

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第12期

Vol.35 No.12

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

北京雾霾天气生物气溶胶浓度和粒径特征	高敏,仇天雷,贾瑞志,韩梅琳,宋渊,王旭明(4415)
杭州大气颗粒物散射消光特性及霾天气污染特征	徐昶,叶辉,沈建东,孙鸿良,洪盛茂,焦荔,黄侃(4422)
太原市采暖季 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	李丽娟,温彦平,彭林,白慧玲,刘凤娴,史美鲜(4431)
成都市城区 PM _{2.5} 中二次水溶性无机离子污染特征	李友平,周洪,张智胜,王启元,罗磊(4439)
北京市臭氧的时空分布特征	王占山,李云婷,陈添,张大伟,孙峰,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,潘丽波(4446)
南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析	安俊琳,朱彬,王红磊,杨辉(4454)
祁连山中段降水化学的环境意义研究	李宗杰,李宗省,田青,宋玲玲,贾冰,郭瑞,宋耀选,苏索南,韩春坛(4465)
中亚热带典型林分不同层次氮硫湿沉降动态变化	孙涛,马明,王定勇,黄礼昕(4475)
本底大气 CO ₂ 观测分析过程中 QA/QC 方法的建立与评估	刘立新,周凌晔,夏玲君,王红阳,方双喜(4482)
轻型汽油车 CH ₄ 和 N ₂ O 排放因子研究	何立强,宋敬浩,胡京南,解淑霞,祖雷(4489)
煤燃烧超细微粒粒径谱演变及排放因子的实验研究	孙在,杨文俊,谢小芳,陈秋方,蔡志良(4495)
春、夏季长江口及其邻近海域溶解 N ₂ O 的分布和海-气交换通量	王岚,张桂玲,孙明爽,任景玲(4502)
珠江口水体组分的吸收特性分析	王珊珊,王永波,扶卿华,尹斌,李云梅(4511)
河流汇合处水体磷素形态特征及紫外光照的影响:以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江交汇为例	闫金龙,江韬,魏世强,李玲,郭念,李璐璐,刘江(4522)
基于太湖微囊藻毒素的叶绿素 a 阈值研究	魏代春,苏婧,纪丹凤,伏小勇,王骥,霍守亮,崔驰飞,唐军,席北斗(4530)
百花湖周边城市近郊小流域氮、磷输出时空特征	冯源嵩,林陶,杨庆媛(4537)
自然光照对淹水条件下三峡库区消落带典型土壤磷释放影响	郭念,江韬,魏世强,闫金龙,梁俭,卢松,高洁(4544)
垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制	张翔凌,陈俊杰,郭露,陈巧珍,王晓晓(4553)
三峡库区消落带 3 种植物淹水后汞的动态变化及其对水体的影响	张翔,张成,孙荣国,王定勇(4560)
纳米 TiO ₂ 对底泥中汞释放及活化的影响	张金洋,李楚娴,王定勇,周雄,孙荣国,张成,梁丽(4567)
首都水源地——洋河流域人为源多环芳烃(PAHs)排放清单估算及其影响分析	高佳佳,罗维,奚晓霞(4573)
石化工业园区有毒废水来源识别研究	杨茜,于茵,周岳溪,陈学民,伏小勇,王淼(4582)
污水处理厂中红霉素抗药性基因的污染特征及选择性因子	李侃竹,吴立乐,黄圣琳,何势,刘振鸿,薛罡,高品(4589)
2 种填料 BAF 深度处理印染废水沿程污染物变化规律研究	刘俊峰,范举红,刘锐,陈吕军,张永明(4596)
硫酸盐还原型甲烷厌氧氧化菌群驯化及其群落特征	席婧茹,刘素琴,李琳,刘俊新(4602)
MBR 处理腈纶废水的效能及微生物群落结构分析	魏健,宋永会,赵乐(4610)
制革废水的厌氧氨氧化 ABR 脱氮工艺研究	曾国驱,贾晓珊(4618)
生物滤池工艺的数值模拟与运行优化	邹宗森,施汉昌,陈向强,谢小青(4627)
气升装置对厌氧氨氧化污泥形态及性能的影响	李祥,黄勇,袁怡,周呈,陈宗短,张大林(4636)
给水厂污泥改良生物滞留填料除磷效果的研究	王建军,李田,张颖(4642)
北京地区不同城镇污水处理厂堆肥污泥的营养含量和重金属污染	白莉萍,齐洪涛,伏亚萍,李萍(4648)
电子垃圾拆解区污染池塘中鱼类多氯联苯及其代谢产物的组织分配及暴露风险	唐斌,罗孝俊,曾艳红,麦碧娴(4655)
广东罗非鱼养殖区水体和鱼体中重金属、HCHs、DDTs 含量及风险评价	谢文平,朱新平,郑光明,马丽莎(4663)
崇明典型水生生物中雌激素含量和分布特征	耿婧婧,叶爱丽,杨毅,刘敏,张婧,周俊良(4671)
啮虫脒光催化降解动力学的优化及其降解产物的分析	周文常,阳海,胡志斌,兰世林(4678)
氮添加对生长季寒温带针叶林土壤有效氮和酸化的影响	陈高起,傅瓦利,罗亚晨,高文龙,李胜功,杨浩(4686)
土地利用方式对缙云山土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响	李鉴霖,江长胜,郝庆菊(4695)
上海市郊设施大棚次生盐渍化土壤盐分含量调查及典型对应分析	唐冬,毛亮,支月娥,张进忠,周培,柴晓彤(4705)
某铅酸蓄电池污染场地表层土壤重金属 Pb 空间分布预测研究	刘庚,牛俊杰,张朝,赵鑫,郭观林(4712)
海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究	孙约兵,王朋超,徐应明,孙扬,秦旭,赵立杰,王林,梁学峰(4720)
盐碱区不同开发年限水田温室气体排放规律及影响因素	汤洁,方天儒,侯克怡,赵仁竹,梁爽(4727)
不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性	王震宇,刘国成,Monica Xing,李锋民,郑浩(4735)
碱土金属钙沉积对 Mn-Ce/TiO ₂ 低温 SCR 催化剂脱硝性能的影响	周爱奕,毛华峰,盛重义,谭月,杨柳(4745)
国内外水泥工业大气污染物排放标准比较研究	江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4752)
我国水泥工业大气污染物排放标准的修订历程与思考	江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4759)
《环境科学》第35卷(2014年)总目录	(4767)
《环境科学》征订启事(4617) 《环境科学》征稿简则(4654) 信息(4474, 4529, 4536, 4744)	

啉虫脒光催化降解动力学的优化及其降解产物的分析

周文常¹, 阳海^{1*}, 胡志斌², 兰世林²

(1. 湖南工程学院化学化工学院, 湘潭 411104; 2. 湖南化工研究院国家农药创制工程技术研究中心, 长沙 410007)

