

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第4期

Vol.36 No.4

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

中美空气质量指数(AQI)对比研究及启示 高庆先,刘俊蓉,李文涛,高文康(1141)

2013年1月北京市PM_{2.5}区域来源解析 李璇,聂滕,齐珺,周震,孙雪松(1148)

2013年1月北京市一次空气重污染成因分析 程念亮,李云婷,张大伟,聂滕,邱启鸿,徐文帅(1154)

上海大气总悬浮颗粒物中金属的可溶性特征 常燕,冯冲,瞿建国,张经(1164)

厦门春季PM₁₀中PAHs成分谱特征及其与气象要素相关性分析 张健,樊曙先,孙玉,张悦,魏锦成(1173)

硫氧同位素示踪南京北郊大气PM_{2.5}中硫酸盐来源 魏英,郭照冰,葛鑫,祝胜男,姜文娟,石磊,陈姝(1182)

结合激光雷达分析2014年春季南京地区一次大气污染过程 包青,贺军亮,查勇,程峰,李倩楠(1187)

春季华东高山背景区域PM_{2.5}和PM_{2.5-10}中水溶性无机离子特征 苏彬彬,张智胜,陶俊,许榕洋,纪贤鑫,刘心东,张若宇(1195)

落叶燃烧排放的颗粒物及有机碳、元素碳的研究 杨伟宗,刘刚,李久海,徐慧,吴丹(1202)

四川省秸秆露天焚烧污染物排放清单及时空分布特征 何敏,王幸锐,韩丽,冯小琼,毛雪(1208)

深圳市船舶排放清单与时空特征研究 杨静,尹佩玲,叶斯琪,王水胜,郑君瑜,区家敏(1217)

超细颗粒通过建筑狭缝的传输特性 孙在,陈秋方,蔡志良,杨文俊,汪晗(1227)

空调病房真菌气溶胶浓度及粒径分布特征 张华玲,冯鹤华,方子梁,王本栋,李丹(1234)

基于氢氧稳定同位素的黄土高原云下二次蒸发效应 靳晓刚,张明军,王圣杰,朱小凡,董蕾,任正果,陈粉丽(1241)

黄河小浪底水库水沙调控对DOC输送的影响 张永领,王明仕,董玉龙(1249)

调水调沙工程长期实施对黄河口近岸沉积物粒度分布与黏土矿物组成特征的影响 王苗苗,孙志高,卢晓宁,王伟,王传远(1256)

春季生物作用对山地岩溶池水地球化学特征的影响 于正良,杨平恒,赵瑞一,李林立,张琳,童小容,罗刚(1263)

降雨期间岩溶城镇区地下水重金属变化特征及来源解析 任坤,杨平恒,江泽利,王尊波,师阳,王凤康,李晓春(1270)

北江和珠江广州河段水体的三卤甲烷风险评价 钟惠舟,韦朝海(1277)

丰水期洪湖水水质空间变异特征及驱动力分析 李昆,王玲,李兆华,王祥荣,陈红兵,吴忠,朱鹏(1285)

三峡库区典型干-支流相互作用过程中的营养盐交换:以梅溪河为例 操满,傅家楠,周子然,邓兵,王雨春,汪福顺(1293)

营养盐输入对太湖水体中磷形态转化及藻类生长的影响 王睿喆,王沛芳,任凌霄,王超,王颖(1301)

一小型藻华池塘浮游植物群落动态及其影响因子研究 杨文,朱津永,张克鑫,万莉,陆开宏(1309)

昌黎生态监控区夏季浮游植物群落年际变化特征分析 梁晓林,杨阳,王玉良,张月明,赵志楠,韩晓庆,张鉴达,高伟明(1317)

河道曝气提升河流水质的WASP模型研究 朱文博,王洪秀,柳翠,张建,梁爽(1326)

γ辐射降解水中的盐酸环丙沙星的研究 祝胜男,郭照冰,赵永富,葛鑫,魏英,陈姝,王静(1332)

电化学氢化物发生法处理含镉废水及对镉的回收 陈京晶,张国平,李海霞,付志平,欧阳小雪,吴琼(1338)

Fe-MCM-41催化臭氧氧化间甲酚废水 孙文静,王亚曼,卫皇墨,王森,李旭宁,李敬美,孙承林,安路阳(1345)

生物阳极及其反转为生物阴极降解氯霉素 孔德勇,梁斌,云慧,王爱杰,任南琪(1352)

308 nm光作用下α-Fe₂O₃表面HNO₃的光解 陆军,孙云东,谢晶晶,赵军,邹家骥,朱承强(1359)

L-组氨酸-赤藓红复合膜修饰电极同时检测对苯二酚、邻苯二酚 何家洪,徐强,丁武泉,李强(1365)

酞基功能型高分子生物载体(PET-AQS)制备及催化生物反硝化特性研究 许晴,侯正浩,田秀蕾,牛春梅,郭延凯,廉静,郭建博(1374)

枯草芽孢杆菌对土臭素和2-甲基异冰片的降解动力学特性 马念念,罗国芝,谭洪新,姚妙兰,王晓用(1379)

嗜咪降解菌筛选及其对焦化废水强化处理 李静,李文英(1385)

Fe³⁺对同步硝化反硝化过程氮元素迁移转化及N₂O释放的影响 李浩,闫玉洁,谢慧君,贾文林,胡振,张建(1392)

内循环半短程亚硝化工艺运行条件与微生物群落研究 赵志瑞,焦海华,崔丙健,黄迪,曹世超,王云,刘上千,马斌,白志辉(1399)

利用处理含4-氯苯酚模拟废水的剩余污泥培养普通小球藻 王璐,陈秀荣,闫龙,何怡萱,施震东(1406)

进水渗滤液总氮和BOD₅/TN对填埋场反应器反硝化和厌氧氨氧化协同脱氮的影响 杨盈盈,陈奕,李明杰,谢冰(1412)

重庆金佛山土壤中PAHs含量的海拔梯度分布及来源解析 师阳,孙玉川,梁作兵,任坤,袁道先(1417)

湖南攸县典型煤矿和工厂区水稻田土壤镉污染特征及污染途径分析 张敏,王美娥,陈卫平,牛俊杰(1425)

沟渠化对三江平原湿地铁元素沉积过程的影响 苏文辉,于晓菲,王国平,栾金花,邹元春(1431)

施用磷酸盐和沸石对土壤镉形态转化的影响 王秀丽,梁成华,马子惠,韩月(1437)

