, FU Xiao-wen, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Organic Matter Leaching in Forest Soil	DUAN Lei, MA Xiao-xiao, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2422)
<i>Ex-situ</i> Remediation of PAHs Contaminated Site by Successive Methyl- β -Cyclodextrin Enhanced Soil Washing	SUN Ming-ming, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2428)
Effects of <i>Bacillus mucilaginosus</i> on the Cd Content of Rhizosphere Soil and Enzymes in Soil of <i>Brassica juncea</i>	YANG Rong, LI Bo-wen, LIU Wei (2436)
Concentrations of Antibiotics in Vegetables from Manure-mended Farm	WU Xiao-lian, XIANG Lei, MO Ce-hui, <i>et al.</i> (2442)
Characteristics of Organic Nitrogen Mineralization in Organic Waste Compost-Amended Soil	ZHANG Xu, XI Bei-dou, ZHAO Yue, <i>et al.</i> (2448)
Characteristics and Influence Factors of the Energy Consumption and Pollutant Discharge of Municipal Solid Waste Transfer Stations in Beijing	WANG Zhao, LI Zhen-shan, FENG Ya-bin, <i>et al.</i> (2456)
Influence of Ammonia on Leaching Behaviors of Incineration Fly Ash and Its Geochemical Modeling	GUAN Zhen-zhen, CHEN De-zhen, Thomas Astrup (2464)
Pretreatment Technology for Fly Ash from MSWI and the Corresponding Study of Chloride Behavior	ZHU Fen-fen, Takaoka Masaki, Oshita Kazuyuki, <i>et al.</i> (2473)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Mesoporous Activated Carbon with Acidic Groups	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (2479)
Preliminary Assessment of the Potential of Biochar Technology in Mitigating the Greenhouse Effect in China	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (2486)
Research of Potassium Flow and Circulation Based on Substance Flow Analysis	BAI Hua, ZENG Si-yu, DONG Xin, <i>et al.</i> (2493)

《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6月15日 34卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 6 Jun. 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