摘要: 利用光催化技术通过单因素和中心复合实验对啉虫脒的降解动力学进行了研究。在单因素实验中, 探讨了催化剂浓度、底物浓度、温度和 pH 对其降解动力学的影响。结果表明啉虫脒光催化降解动力学符合 Langmuir-Hinshelwood 模型, 随着温度的升高和底物浓度的降低其降解速率增加, 而弱酸和碱性条件有利于啉虫脒的光催化降解。中心复合实验通过研究上述 4 种因素之间的相互关系得到啉虫脒的光催化降解最优条件为: TiO_2 浓度 $2.30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 底物浓度 $90.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度 37.5°C , 溶液初始 pH 值为 5.0。最后, HPLC 检测到啉虫脒光催化降解产物主要有 7 个, 其中 6 个降解产物极性大于啉虫脒。

关键词: 啉虫脒; 光催化降解; 单因素实验; 中心复合实验; 降解动力学

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)12-4678-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2014.12.035

Photocatalytic Degradation of Acetamiprid by TiO_2 and Xe Lamp: Kinetics and Degradation Intermediates

ZHOU Wen-chang¹, YANG Hai¹, HU Zhi-bin², LAN Shi-lin²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China; 2. National Engineering Research Center for Agrochemicals, Hunan Research Institute of Chemical Industry, Changsha 410007, China)

Abstract: Photocatalytic degradation kinetics of acetamiprid was studied by both of single-variable-at-a-time (SVAT) and central composite design (CCD) experiments based on four factors, such as catalyst dosages, substrate concentration, temperature and pH values. The results indicated that degradation of acetamiprid followed pseudo first-order kinetics by Langmuir-Hinshelwood model, increased with the increasing of temperature and the decreasing of substrate concentration. The photocatalytic degradation kinetic rate of acetamiprid was low in acid solutions, while high in weak acidic and alkaline solutions. After studying the synergistic effects of these four classic parameters, the optimal experiment conditions for photocatalytic degradation of acetamiprid were obtained as follows: TiO_2 at $2.30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, initial acetamiprid concentration of $90.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, temperature of 37.5°C and pH value at 5.0. Lastly, 7 degradation intermediates of acetamiprid were detected during photocatalytic process by HPLC, and 6 of them exhibited more polar than the parent molecule.

Key words: acetamiprid; photocatalytic degradation; single-variable-at-a-time; central composite design; degradation kinetics

啉虫脒是属于亚甲基杂环类化合物, 是一种新型广谱且具有一定杀螨活性的杀虫剂^[1, 2], 广泛用于水稻, 尤其蔬菜、果树、茶叶的蚜虫、飞虱、蓟马、部分鳞翅目害虫等的防治^[3, 4]。由于在农业生产生活中的广泛使用, 啉虫脒进入并广泛地存在于环境中, 并且其水溶性相对较好, 极易通过土壤进入地下水和地表水等饮用水资源, 对人类的生存环境和身体健康造成了极大的潜在威胁^[5~7]。水环境中啉虫脒浓度从 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 不等, 所以研究广泛存在于环境水体中的啉虫脒的去除方式具有重要的现实意义。近年来有部分科研工作者开展了啉虫脒去除方式的研究, 如 Zhou 等^[8]模拟土壤中细菌对啉虫脒进行了降解, 然而其降解效果并不明显。Carlos 等^[9]研究了啉虫脒和阿莫西林等其它几种有机物质在腐殖酸存在的条件下光解作用, 结果发现腐殖酸能加速其光解速率, 并且能导致啉虫脒和阿莫西林的间接光解; Zabar 等^[10, 11]则研究发现吡虫

啉和啉虫脒在水体环境中主要降解产物为 6-氯烟酸, 并进一步对该中间体的光解和光催化降解进行了研究, 发现 UVA 作用下该中间体能够稳定存在, 而经过 2 h 的光催化降解该中间体能够基本去除。Guzsvány 等^[12]研究发现啉虫脒光催化降解遵循假一级动力学, 而在此基础上 Khan 等^[13]则着重探讨了不同催化剂和电子捕获剂等对啉虫脒光催化降解动力学的影响, 研究发现 P25 对啉虫脒光催化具有相对较好的降解速率, 而 KBrO_3 、 H_2O_2 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 O_2 等电子捕获剂对其降解速率均有明显的促进作用。综上所述, 水体环境中啉虫脒的残留已经引起广大科研工作者关注, 并且本课题组前期的研究工

收稿日期: 2014-04-10; 修订日期: 2014-05-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(21207034); 湖南省高校创新平台开放基金项目(14K030)

作者简介: 周文常(1975~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为光催化降解技术在工业废水中的应用及其纺织品的生态染整加工, E-mail: zhouwenchang406@tom.com

* 通讯联系人, E-mail: yanghai1001@163.com

作表明活化的硫酸根自由基对啶虫脒的降解作用显著,其能有效地去除水体环境中残留的啶虫脒农药^[14]。深度氧化技术过程中则能产生反应活性更高的羟基自由基^[15, 16],因此,探索以羟基自由基为主导的深度氧化技术对啶虫脒降解仍然具有一定的实际意义。

本研究以光催化技术为代表,利用氙灯为光源探讨啶虫脒在光催化体系中不同催化剂浓度、底物浓度、反应温度和 pH 值等单一因素对其降解动力学影响,并且通过中心复合实验对不同因素之间的相互影响进行了优化。最后对其光催化降解中间产物进行初步的分析,以期探索水体环境中啶虫脒光催化降解应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

光催化反应仪(BL-GHX-V,上海比朗仪器有限公司)配备主波长为 350 ~ 780 nm、功率为 300 W 的氙灯,其光强为 $1.28 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,反应器为 150 mL 双层夹空派克玻璃皿,光源和反应器的距离为 15 cm;高效液相色谱(CoMetro 6000);PHS-3B 酸度计(上海雷磁仪器厂);啶虫脒(湖南化工研究院提供,99.9%);光催化剂 TiO_2 (Degussa P25);乙腈(天津市科密欧化学试剂有限公司,色谱纯);纯净水(华润怡宝食品饮料有限公司);pH 缓冲剂:邻苯二甲酸氢钾,硼酸,混合磷酸盐(爱建德固赛引发剂有限公司);盐酸和氢氧化钠均为 AR 级。

1.2 实验方法

取 100 mL 浓度为 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的啶虫脒水溶液于 100 mL 的光催化反应器中,加入一定量的

TiO_2 粉末,避光搅拌 20 min,使 TiO_2 粉末在溶液中分散均匀,达到吸附脱附平衡。然后开启氙灯进行光催化降解实验,在规定的时间内间隔取样约为 3 mL,用 $0.22 \mu\text{m}$ 的过滤膜过滤,然后进行高效液相色谱分析。