不同条件下皂苷对污染壤土中Cu、Pb的淋洗修复 邓红侠,杨亚莉,李珍,许岩,李荣华,孟昭福,杨亚提(1445)

陕北某化工企业周围污灌区土壤-作物系统重金属积累特征及评价 齐雁冰,楚万林,蒲洁,刘梦云,常庆瑞(1453)

有机无机缓释复合肥对不同土壤微生物群落结构的影响 王菲,袁婷,谷守宽,王正银(1461)

玉米对铅胁迫的响应及体内铅化学形态研究 程海宽,张彪,景鑫鑫,杨素勤,赵鹏,孙晓雪,周志云(1468)

硼镉交互作用对水稻吸收积累镉和硼的影响 向猛,黄益宗,蔡立群,保琼莉,黄永春,王小玲,乔敏,胡莹,金姝兰,李季,王斐(1474)

丛枝菌根真菌对不同含盐量湿地土壤中芦苇生长的影响 郭江源,郭伟,毕娜,付瑞英,赵文静,赵仁鑫,王立新(1481)

滨海区芦苇和香蒲耐盐碱性及除氮磷效果对比研究 陈友媛,孙萍,陈广琳,王宁宁(1489)

不同温度下的土壤微生物呼吸及其与水溶性有机碳和转化酶的关系 吴静,陈书涛,胡正华,张旭(1497)

工业VOCs经济手段和工程技术减排对比性分析 王宇飞,刘昌新,程杰,郝郑平,王铮(1507)

《环境科学》征订启事(1216) 《环境科学》征稿简则(1248) 信息(1163,1194,1248,1424)

Fe-MCM-41 催化臭氧氧化间甲酚废水

孙文静^{1,2}, 王亚旻¹, 卫皇墨¹, 王森^{1,2}, 李旭宁¹, 李敬美¹, 孙承林^{1*}, 安路阳³

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2. 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100049; 3. 中钢集团鞍山热能研究院有限公司, 炼焦技术国家工程研究中心, 鞍山 114044)

摘要: 首次应用 Fe-MCM-41 催化臭氧氧化间甲酚废水。研究了铁的掺杂质量分数、催化剂质量浓度和底物质量浓度对间甲酚转化率和 TOC 去除率的影响, 并采用 XRD、H₂-TPR、穆斯堡尔谱、BET 对催化剂的结构性质进行表征。结果表明, 铁的掺杂质量分数对 Fe-MCM-41 在催化臭氧氧化间甲酚中的活性具有较大影响, 最佳掺杂质量分数为 4.4%。随着铁掺杂质量分数的提高, 介孔分子筛的结晶度减弱, 介孔结构晶面间距减小, 比表面积、孔容、平均孔径整体上呈下降趋势, Fe 在介孔分子筛表面仅以 γ -Fe₂O₃ 形式存在, 且催化剂具有良好的铁磁性和稳定性。臭氧在反应中既有直接氧化作用也有间接氧化作用, 且二者比近似为 1:1。在模型废水原始 pH 值条件下, 使用 Fe 掺杂质量分数为 4.4% 的催化剂, 当间甲酚初始质量浓度为 500 mg·L⁻¹, 催化剂质量浓度为 0.1 g·L⁻¹ 时, 30 min 内间甲酚转化率为 100%, TOC 去除率为 26.8%。

关键词: Fe-MCM-41; 间甲酚; 臭氧; 催化臭氧氧化; 多相催化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)04-1345-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.04.028

Degradation of *m*-Cresol with Fe-MCM-41 in Catalytic Ozonation

SUN Wen-jing^{1,2}, WANG Ya-min¹, WEI Huang-zhao¹, WANG Sen^{1,2}, LI Xu-ning¹, LI Jing-mei¹, SUN Cheng-lin^{1*}, AN Lu-yang³

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian 116023, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China; 3. National Engineering Research Center of Coking Technology, Sinosteel Anshan Research Institute of Thermo-Energy Co., Ltd., Anshan 114044, China)

Abstract: Fe-MCM-41 was first used for the treatment of *m*-cresol in catalytic ozonation. The effect of the percentage of Fe doping mass, catalyst dosage and the natural concentration of substrate on *m*-cresol conversion and TOC removal were studied. The structural property of Fe-MCM-41 was characterized by X-ray diffraction, temperature-programmed reduction, Mössbauer spectra and BET of catalysts. The results showed that Fe doping mass had a great effect on the catalytic activity of Fe-MCM-41 in catalytic ozonation and the optimal percentage of doping mass was 4.4% (wt). The results showed that with Fe doping mass increase, the degree of crystallinity became weaker, the crystal surface distance reduced, as well as the specific surface area, pore volume and aperture. γ -Fe₂O₃ was the only form staying on the surface of MCM-41, and the catalyst had good ferromagnetism and stability. Ozonation played a role of both direct oxidation and indirect oxidation in the reaction, approximately the same ratio. Under the experimental condition of the natural pH of model wastewater, using 4.4% (wt) Fe-MCM-41 as catalyst, natural concentration of *m*-cresol 500 mg·L⁻¹, catalyst dosage 0.1 g·L⁻¹ and reaction time 30 min, *m*-cresol conversion and TOC removal were 100% and 26.8%, respectively.

Key words: Fe-MCM-41; *m*-cresol; ozone; catalytic ozonation; heterogeneous catalysis

间甲酚是煤化工废水中的主要污染物, 具有强烈的腐蚀性和生物毒性, 被美国 EPA 列入环境优先控制污染物黑名单, 也是我国重点控制的污染物之一, 但是传统废水处理技术无法对其进行有效降解^[1-3]。

高级氧化技术在近 20 年来不断兴起, 其可有效降解各种有机物, 尤其是催化臭氧氧化技术^[4-7]。催化臭氧氧化是一项可高效降解有机物的绿色低碳技术。但是当臭氧单独降解水中有机污染物时, 存在以下缺陷: 与很多有机化合物的反应速率低、氧化不完全、形成有害副产物^[8,9]。而催化臭氧氧化技术可以有效避免上述缺点, 其包括均相催化臭氧氧化和非均相催化臭氧氧化, 但均相催化臭氧氧化由于存在金属

离子催化剂的回收对水体的二次污染等问题, 在水处理应用中受到诸多限制; 非均相催化臭氧氧化包括对有机物的吸附和催化双重作用, 它的主要优势在于提高了对水中有机物的降解速率和矿化程度, 并且容易从废水中分离, 因此被广泛用于饮用水和废水处理领域^[10-12]。催化臭氧氧化在废水处理领域应用的研究很多, 常用的催化臭氧氧化固体催化剂有以下 4 种: 过渡金属氧化物^[13]、金属负载在金属/非金属氧化物^[14]、矿物质^[15]、活性炭^[16]。

收稿日期: 2014-08-12; 修订日期: 2014-11-10

作者简介: 孙文静(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为催化臭氧氧化工业废水, E-mail: sunwenjing14@mails.ucas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: clsun@dicp.ac.cn

MCM-41 具有有序六方孔道结构和较高的比表面积,在 MCM-41 中引入过渡金属可提高其催化活性^[17~21]. 结合反应体系中分子尺寸数据,经计算可知臭氧分子大小为 0.2 nm,间甲酚分子大小为 1.2 nm,从 BET 表征数据可知 Fe-MCM-41 孔径为 3 nm 左右,所以臭氧氧化和催化臭氧氧化反应既可以发生在催化剂孔道内,也可以发生在催化剂表面,因此在反应需要等量活性位点下使用 MCM-41 作为催化剂载体可大大降低载体用量. 过渡金属氧化物由于存在变价通常被选作氧化还原反应催化剂,铁作为催化活性物质在催化臭氧氧化废水中被广泛应用^[10]. 本研究首次应用 Fe-MCM-41 催化臭氧氧化间甲酚废水. 同时通过铁磁性实验表现出良好的磁性,可通过磁性物质实现对催化剂的回收利用,同时由于铁的负载量较低,因此不会对水体造成二次污染.

本研究对于拓宽 Fe-MCM-41 在催化臭氧氧化间甲酚废水中的应用具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

1.1.1 MCM-41 的制备

称取 7.8895 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR, 上海市四赫维化工有限公司) 溶解于 30 mL 去离子水中, 110℃ 下水热处理 6 h 得到 A. 将 2.0248 g CTAB (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 溶解于 20 mL 去离子水中, 40℃ 下加热搅拌得澄清溶解物 B. 而后将 A 逐滴加入 B 中得溶胶 C, 滴加完成后混合搅拌 1 h. 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 调整 C 的 pH 到 10 左右, 混合搅拌 2 h. 将 C 转移至高压反应釜中, 140℃ 下水热晶化 48 h. 冷却至室温后过滤、洗涤, 110℃ 下干燥 12 h. 将得到的样品在 550℃ 空气气氛中焙烧 6 h, 升温速率为 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 最终得到 MCM-41.

1.1.2 Fe-MCM-41 的制备

在将 B (此时的 CTAB 用 15 mL 水溶解) 加入 A 前, 首先将一定量 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司) 溶解于 5 mL 水中再逐滴加入 B, 其他方法同上, 得到铁的质量分数为 $\omega(\%)$ 的 Fe-MCM-41.

1.2 催化剂的表征

X-射线衍射测试采用德国布鲁克 X 射线衍射仪 (Bruker D8 Focus 型), $\text{CuK}\alpha$ 辐射源, 宽角度扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$, 小角度扫描范围 2θ 为 $1^\circ \sim 6^\circ$. 采用 H_2 -TPR 研究催化剂表面氧化物, 在浙江泛泰仪器有限公司 TPR 装置上进行, 取一定量样品在室温下

用 N_2 吹扫, 基线走平后换 $\text{H}_2: \text{N}_2 = 5: 95$ (体积比), $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 吸附至饱和, $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 850°C , 记录 H_2 -TPR 图谱. 采用 Topolpgic 500A 型穆斯堡尔谱仪分析反应前后催化剂中 Fe 物种的价态变化. 催化剂比表面积和孔结构使用 Quantachrome 公司生产的 QUADRASORB SI 型仪器, 在 77K 温度下进行 N_2 吸附. 在吸附测试之前, 载体或催化剂在 300°C 下真空处理 3 h, 最后通过 N_2 吸附等温线和 BET 方程计算得到载体或催化剂比表面积.

1.3 催化剂的评价

催化臭氧氧化反应在 250 mL 的鼓泡塔中进行, 反应装置见图 1, 实验时待臭氧发生器稳定后再开始实验, 给出氧气流量和臭氧质量浓度均为反应装置进口处稳定数据, 以保证每组实验平行. 反应过程中每隔 5 min 取样 4 mL, 共取样 7 次, 每组实验均从反应开始即开始计时, 在反应器顶端采用带 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜的注射器快速取样而后测定每个取样点出水的间甲酚质量浓度和反应结束时的 TOC 质量浓度. 间甲酚质量浓度采用大连依利特分析仪器有限公司 HPLC-P1201 型高效液相色谱进行分析, 所用色谱柱为 C_{18} 色谱柱 ($4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}, 5 \mu\text{m}$), 流动相为甲醇: 水 = 80: 20 (体积比), 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 检测波长为 272 nm; TOC 质量浓度使用岛津 TOC-V_{C_{PH}/C_{PN}} 分析仪进行分析测定.

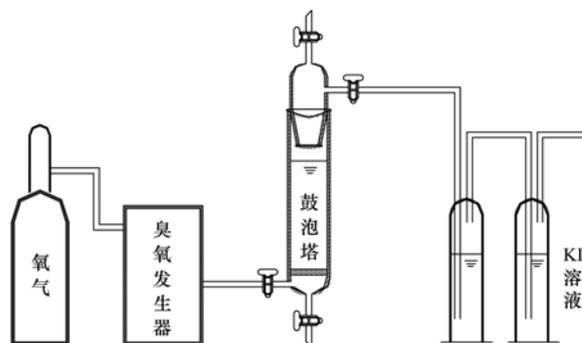


图 1 反应装置示意

Fig. 1 Reaction device

1.4 催化剂稳定性分析

催化臭氧氧化反应后 Fe 的溶出量采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Optima 7300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 进行分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD

图 2 为水热合成法所制 MCM-41 和 Fe-MCM-

41 催化剂的 XRD 图谱. 从中可以看出, 所有催化剂均有明显的 MCM-41 衍射峰, 在 2.2° 左右有一个强衍射峰, 说明该材料的结晶度很高. 在 3.7° 和 4.3° 左右各有一个弱衍射峰, 说明样品具有六方对称性^[22]. 综上所述, 该催化剂为结晶度较高的介孔材料. 随着铁质量分数的增加, 强峰逐渐减弱, 并且次级峰也相应减弱, 在铁的掺杂质量分数为 8.2% 时, 3.7° 和 4.3° 左右的峰基本消失, 这是因为引入了铁使分子筛孔道的长程有序性和结晶度减弱的缘故^[23], 铁的引入, 使得纯硅分子筛 MCM-41 的骨架产生变化, 影响到孔道的六方结构. 此外随着铁质量分数的增加样品衍射峰逐渐向大角度方向偏移, 说明 MCM-41 结构晶面间距离减小.