1.3 分析方法

啶虫脒的定量分析采用 HPLC,紫外检测器的波长为 248 nm,分析柱为 C18 反相柱($5 \mu\text{m}$), $150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$,流动相组成为 35% 乙腈和 65% 水,流动相的流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量为 $20 \mu\text{L}$,此条件下啶虫脒的保留时间为 4.0 min 左右。溶液的 pH 值用 PHS-3B 精密酸度计测定。

1.4 实验设计

本实验设计采用中心复合实验设计法,实验所得数据采用 Design-experiment version 8.0 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验对啶虫脒光催化降解动力学的研究

啶虫脒的光催化降解动力学曲线如图 1,从中可看出当催化剂浓度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的啶虫脒光催化降解 60 min 其去除率约 99.0%,而其光解率仅为 4% 左右。用 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型来描述啶虫脒的光催化降解,即利用 $-\ln(c/c_0)$ 对反应时间作图,得动力学方程为 $y = -0.0568 + 0.052x$ 。因此啶虫脒的光催化降解符合假一级动力学,其降解速率常数为 0.052 min^{-1} 。

2.1.1 催化剂浓度对啶虫脒光催化降解动力学的影响

在催化剂浓度为 0.25、0.50、1.00、2.00、3.00 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 对啶虫脒光催化降解动力学的影响进行

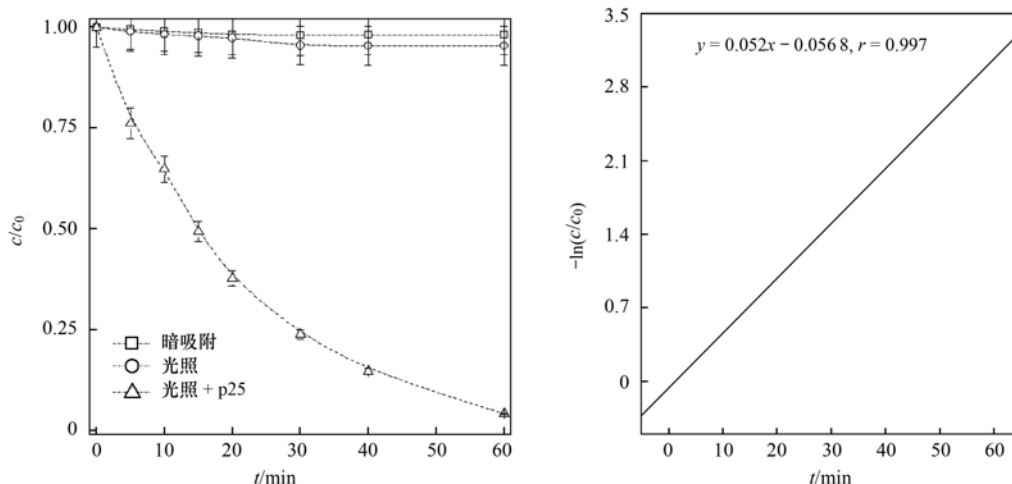


图 1 啶虫脒光催化降解动力学曲线

Fig. 1 Photocatalytic degradation kinetics of acetamiprid

了探讨,结果如图2. 从中可看出,随着催化剂浓度的升高,光催化降解速率增大. 当催化剂浓度达到 $2.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其降解速率达最大值,反应速率常数由 0.0414 min^{-1} 升高到 0.0531 min^{-1} . 然而进一步增大催化剂用量其降解速率不但没提高,还有稍微

下降的趋势,这可能是由于催化剂浓度太高引起聚合或阻挡光传播而导致降解速率下降^[17]. 因此,可看出催化剂为 $2.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时其降解速率最大,但出于经济成本的考虑,在下列其他单因素实验中,均选取 $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的催化剂用量.

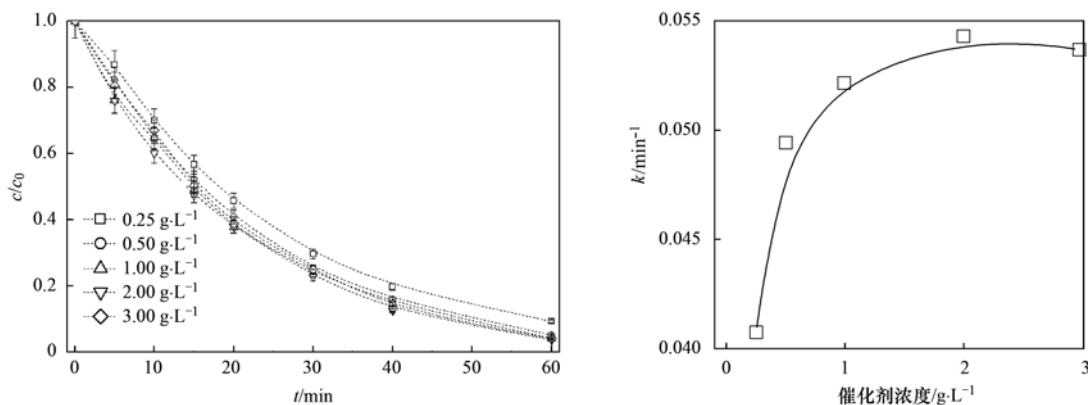


图2 催化剂用量对啉虫脒光催化降解速率的影响

Fig. 2 Effects of TiO_2 dosage on the photocatalytic degradation rate constant of acetamiprid

2.1.2 底物浓度对啉虫脒降解动力学的影响

考察了底物初始浓度为25、50、100、150、200 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对啉虫脒降解动力学的影响,结果如图3. 从图3(b)中可以看出,啉虫脒的浓度由25 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到200 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其反应速率常数由 0.3250 min^{-1} 降低到 0.0198 min^{-1} . 利用L-H模型的简化公式 $1/k_1 = c_0/k + 1/KK$ 对啉虫脒光催化降解过程进行了描述^[18, 19],式中, k_1 为假一级动力学速率常数;而 k 是内在的反应速率常数; K 是啉虫脒在光催化剂表面的L-H吸附常数. 由 $1/k_1$ 对初始浓度 c_0 作图,结果如图3(c). 结果表明两者有很好的线性关系,并且从该直线的截距和斜率通过计算得出 k 为 $6.14 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$, K 为 $0.10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.1.3 温度对啉虫脒光催化降解速率的影响

水体环境中的温度变化也是影响啉虫脒催化降解动力学的一个重要因素. 为了模拟水体环境气温变化对其降解动力学的影响,探讨了100 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的啉虫脒溶液在催化剂 TiO_2 浓度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,0、10、20、30、40、50℃对光催化降解动力学的影响,结果如图4. 从中可知随着温度的升高光催化降解速率增加,其反应速率常数由 0.051 min^{-1} 升高到 0.122 min^{-1} . 因此,可看出相对较高的水体温度有利于啉虫脒光催化降解.

2.1.4 溶液初始pH值对啉虫脒光催化降解动力学的影响

啉虫脒分子中含有N原子,而N原子上的孤对电子易吸收质子显碱性. 所以,溶液的初始pH值对啉虫脒催化降解动力学有很大的影响^[20]. 本研究考察了 TiO_2 浓度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,啉虫脒浓度为100 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液初始pH值分别为3.0、5.0、7.0、9.0、11.0时,对其降解动力学的影响,结果如图5. 从中可知,当溶液pH值从3.0增加到5.0,反应速率常数从 0.0424 min^{-1} 提高到 0.0646 min^{-1} ,当溶液pH值继续增加到7.0反应速率常数反而降到 0.0519 min^{-1} ,然而当pH值增加到11.0时,反应速率则为 0.0593 min^{-1} . 这可能是由于溶液pH值小于 TiO_2 的等电点6.3时, TiO_2 表面带正电,而在酸性条件下,啉虫脒分子上的N原子吸收溶液中的质子也带正电荷,同种电荷相互排斥,导致啉虫脒在 TiO_2 的表面难以吸附,使得啉虫脒在酸性水溶液中降解速率较慢^[21~23]. 随pH的增加,这种排斥作用会减弱,降解速率有所增加. 而当溶液pH大于6.3时, TiO_2 表面带负电荷,而啉虫脒是以中性分子的形式存在于水中,两者之间不存在静电排斥作用. 随pH升高,更高浓度的氢氧根加快了羟基自由基的生成,所以,弱酸性和碱性条件有利于啉虫脒的催化降解.

2.2 中心复合实验对啉虫脒光催化降解动力学的影响

2.2.1 中心复合实验对啉虫脒光催化降解模型的构建

中心复合实验广泛应用于催化反应过程中建立数学模型和优化实验反应条件^[24, 25]. 为了进一步

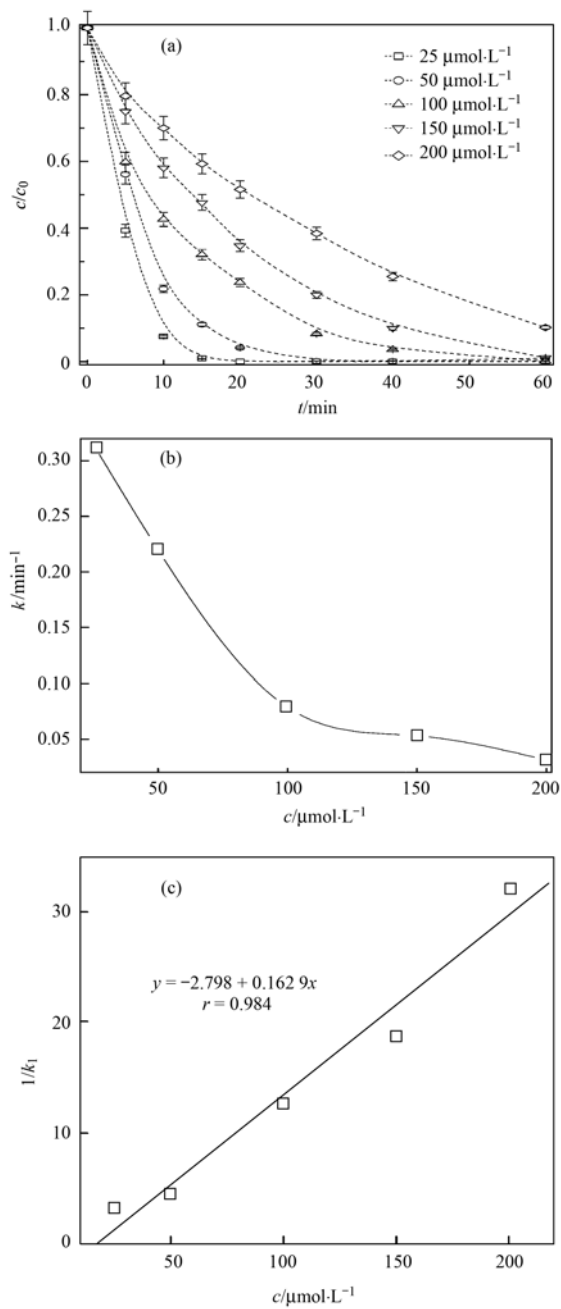


图3 底物浓度对啉虫脒光催化降解速率的影响
Fig. 3 Effects of initial concentration on the photocatalytic degradation rate constant of acetamiprid

探讨催化剂浓度、底物浓度、温度和溶液 pH 值等单因素在啉虫脒光催化降解过程中的相互影响,利用中心复合实验对啉虫脒光催化降解动力学进行了优化.按照中心复合实验的设计方法: $N=2^n+2n+c_0$.式中, N 为所有实验的数目, n 为实验的变量数, 2^n 是轴点, c_0 为实验设计的中心点,采用 30 min 啉虫脒时光催化降解率为响应值,而表 1 则给出本实验 4 个变量所采用的编码水平.

而表 2 则为实验运行及其实验结果.通过中心复合实验中的响应曲面方法处理实验数据,得出啉虫脒光催化降解模型的数学表达式:

$$y = 1.64 - 0.11x_1 - 3.871 \times 10^{-3}x_2 - 3.766 \times 10^{-3}x_3 - 0.11x_4 - 6.760 \times 10^{-5}x_1x_2 + 8.214 \times 10^{-4}x_1x_3 + 0.011x_1x_4 + 2.964 \times 10^{-5}x_2x_3 + 2.103 \times 10^{-4}x_2x_4 + 0.020x_1^2 - 2.126 \times 10^{-9}x_2^2 - 6.487 \times 10^{-5}x_3^2 + 2.247 \times 10^{-3}x_4^2$$

2.2.2 啉虫脒催化降解模型的准确性分析

为了验证四元二次数学表达式的准确性,对该表达式算出的计算值与实验值进行比较,结果如图 6.结果表明计算值和实验值吻合度较高,说明该降解模型能很好地描述啉虫脒的光催化降解.

另外,对概率值 P 进行了分析,当 $P < 0.05$ 时^[26, 27],说明该因素对啉虫脒光催化降解模型影响显著.根据表 3 的结果,底物浓度和溶液初始 pH 值对其光催化降解影响显著.同样,底物浓度和温度以及底物浓度和溶液初始 pH 值之间的交互作用对啉虫脒的光催化降解影响比较显著.因此,本研究以底物浓度和温度之间的交互作用为代表绘制了它们的轮廓图及响应曲面.