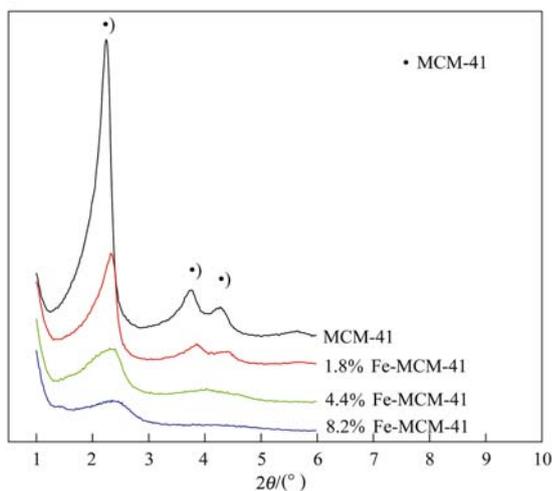


图2 MCM-41 和 Fe-MCM-41 的 XRD 衍射图谱
Fig. 2 XRD patterns of MCM-41 and Fe-MCM-41

2.1.2 H₂-TPR

由图 3 可以看出, MCM-41 介孔分子筛在 $50 \sim 850^\circ\text{C}$ 内没有出现还原峰, 表明 SiO_2 在该温度范围内不会被还原. 随着铁质量分数的增加, 低温区域的还原峰面积逐渐增大, 且铁氧化物的还原峰逐渐向右偏移, 这是由于铁与介孔分子筛 MCM-41 晶相相互作用逐渐增强以及铁质量分数逐渐增大造成的. 两个还原峰是由于铁存在变价, 发生了分步还原: 低温出现的峰为 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 被还原至 FeO

阶段, 而更高温度的还原峰为 FeO 被还原为 Fe 的阶段^[24]. 对催化剂进行铁磁性实验证明: 取定量 8.2% Fe-MCM-41 于样品瓶中, 一侧放置磁铁, 摇匀后静置 12 h, 结果如图 4, 结果表明催化剂具有良好的磁性, 因此可以采用磁铁进行催化剂回收. 但是晶体表面 Fe 的存在价态需进一步用穆斯堡尔谱仪分析反应前后催化剂中铁物种的价态变化, 因为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 都具有铁磁性.

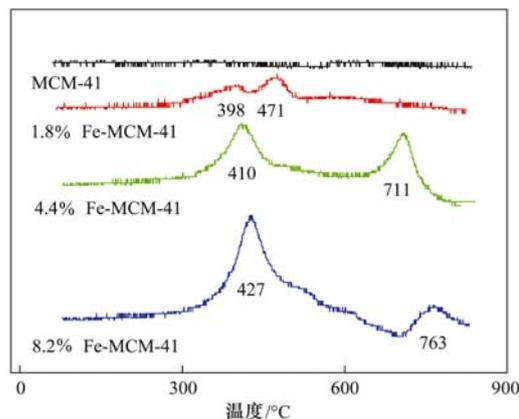


图3 MCM-41 和 Fe-MCM-41 的 H₂-TPR 图谱
Fig. 3 H₂-TPR profiles of MCM-41 and Fe-MCM-41



图4 8.2% Fe-MCM-41 的铁磁性
Fig. 4 Ferromagnetic of 8.2% Fe-MCM-41

2.1.3 穆斯堡尔谱

图 5 为 4.4% Fe-MCM-41 催化剂室温下的穆斯堡尔谱图, 表 1 为 Fe-MCM-41 催化剂的穆斯堡尔参数, 实验结果表明反应前后催化剂中铁的价态并未发生变化, 均为 Fe^{3+} , 结合铁磁性实验, 表明 Fe 在介孔分子筛表面仅以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形式存在, 且反应前后保持不变.

表 1 催化剂的穆斯堡尔参数

Table 1 Mössbauer parameters of catalysts before and after the reaction

| MCM-41 | 组分 | 同质异能位移 $/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ | 四级分裂 $/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ | 线宽 $/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ | Fe 中 Fe(III) 质量分数 /% |
|--------|---------|--|--|--------------------------------------|-------------------------|
| 反应前 | Fe(III) | 0.32 | 1.03 | 0.68 | 100.0 |
| 反应后 | Fe(III) | 0.31 | 0.81 | 0.63 | 100.0 |

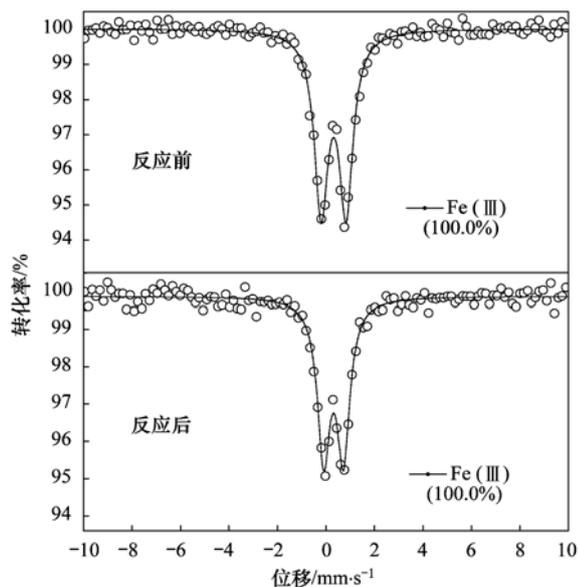


图5 室温下催化剂的穆斯堡尔谱

Fig. 5 Mössbauer spectra of catalysts at room temperature

2.1.4 BET

由表2可以看出,随着铁掺杂质量分数的增加,该介孔分子筛的比表面积、孔容、平均孔径整体上呈下降趋势,Lan等^[25]在Fe-MCM-41催化臭氧氧化*p*-CBA的研究中也发现了这种规律.表明了MCM-41材料比表面积和孔径的可调控性.