图 7 是啉虫脒在底物浓度为 $160 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH} = 11$ 时,光催化降解过程中催化剂浓度与温度及温度和 pH 值两相互影响因子的轮廓图和响应曲面,颜色由蓝色逐渐变成红色,代表啉虫脒光催化降解率由低到高递进,从中还可看出,随温度的升高和底物浓度的降低,其降解速率增加.进一步通过获得

表 1 各变量范围设计及编码水平

变量代码	编码水平				
	-2	-1	0	+1	+2
TiO ₂ 浓度(x_1)/g·L ⁻¹	0.2	0.9	1.6	2.3	3.0
底物浓度(x_2)/g·L ⁻¹	20	90	160	230	300
温度(x_3)/℃	0	12.5	25.0	37.5	50
pH(x_4)	3	5	7	9	11

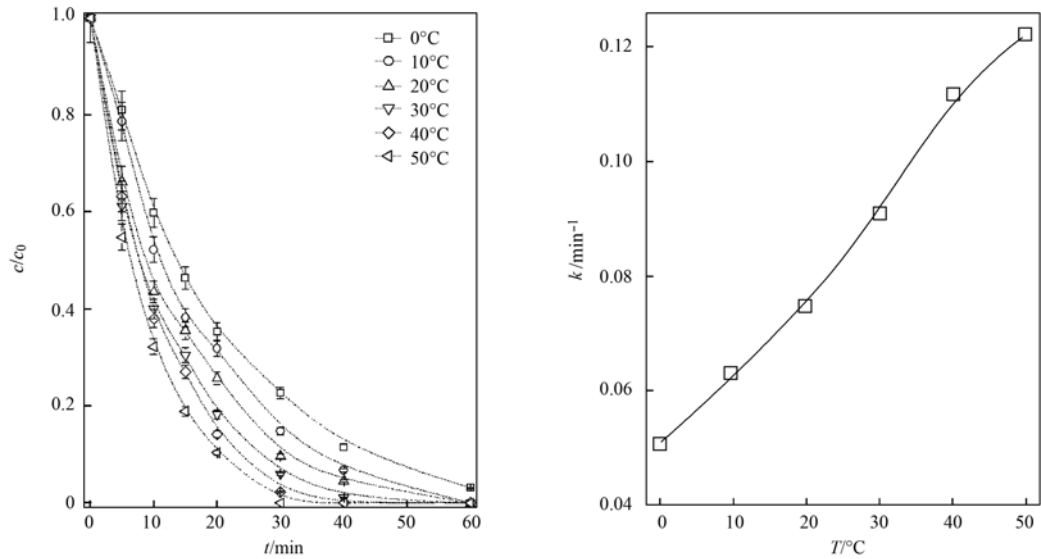


图 4 温度对啉虫脒光催化降解速率的影响

Fig. 4 Effects of temperature on the photocatalytic degradation rate constant of acetamidrid

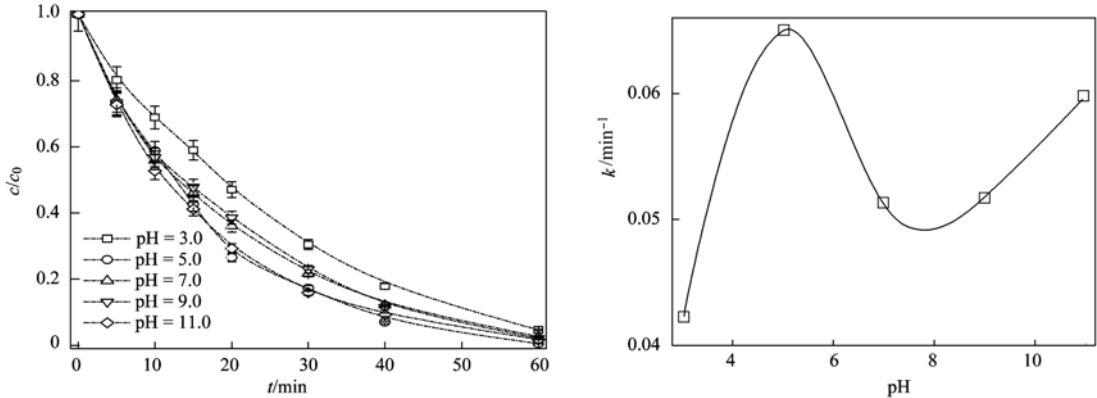


图 5 溶液初始 pH 值对啉虫脒光催化降解速率的影响

Fig. 5 Effects of pH values on the photocatalytic degradation rate constant of acetamidrid

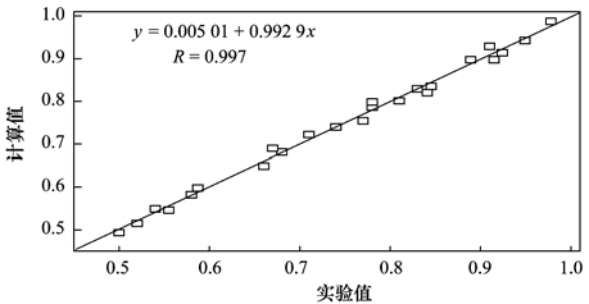


图 6 实验值与计算值相关性

Fig. 6 Experimental and calculated values for the removal efficiency of acetamidrid

半经验公式得到啉虫脒光催化降解的最优条件是: TiO_2 浓度 $2.30\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 底物浓度 $90.00\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度 37.5°C , 溶液初始 $\text{pH} = 5.0$. 在此条件下, 啉虫

脒在 60 min 的降解率为 0.95, 而实验值为 0.97, 两者相差 0.02, 表明该模型能很好地预测啉虫脒的光催化降解率.

2.3 啉虫脒光催化降解产物随时间的变化

为了进一步研究啉虫脒在光催化降解过程中的代谢产物和可能的催化降解过程, 用高效液相色谱对其光催化降解中间产物进行了初步的分离分析. 选取啉虫脒浓度为 $100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 TiO_2 浓度为 $1.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 光催化降解 60 min 的 HPLC 图谱进行分析, 结果如图 8 和图 9. 由图 8 可知, 啉虫脒在光解过程中产生了 7 种降解产物, 并且其中 6 个降解产物吸收峰的保留时间均小于啉虫脒, 这说明这些产物极性相对较大. 图 9 则说明随着光催化降解时间的延长, 降解产物峰面积呈现先增后减的趋势.

表 2 实验设计表及实验运行结果

Table 2 Experimental data in CCD for photocatalytic degradation of acetamiprid

序号	催化剂浓度 / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	底物浓度 / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH	实验值(y_1)	预测值(y_2)
1	0.90	90.00	37.50	9.00	0.841	0.820
2	1.60	160.00	25.00	7.00	0.740	0.740
3	2.30	90.00	37.50	5.00	0.949	0.942
4	1.60	160.00	25.00	11.00	0.770	0.754
5	2.30	230.00	37.50	5.00	0.680	0.681
6	2.30	90.00	12.50	9.00	0.830	0.829
7	1.60	300.00	25.00	7.00	0.500	0.493
8	1.60	20.00	25.00	7.00	0.978	0.987
9	2.30	90.00	12.50	5.00	0.924	0.914
10	1.60	160.00	25.00	3.00	0.780	0.786
11	0.90	90.00	12.50	9.00	0.740	0.740
12	1.60	160.00	25.00	7.00	0.740	0.740
13	0.90	230.00	37.50	9.00	0.67	0.690
14	3.00	160.00	25.00	7.000	0.845	0.835
15	0.90	230.00	37.50	5.00	0.660	0.649
16	1.60	160.00	25.00	7.00	0.740	0.740
17	2.30	230.00	12.50	5.00	0.540	0.549
18	2.30	230.00	12.50	9.00	0.580	0.582
19	2.30	90.00	37.50	9.00	0.910	0.929
20	1.60	160.00	25.00	7.00	0.740	0.740
21	0.90	230.00	12.50	5.00	0.555	0.546
22	0.90	230.00	12.50	9.00	0.520	0.515
23	0.90	90.00	37.50	5.00	0.889	0.897
24	1.60	160.00	25.00	7.00	0.740	0.740
25	0.20	160.00	25.00	7.00	0.710	0.722
26	1.60	160.00	0.00	7.00	0.587	0.598
27	1.60	160.00	50.00	7.00	0.810	0.801
28	2.30	230.00	37.50	9.00	0.780	0.798
29	1.60	160.00	25.00	7.00	0.740	0.740
30	0.90	90.00	12.50	5.00	0.915	0.897

表 3 响应曲面回归模型系数及 P 值

Table 3 Response surface model regression coefficient and P -value for the response

变量	代号	回归系数	F	P
TiO_2 浓度	x_1	0.11	12.94	0.002 6
底物浓度	x_2	3.871×10^{-3}	154.23	<0.000 1
温度	x_3	3.766×10^{-3}	4.89	0.043 0
溶液初始 pH	x_4	0.11	75.13	<0.000 1
TiO_2 浓度 $\times$ 底物初浓度	$x_1 x_2$	6.760×10^{-5}	0.79	0.387 8
TiO_2 浓度 $\times$ 温度	$x_1 x_3$	8.214×10^{-4}	3.72	0.072 7
TiO_2 浓度 $\times$ 溶液初始 pH	$x_1 x_4$	0.011	18.31	0.000 7
底物浓度 $\times$ 温度	$x_2 x_3$	2.964×10^{-5}	48.50	<0.000 1
底物浓度 $\times$ 溶液初始 pH	$x_2 x_4$	2.103×10^{-4}	62.48	<0.000 1
温度 $\times$ 溶液初始 pH	$x_3 x_4$	7.175×10^{-4}	23.20	0.000 2
TiO_2 浓度 $\times \text{TiO}_2$ 浓度	x_1^2	0.020	11.43	0.004 1
底物浓度 $\times$ 底物浓度	x_2^2	2.126×10^{-9}	1.341×10^{-5}	0.997 1
温度 $\times$ 温度	x_3^2	6.487×10^{-5}	12.70	0.002 8
溶液初始 pH $\times$ 溶液初始 pH	x_4^2	2.247×10^{-3}	9.99	0.006 5

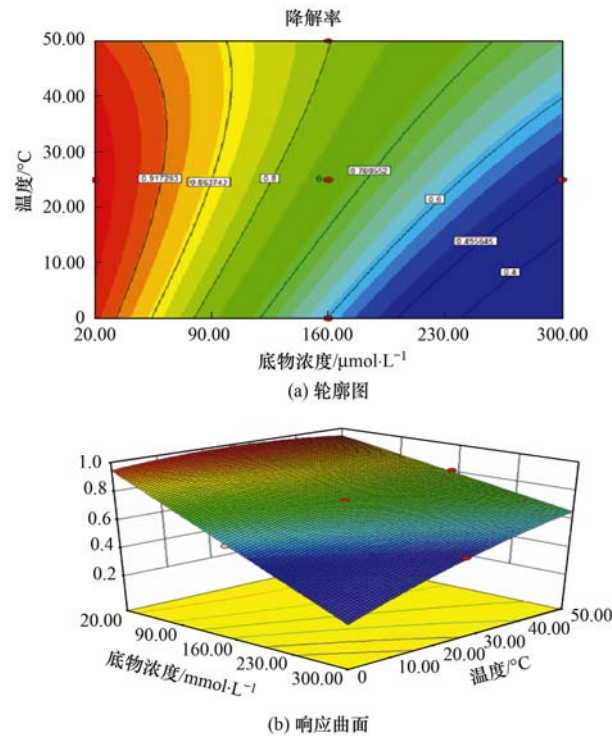


图 7 底物浓度和温度相互作用的轮廓图和响应曲面
Fig. 7 Two-dimensional contour and response surface plots for interaction between concentration of catalyst and temperature

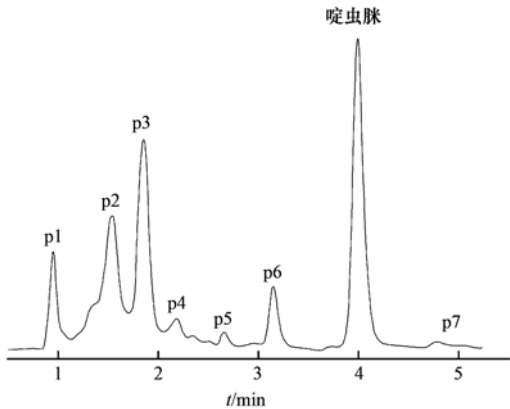


图 8 啉虫脒光催化降解 60 min 时 HPLC
对啉虫脒降解中间产物分析
Fig. 8 HPLC chromatograph of degradation intermediates at 60 min during photocatalytic process

3 结论

(1) 啉虫脒在氙灯作用下光解60 min 其去除率约为4%,然后同样时间内其光催化降解率则达到99.0%,并且啉虫脒光催化降解符合 L-H 动力学模型,其降解动力学方程为 $y = 0.052x - 0.0568$ 。

(2) 单因素实验结果表明啉虫脒的降解随着 TiO_2 催化剂用量的增加而增加,随着底物浓度的增

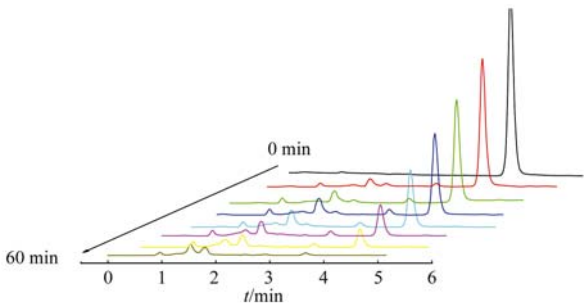


图 9 光催化降解过程降解产物的 HPLC 的变化曲线
Fig. 9 HPLC chromatograph change trends of degradation intermediates

加其降解速率减慢,随着反应温度的提高其降解速率加快. 啉虫脒在弱酸和碱性较强的条件具有较高的降解速率,而强酸和中性条件则不利于啉虫脒的降解。

(3) 通过中心复合实验建立了啉虫脒的降解模型,并利用降解模型得到啉虫脒光催化降解的最优条件为: TiO_2 浓度 $2.30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 底物浓度 $90 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度 37.5°C , 溶液初始 pH 值为 5.0。

(4) 利用 HPLC 对啉虫脒的中间产物进行了初步的分离与分析,得到了啉虫脒 7 个光催化降解中间产物,其 6 个光催化降解产物和原母体化合物相比体现较高的极性,并且所有降解产物随反应时间增加其浓度呈现出先增大后减小的趋势。

参考文献:

[1] Yáñez K P, Bernal J L, Nozal M J, *et al.* Determination of seven neonicotinoid insecticides in beeswax by liquid chromatography coupled to electrospray-mass spectrometry using a fused-core column[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, **1285**: 110-117.