表2 MCM-41和Fe-MCM-41的BET

Table 2 BET of MCM-41 and Fe-MCM-41

| 催化剂 | 比表面积 /m ² ·g ⁻¹ | 孔容 /cm ³ ·g ⁻¹ | 平均孔径 /nm |
|----------------|--|---|-------------|
| MCM-41 | 623.32 | 0.73 | 3.32 |
| 1.8% Fe-MCM-41 | 571.99 | 0.70 | 3.32 |
| 4.4% Fe-MCM-41 | 543.24 | 0.72 | 3.03 |
| 8.2% Fe-MCM-41 | 350.55 | 0.49 | 2.77 |

2.2 催化剂评价

2.2.1 铁掺杂质量分数的影响

本研究分析了铁掺杂质量分数对间甲酚转化率和TOC去除率的影响,结果见图6.由图6(a)可以看出随着反应时间延长,间甲酚转化率逐渐升高,其中对间甲酚转化率效果最好的催化剂为1.8% Fe-MCM-41,在反应25 min时,500 mg·L⁻¹的间甲酚可100%转化.

由图6(b)可以看出Fe-MCM-41中铁的掺杂质量分数对TOC去除率影响较大,其中4.4% Fe-MCM-41对TOC去除率最大,达26.8%;8.2% Fe-MCM-41对TOC去除率最小.结合BET表征结果:4.4% Fe-MCM-41催化剂的孔容相比其他铁掺杂质

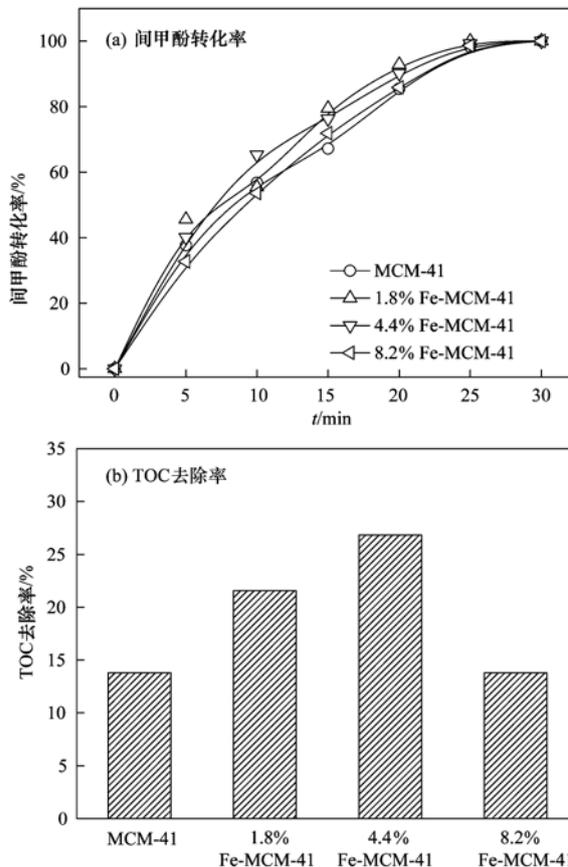


图6 铁的掺杂质量分数对间甲酚转化率和TOC去除率的影响

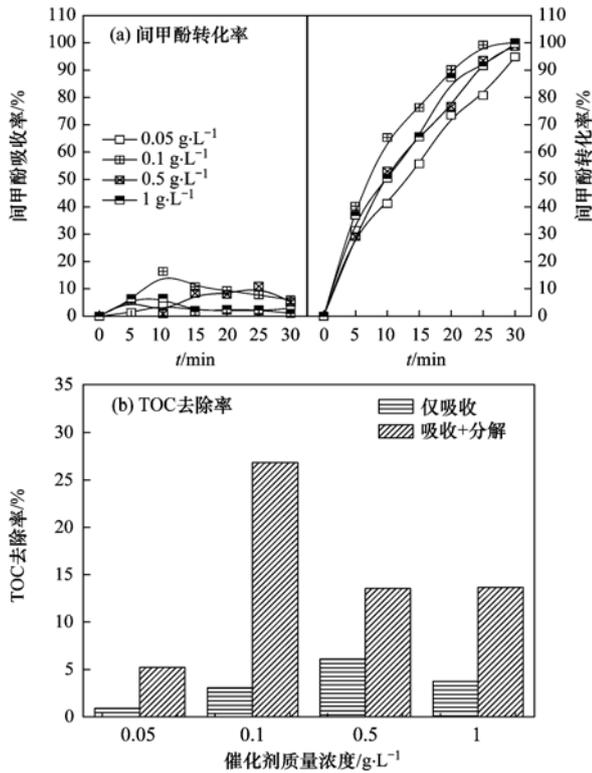
Fig. 6 Effects of Fe doping mass on *m*-cresol conversion and TOC removal

量分数的催化剂大,更有利于臭氧和中间产物的传质并发生反应.

2.2.2 催化剂质量浓度的影响

本研究分析了催化剂质量浓度对间甲酚转化率和TOC去除率的影响,结果见图7.由图7(a)可以看出间甲酚在Fe-MCM-41催化剂上存在先吸附后脱附的过程,30 min时尽管有些催化剂没有达到吸附平衡,但吸附量均为5%左右,相比间甲酚转化率所占比例很小,催化剂最佳投加量为0.1 g·L⁻¹,30 min时即可把500 mg·L⁻¹的间甲酚100%转化.

由图7(b)可以看出催化剂质量浓度对TOC去除率影响较大,催化剂质量浓度过多和过少都不利于TOC的去除,因为催化剂质量浓度过多容易发生团聚从而降低了催化剂的比表面积,与臭氧有效接触面积减小,催化效果下降;催化剂质量浓度过小催化活性位点偏少,也会降低催化效果,由反应结果可知最佳催化剂投加量为0.1 g·L⁻¹.



O_2 流量: $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; O_3 质量浓度: $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 模型废水原始 pH 值: 6; 初始间甲酚质量浓度: $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图 7 催化剂质量浓度对间甲酚转化率和 TOC 去除率的影响