[2] Wang J Q, Hirai H, Kawagishi H. Biotransformation of acetamiprid by the white-rot fungus *phanerochaete sordida* YK-624[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, **93** (2): 831-835.

[3] Yamamoto A, Terao T, Hisatomi H, *et al.* Evaluation of river pollution of neonicotinoids in Osaka City (Japan) by LC/MS with dopant-assisted photoionisation [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, **14**(8): 2189-2194.

[4] 母昌立, 余向阳, 刘贤进. 环境条件对土壤中啉虫脒降解的影响[J]. *农药*, 2011, **50**(5): 355-358, 364.

[5] Zhao X P, Wu C X, Wang Y H, *et al.* Assessment of toxicity risk of insecticides used in rice ecosystem on *trichogramma japonicum*, an egg parasitoid of rice lepidopterans[J]. *Journal of Economic Entomology*, 2012, **105**(1): 92-101.

[6] Melo A, Mansilha C, Pinho O, *et al.* Analysis of pesticides in tomato combining QuEChERS and dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid

- chromatography[J]. Food Analytical Methods, 2013, **6**(2): 559-568.
- [7] Chen X, Song M, Qi S, *et al.* Safety evaluation of eleven insecticides to trichogramma nubilale (hymenoptera; trichogrammatidae) [J]. Journal of Economic Entomology, 2013, **106**(1): 136-141.
- [8] Zhou Y, Qiao X W, Li W J, *et al.* Phyllosphere bacterial communities associated with the degradation of acetamiprid in phaseolus vulgaris[J]. African Journal of Biotechnology, 2011, **10**(19): 3809-3817.
- [9] Carlos L, Martire D O, Gonzalez M C, *et al.* Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances[J]. Water Research, 2012, **46**(15): 4732-4740.
- [10] Zabar R, Dolenc D, Jerman T, *et al.* Photolytic and photocatalytic degradation of 6-chloronicotinic acid [J]. Chemosphere, 2011, **85**(5): 861-868.
- [11] Zabar R, Sarakha M, Chung P W, *et al.* Stability of pesticides residues under ultraviolet germicidal irradiation [J]. Acta Chimica Slovenica, 2011, **58**(2): 326-332.
- [12] Guzsvány V J, Csanádi J J, Lazić S D, *et al.* Photocatalytic degradation of the insecticide acetamiprid on TiO₂ catalyst [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2009, **20**(1): 152-159.
- [13] Khan A, Haque M M, Mir N A, *et al.* Heterogeneous photocatalysed degradation of an insecticide derivative acetamiprid in aqueous suspensions of semiconductor [J]. Desalination, 2010, **261**(1-2): 169-174.
- [14] 阳海, 黎源, 徐森, 等. Fe²⁺/S₂O₈²⁻/EDTA 体系中自由基离子对啮虫脒的氧化降解[J]. 环境科学研究, 2014, **27**(3): 321-327.
- [15] Yang H, Zhou S, Liu H, *et al.* Photocatalytic degradation of carbofuran in TiO₂ aqueous solution: Kinetics using design of experiments and mechanism by HPLC/MS/MS [J]. Journal of Environmental Science and Technology, 2013, **25**(8): 1680-1686.
- [16] An T, An J, Yang H, *et al.* Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of antiviral drug-lamivudine in TiO₂ dispersion [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **197**: 229-236.
- [17] Mahalakshmi A, Arabindoo B, Palanichamy A, *et al.* Photocatalytic degradation of carbofuran using semiconductor oxides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **143**(1-2): 240-245.
- [18] Yang H, An T C, Li G Y, *et al.* Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of β -beta-blockers [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **179**(1-3): 834-839.
- [19] Yang H, Li G Y, An T C, *et al.* Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of sulfa drugs[J]. Catalysis Today, 2010, **153**(3-4): 200-207.
- [20] 阳海, 周硕林, 尹明亮, 等. 克百威光催化降解动力学的研究[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(1): 82-87.
- [21] El Madani M, Guillard C, Perol N, *et al.* Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers[J]. Applied Catalysis B-Environment, 2006, **65**(1-2): 70-76.
- [22] Perez M H, Penuela G, Maldonado M I, *et al.* Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes[J]. Applied Catalysis B-Environment, 2006, **64**(3-4): 272-281.
- [23] Lhomme L, Brosillon S, Wolbert D, *et al.* Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media[J]. Applied Catalysis B-Environment, 2005, **61**(3-4): 227-235.
- [24] Ge L K, Chen J W, Wei X X, *et al.* Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents[J]. Environmental Science and Technology, 2010, **44**(7): 2400-2405.
- [25] 葛林科, 陈景文, 张思玉, 等. 水中氟喹诺酮类抗生素加替沙星的光降解[J]. 科学通报, 2010, **35**(11): 996-1001.
- [26] Lu L A, Ma Y S, Kumar M, *et al.* Photo-fenton pretreatment of carbofuran-analyses via experimental design, detoxification and biodegradability enhancement [J]. Separation and Purification Technology, 2011, **81**(3): 325-331.
- [27] Liu H L, Chiou Y R. Optimal decolorization efficiency of reactive red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology[J]. Chemical Engineering Journal, 2005, **112**(1-3): 173-179.