Fig. 7 Effects of catalyst dosage on *m*-cresol conversion and TOC removal

2.2.3 底物质量浓度的影响

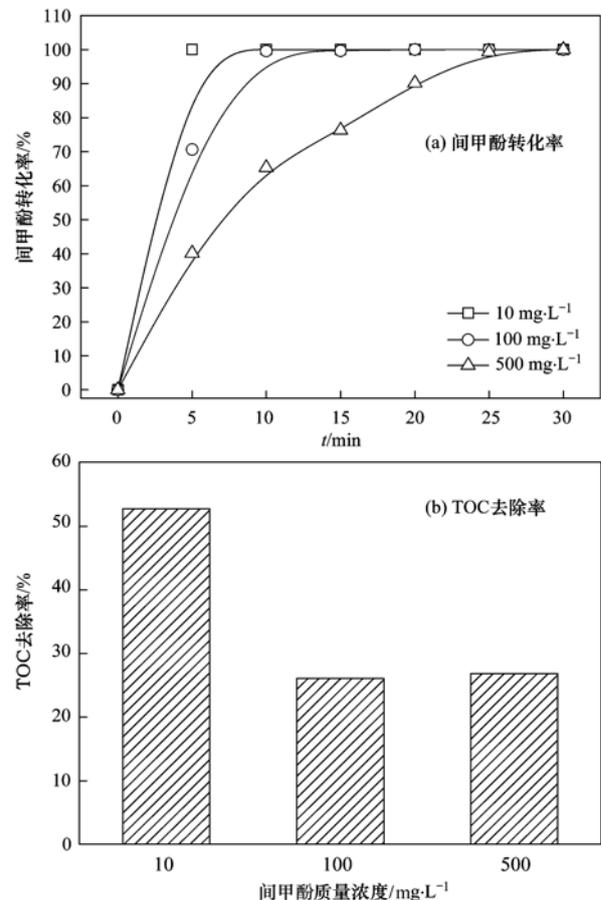
本研究分析了底物质量浓度对间甲酚转化率和 TOC 去除率的影响,结果见图 8。由图 8(a)可以看出,间甲酚初始质量浓度和其转化率呈反相关,当间甲酚初始质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,5 min 即可全部转化;间甲酚初始质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,15 min 可全部转化;间甲酚初始质量浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,30 min 才能全部转化。

由图 8(b)可以看出当初始间甲酚质量浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,30 min 时 TOC 去除率达 53%,当初始间甲酚质量浓度大于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,TOC 去除率为 26% 左右。

2.3 TOC 去除率分析

臭氧在反应中起的作用以 4.4% Fe-MCM-41 为例,由图 6(b)可知载体 + 臭氧的 TOC 去除率为 13.8%,催化剂 + 臭氧的 TOC 去除率为 26.8%,由图 7(b)可知载体对 TOC 的吸附为 3.0%。从而计算出每部分对 TOC 去除的贡献率如图 9。

从图 9 可知,载体吸附作用在 TOC 去除率中贡献最小,TOC 的去除主要是臭氧氧化和催化臭氧氧化



O_2 流量: $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; O_3 质量浓度: $45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 模型废水原始 pH 值: 6; 4.4% Fe-MCM-41 催化剂质量浓度: $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

图 8 间甲酚质量浓度对间甲酚转化率和 TOC 去除率的影响

Fig. 8 Effects of the mass concentration of *m*-cresol on *m*-cresol conversion and TOC removal

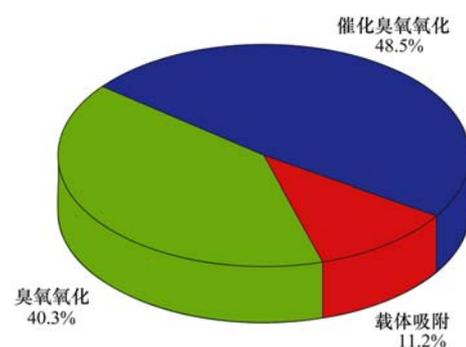


图 9 TOC 去除率分析

Fig. 9 Analysis of TOC removal

化的作用,且二者的贡献率近似为 1:1,说明臭氧在反应中既起到了直接氧化作用也起到了间接氧化作用。从图 6 的间甲酚转化率和 TOC 去除率结果可知,间甲酚转化率 30 min 可达 100%,但 TOC 的去除率整体较低,说明臭氧氧化或是催化臭氧氧化对间甲酚矿化作用较低。

2.4 催化剂稳定性

使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)分析 4.4% Fe-MCM-41 在 2.2.1 节反应条件下 Fe 的溶出量为 $0.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂投加量为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算得出铁的溶出率为 1.36%, 催化剂溶出量较少, 另外反应前后催化剂中铁的价态并未发生变化, 说明该催化剂具有良好的稳定性。

2.5 反应机制

结合 2.1.3 节和 2.3 节分析结果可知 Fe-MCM-41 在该反应中确实起到了催化臭氧氧化作用, 反应机制如下(图 10): 首先 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 吸附间甲酚(A)生成 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{A}$, 而后 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{A}$ 内部发生电子转移生成活性物质 $\text{FeO}\cdot\text{A}$ 。 $\text{FeO}\cdot\text{A}$ 不稳定解吸为 $\text{A}\cdot$ 和 FeOOH , FeOOH 在酸性环境下催化 O_3 产生 $\cdot\text{OH}$, 同时自身被氧化为初始构型, 实现催化作用。 整个催化过程产生的 $\cdot\text{OH}$ 及 O_3 本身实现对间甲酚的有效降解。

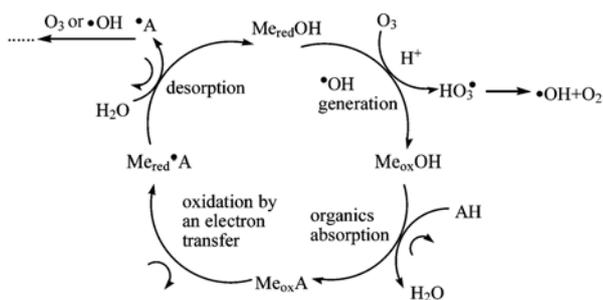


图 10 金属氧化物催化臭氧氧化有机物可能的反应机制^[10]

Fig. 10 Scheme illustrating the possible mechanism for ozonation process in the presence of Me-support (metal oxide) catalyst

3 结论

(1) 铁的掺杂质量分数对 Fe-MCM-41 在催化臭氧氧化中的活性具有较大影响, 最佳掺杂质量分数为 4.4%。

(2) 反应前后催化剂中 Fe 的价态并未发生变化, 均为 Fe^{3+} , 催化臭氧氧化反应后催化剂中 Fe 的溶出率为 1.36%, 说明催化剂具有良好的稳定性。结合铁磁性实验, 表明该催化剂的活性组分为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

(3) 臭氧在反应中既有直接氧化作用也有间接氧化作用, 且二者比近似为 1:1。

(4) 在模型废水原始 pH 值下, 当间甲酚起始质量浓度为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 催化剂质量浓度为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 30 min 内间甲酚转化率为 100%, TOC 去除率为 26.8%。

参考文献:

- [1] 付柳, 任源, 韦朝海. 间甲酚高效降解菌的筛选及其降解特性[J]. 化工进展, 2008, **27**(7): 1032-1037.
- [2] Jiang Y, Cai X, Wu D, *et al.* Biodegradation of phenol and *m*-cresol by mutated *Candida tropicalis* [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, **22**(4): 621-626.
- [3] Jiang Y, Wen J P, Bai J, *et al.* Phenol biodegradation by the yeast *Candida tropicalis* in the presence of *m*-cresol [J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, **29**(3): 227-234.
- [4] Lv A H, Hu C, Nie Y L, *et al.* Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, **100**(1-2): 62-67.
- [5] Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, **99**(1-2): 27-42.
- [6] Beltrán F J, Aguinaco A, García-Araya J F. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water [J]. Water Research, 2009, **43**(5): 1359-1369.
- [7] Crittenden J C, Hu S M, Hand D W, *et al.* A kinetic model for $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process in a completely mixed batch reactor [J]. Water Research, 1999, **33**(10): 2315-2328.
- [8] von Gunten U. Ozonation of drinking water: part I. oxidation kinetics and product formation [J]. Water Research, 2003, **37**(7): 1443-1467.
- [9] von Gunten U. Ozonation of drinking water: part II. disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine [J]. Water Research, 2003, **37**(7): 1469-1487.
- [10] Legube B, Leitner N K V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. Catalysis Today, 1999, **53**(1): 61-72.
- [11] Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, **46**(4): 639-669.
- [12] Li H N, Xu B B, Qi F, *et al.* Degradation of bezafibrate in wastewater by catalytic ozonation with cobalt doped red mud: efficiency, intermediates and toxicity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, **152-153**: 342-351.
- [13] Moussavi G, Khosravi R, Omran N R. Development of an efficient catalyst from magnetite ore: characterization and catalytic potential in the ozonation of water toxic contaminants [J]. Applied Catalysis A: General, 2012, **445-446**: 42-49.
- [14] Sui M H, Liu J, Sheng L. Mesoporous material supported manganese oxides ($\text{MnO}_x/\text{MCM}-41$) catalytic ozonation of nitrobenzene in water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, **106**(1-2): 195-203.
- [15] Wu J J, Chen S H, Muruganandham M. Catalytic ozonation of oxalic acid using carbon-free rice husk ash catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, **47**(9): 2919-2925.
- [16] Álvarez P M, Pocostales J P, Beltrán F J. Granular activated

- carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(2-3): 776-783.
- [17] Lensveld D J, Mesu J G, van Dillen A J, *et al.* Synthesis and characterisation of MCM-41 supported nickel oxide catalysts[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, **44-45**: 401-407.
- [18] Hsien M, Sheu H T, Lee T, *et al.* Fe-substituted molecular sieves as catalysts in liquid phase pinacol rearrangement [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, **181**(1-2): 189-200.
- [19] Beltrán F J, Rivas F J, Montero-de-Espinosa R. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 2. heterogeneous catalytic ozonation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, **42**(14): 3218-3224.
- [20] Popova M, Szegedi Á, Cherkezova-Zheleva Z, *et al.* Toluene oxidation on titanium-and iron-modified MCM-41 materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(1): 226-232.
- [21] Li M S, Hui K N, Hui K S, *et al.* Influence of modification method and transition metal type on the physicochemical properties of MCM-41 catalysts and their performances in the catalytic ozonation of toluene [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **107**(3-4): 245-252.
- [22] Wang Y, Zhang Q H, Shishido T, *et al.* Characterizations of iron-containing MCM-41 and its catalytic properties in epoxidation of styrene with hydrogen peroxide [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **209**(1): 186-196.
- [23] Long R, Yang R T. Pt/MCM-41 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with hydrocarbons in the presence of excess oxygen[J]. *Catalysis Letters*, 1998, **52**(1-2): 91-96.
- [24] Zieliński J, Zglinicka I, Znak L, *et al.* Reduction of Fe₂O₃ with hydrogen[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **381**(1-2): 191-196.
- [25] Lan B Y, Huang R H, Li L S, *et al.* Catalytic ozonation of *p*-chlorobenzoic acid in aqueous solution using Fe-MCM-41 as catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **219**: 346-354.