CONTENTS

Concentration and Size Distribution of Bioaerosols at Non-haze and Haze Days in Beijing	GAO Min, QIU Tian-lei, JIA Rui-zhi, <i>et al.</i> (4415)
Light Scattering Extinction Properties of Atmospheric Particle and Pollution Characteristics in Hazy Weather in Hangzhou	XU Chang, YE Hui, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (4422)
Characteristic of Elements in PM _{2.5} and Health Risk Assessment of Heavy Metals During Heating Season in Taiyuan	LI Li-juan, WEN Yan-ping, PENG Lin, <i>et al.</i> (4431)
Pollution Characteristics of Secondary Water-soluble Inorganic Ions of PM _{2.5} in Urban Chengdu, China	LI You-ping, ZHOU Hong, ZHANG Zhi-sheng, <i>et al.</i> (4439)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Ozone in Beijing	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, CHEN Tian, <i>et al.</i> (4446)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing	AN Jun-lin, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4454)
Environmental Significance of Wet Deposition Composition in the Central Qilian Mountains, China	LI Zong-jie, LI Zong-xing, TIAN Qing, <i>et al.</i> (4465)
Dynamics of Nitrogen and Sulfur Wet Deposition in Typical Forest Stand at Different Spatial Levels in Simian Mountain, Mid-subtropical Region	SUN Tao, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4475)
Establishment and Assessment of QA/QC Method for Sampling and Analysis of Atmosphere Background CO ₂	LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (4482)
An Investigation of the CH ₄ and N ₂ O Emission Factors of Light-duty Gasoline Vehicles	HE Li-qiang, SONG Jing-hao, HU Jing-nan, <i>et al.</i> (4489)
Experimental Study on the Size Spectra and Emission Factor of Ultrafine Particle from Coal Combustion	SUN Zai, YANG Wen-jun, XIE Xiao-fang, <i>et al.</i> (4495)
Distributions and Air-Sea Fluxes of Dissolved Nitrous Oxide in the Yangtze River Estuary and Its Adjacent Marine Area in Spring and Summer	WANG Lan, ZHANG Gui-ling, SUN Ming-shuang, <i>et al.</i> (4502)
Spectral Absorption Properties of the Water Constituents in the Estuary of Zhujiang River	WANG Shan-shan, WANG Yong-bo, FU Qing-hua, <i>et al.</i> (4511)
Characteristics of Phosphorus Forms and the Effects of UV Light in the Confluences Water of Qujiang-Jialing River and Fujiang-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4522)
Research on the Threshold of Chl-a in Lake Taihu Based on Microcystins	WEI Dai-chun, SU Jing, JI Dan-feng, <i>et al.</i> (4530)
Temporal and Spatial Characteristic of Nitrogen and Phosphorus Output in the Suburb Watershed Around the Baihua Lake	FENG Yuan-song, LIN Tao, YANG Qing-yuan (4537)
Effects of Light Irradiation on Phosphorous Releases from Typical Submerged Soils of Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoirs Areas	GUO Nian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4544)
Analysis on the Removal Efficiency and Mechanisms of Phosphorus by Modified Zeolites Substrates Coated with LDHs Reacted by Different Metal Compounds in Laboratory-Scale Vertical-Flow Constructed Wetlands	ZHANG Xiang-ling, CHEN Jun-jie, GUO Lu, <i>et al.</i> (4553)
Mercury Dynamics of Several Plants Collected from the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area During Flooding and Its Impact on Water Body	ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (4560)
Effect of Nano-TiO ₂ on the Release and Activation of Mercury in Sediment	ZHANG Jin-yang, LI Chu-xian, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4567)
Estimation Inventory of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Anthropogenic Sources and Its Impacts within the Yanghe Watershed, an Important Water-Source Site of Beijing, China	GAO Jia-jia, LUO Wei, XI Xiao-xia (4573)
Source Identification of Toxic Wastewaters in a Petrochemical Industrial Park	YANG Qian, YU Yin, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (4582)
Investigation of Pollution Characteristics of Erythromycin Resistance Genes in a Sewage Treatment Plant and the Relevant Selective Factors	LI Kan-zhu, WU Li-le, HUANG Sheng-lin, <i>et al.</i> (4589)
Variation of Pollutants Along the Height of Two Media BAF During Advanced Treatment of Dyeing Wastewater	LIU Jun-feng, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4596)
Acclimatization and Characteristics of Microbial Community in Sulphate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XI Jing-ru, LIU Su-qin, LI Lin, <i>et al.</i> (4602)
Capability and Microbial Community Analysis of a Membrane Bioreactor for Acrylic Fiber Wastewater Treatment	WEI Jian, SONG Yong-hui, ZHAO Le (4610)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX ABR Process in Tannery Wastewater Treatment	ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan (4618)
Numerical Simulation and Operation Optimization of Biological Filter	ZOU Zong-sen, SHI Han-chang, CHEN Xiang-qiang, <i>et al.</i> (4627)
Effect of Gas-lift Device on the Morphology and Performance of ANAMMOX Sludge	LI Xiang, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4636)
Water Treatment Residual as a Bioretention Media Amendment for Phosphorus Removal	WANG Jian-jun, LI Tian, ZHANG Ying (4642)
Nutrient Contents and Heavy Metal Pollutions in Composted Sewage Sludge from Different Municipal Wastewater Treatment Plants in Beijing Region	BAI Li-ping, QI Hong-tao, FU Ya-ping, <i>et al.</i> (4648)
Polychlorinated Biphenyls and Their Methylsulfonyl Metabolites in Fish from an Electronic Waste Recycling Site in South China: Tissue Distribution and Human Dietary Exposure	TANG Bin, LUO Xiao-jun, ZENG Yan-hong, <i>et al.</i> (4655)
Residues and Health Risk Assessment of HCHs, DDTs and Heavy Metals in Water and <i>Tilapia</i> s from Fish Ponds of Guangdong	XIE Wen-ping, ZHU Xin-ping, ZHENG Guang-ming, <i>et al.</i> (4663)
Concentration and Distribution Characteristics of Estrogen in Aquatic Organism from Chongming Island	GENG Jing-jing, YE Ai-li, YANG Yi, <i>et al.</i> (4671)
Photocatalytic Degradation of Acetamiprid by TiO ₂ and Xe Lamp: Kinetics and Degradation Intermediates	ZHOU Wen-chang, YANG Hai, HU Zhi-bin, <i>et al.</i> (4678)
Effects of Nitrogen Addition on Available Nitrogen Content and Acidification in Cold-temperate Coniferous Forest Soil in the Growing Season	CHEN Gao-qi, FU Wa-li, LUO Ya-chen, <i>et al.</i> (4686)
Impact of Land Use Type on Stability and Organic Carbon of Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Jian-lin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4695)
Investigation and Canonical Correspondence Analysis of Salinity Contents in Secondary Salinization Greenhouse Soils in Shanghai Suburb	TANG Dong, MAO Liang, ZHI Yue-e, <i>et al.</i> (4705)
Spatial Distribution Prediction of Surface Soil Pb in a Battery Contaminated Site	LIU Geng, NIU Jun-jie, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4712)
Immobilization Remediation of Cd and Pb Contaminated Soil: Remediation Potential and Soil Environmental Quality	SUN Yue-bing, WANG Peng-chao, XU Ying-ming, <i>et al.</i> (4720)
Rules and Impact Factors of Greenhouse Gases Emission in the Saline-Alkali Paddy Fields in Different Years	TANG Jie, FANG Tian-ru, HOU Ke-yi, <i>et al.</i> (4727)
Adsorption of Cd(II) Varies with Biochars Derived at Different Pyrolysis Temperatures	WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Monica Xing, <i>et al.</i> (4735)
Poisoning Effect of Ca Depositing Over Mn-Ce/TiO ₂ Catalyst for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	ZHOU Ai-yi, MAO Hua-feng, SHENG Zhong-yi, <i>et al.</i> (4745)
A Comparative Study on Domestic and Foreign Emission Standards of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4752)
Revision Process and Thinking of Emission Standard of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4759)

《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)

2014年12月15日 第35卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 12 Dec. 15, 2014

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