CONTENTS

| | | |
|--|--|--------|
| Comparative Analysis and Inspiration of Air Quality Index Between China and America | GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, LI Wen-tao, <i>et al.</i> | (1141) |
| Regional Source Apportionment of PM _{2.5} in Beijing in January 2013 | LI Xuan, NIE Teng, QI Jun, <i>et al.</i> | (1148) |
| Formation Mechanism of a Serious Pollution Event in January 2013 in Beijing | CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> | (1154) |
| Soluble of Metals within TSP in Shanghai | CHANG Yan, FENG Chong, QU Jian-guo, <i>et al.</i> | (1164) |
| Analysis of Component Spectral Characteristics of PM ₁₀ -Bound PAHs and the Influence of Weather Conditions During Spring in Xiamen | ZHANG Jian, FAN Shu-xian, SUN Yu, <i>et al.</i> | (1173) |
| Tracing Sources of Sulfate Aerosol in Nanjing Northern Suburb Using Sulfur and Oxygen Isotopes | WEI Ying, GUO Zhao-bing, GE Xin, <i>et al.</i> | (1182) |
| Analysis of an Air Pollution Process Using LiDAR in Nanjing, Spring of 2014 | BAO Qing, HE Jun-liang, ZHA Yong, <i>et al.</i> | (1187) |
| Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM _{2.5-10} in Mountain Background Region of East China in Spring | SU Bin-bin, ZHANG Zhi-sheng, TAO Jun, <i>et al.</i> | (1195) |
| Emission of Particulate Matter, Organic and Elemental Carbon from Burning of Fallen Leaves | YANG Wei-zong, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> | (1202) |
| Emission Inventory of Crop Residues Field Burning and Its Temporal and Spatial Distribution in Sichuan Province | HE Min, WANG Xing-rui, HAN Li, <i>et al.</i> | (1208) |
| Marine Emission Inventory and Its Temporal and Spatial Characteristics in the City of Shenzhen | YANG Jing, YIN Pei-ling, YE Si-qi, <i>et al.</i> | (1217) |
| Characteristic of Ultrafine Particles Transferring Through Building Envelopes | SUN Zai, CHEN Qiu-fang, CAI Zhi-liang, <i>et al.</i> | (1227) |
| Airborne Fungal Aerosol Concentration and Distribution Characteristics in Air-Conditioned Wards | ZHANG Hua-ling, FENG He-hua, FANG Zi-liang, <i>et al.</i> | (1234) |
| Effect of Below-cloud Secondary Evaporation in Precipitations over the Loess Plateau Based on the Stable Isotopes of Hydrogen and Oxygen | JIN Xiao-gang, ZHANG Ming-jun, WANG Sheng-jie, <i>et al.</i> | (1241) |
| Effect of the Runoff-sediment Control of the Xiaolangdi Reservoir on DOC Transport | ZHANG Yong-ling, WANG Ming-shi, DONG Yu-long | (1249) |
| Effects of Long-term Implementation of the Flow-Sediment Regulation Scheme on Grain and Clay Compositions of Inshore Sediments in the Yellow River Estuary | WANG Miao-miao, SUN Zhi-gao, LU Xiao-ning, <i>et al.</i> | (1256) |
| Influences of Biological Processes on Geochemical Characteristics: An Example of a Mountain Karst Pool in Spring Season | YU Zheng-liang, YANG Ping-heng, ZHAO Rui-yi, <i>et al.</i> | (1263) |
| Variation Characteristics and Sources of Heavy Metals in an Urban Karst Groundwater System during Rainfall Event | REN Kun, YANG Ping-heng, JIANG Ze-li, <i>et al.</i> | (1270) |
| Risk Assessment of Trihalomethane Production Using the Beijiang River and the Pearl River, Guangzhou as Drinking Water Sources | ZHONG Hui-zhou, WEI Chao-hai | (1277) |
| Spatial Variability Characteristics of Water Quality and Its Driving Forces in Honghu Lake During High Water-level Period | LI Kun, WANG Ling, LI Zhao-hua, <i>et al.</i> | (1285) |
| Nutrient Exchange Between Meixi River and Yangtze River Due to the Typical Interaction Process of the Three Gorges Reservoir and Its Tributary | CAO Man, FU Jia-nan, ZHOU Zi-ran, <i>et al.</i> | (1293) |
| Effects of Nutrient Inputs on Changes of Phosphorus Forms and Phytoplankton Growth in Taihu Lake | WANG Rui-zhe, WANG Pei-fang, REN Ling-xiao, <i>et al.</i> | (1301) |
| Community Dynamics of Phytoplankton and Related Affecting Factors in a Eutrophicated Small Pond | YANG Wen, ZHU Jin-yong, ZHANG Ke-xin, <i>et al.</i> | (1309) |
| Yearly Changes of Phytoplankton Community in the Ecology-monitoring Area of Changli, Hebei in Summer | LIANG Xiao-lin, YANG Yang, WANG Yu-liang, <i>et al.</i> | (1317) |
| Improvement of River Water Quality by Aeration: WASP Model Study | ZHU Wen-bo, WANG Hong-xiu, LIU Cui, <i>et al.</i> | (1326) |
| Radiolytic Decomposition of Ciprofloxacin Hydrochloride in Aqueous Solution Using γ Irradiation | ZHU Sheng-nan, GUO Zhao-bing, ZHAO Yong-fu, <i>et al.</i> | (1332) |
| Removal of Antimony in Wastewater by Electrochemical Hydride Generation and the Recovery of Antimony | CHEN Jing-jing, ZHANG Guo-ping, LI Hai-xia, <i>et al.</i> | (1338) |
| Degradation of <i>m</i> -Cresol with Fe-MCM-41 in Catalytic Ozonation | SUN Wen-jing, WANG Ya-min, WEI Huang-zhao, <i>et al.</i> | (1345) |
| Bioanode and Inversion of Bioanode to Biocathode for the Degradation of Antibiotic Chloramphenicol | KONG De-yong, LIANG Bin, YUN Hui, <i>et al.</i> | (1352) |
| Photolysis of Gaseous HNO ₃ on the α -Fe ₂ O ₃ Films Under 308 nm UV Light | LU Jun, SUN Yun-dong, XIE Jing-jing, <i>et al.</i> | (1359) |
| Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol Based on L-Histidine-Erythrosine Composite Film Modified Glassy Carbon Electrode | HE Jia-hong, XU Qiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i> | (1365) |
| Preparation and Characterization of Quinone Functional Polymer Biocarrier (PET-AQS) for Bionitrification Catalysis | XU Qing, HOU Zheng-hao, TIAN Xiu-lei, <i>et al.</i> | (1374) |
| Kinetic Characteristics of Degradation of Geosmin and 2-Methylisoborneol by <i>Bacillus subtilis</i> | MA Nian-nian, LUO Guo-zhi, TAN Hong-xin, <i>et al.</i> | (1379) |
| Screening of a Highly Efficient Quinoline-degrading Strain and Its Enhanced Biotreatment on Coking Waste Water | LI Jing, LI Wen-ying | (1385) |
| Effect of Ferric Iron on Nitrogen Immigration and Transformation and Nitrous Oxide Emission During Simultaneous Nitrification Denitrification Process | LI Hao, YAN Yu-jie, XIE Hui-jun, <i>et al.</i> | (1392) |
| Running Condition and Bacterial Community Associated with the Partial Nitritation System | ZHAO Zhi-rui, JIAO Hai-hua, CUI Bing-jian, <i>et al.</i> | (1399) |
| Using Excess Activated Sludge Treated 4-Chlorophenol Contained Waste Water to Cultivate <i>Chlorella vulgaris</i> | WANG Lu, CHEN Xiu-rong, YAN Long, <i>et al.</i> | (1406) |
| Effects of Total Nitrogen and BOD ₅ /TN on Anaerobic Ammonium Oxidation-Denitrification Synergistic Interaction of Mature Landfill Leachate in Aged Refuse Bioreactor | YANG Ying-ying, CHEN Yi, LI Ming-jie, <i>et al.</i> | (1412) |
| Altitudinal Gradient Distribution and Source Analysis of PAHs Content of Topsoil in Jinfo Mountain, Chongqing | SHI Yang, SUN Yu-chuan, LIANG Zuo-bing, <i>et al.</i> | (1417) |
| Characteristics and Inputs of Cd Contamination in Paddy Soils in Typical Mining and Industrial Areas in Youxian County, Hunan Province | ZHANG Min, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> | (1425) |
| Effects of Canalization on the Iron Deposition in Sanjiang Plain | SU Wen-hui, YU Xiao-fei, WANG Guo-ping, <i>et al.</i> | (1431) |
| Effects of Phosphate and Zeolite on the Transformation of Cd Speciation in Soil | WANG Xiu-li, LIANG Cheng-hua, MA Zi-hui, <i>et al.</i> | (1437) |
| Leaching Remediation of Copper and Lead Contaminated Lou Soil by Saponin Under Different Conditions | DENG Hong-xia, YANG Ya-li, LI Zhen, <i>et al.</i> | (1445) |
| Accumulation Characteristics and Evaluation of Heavy Metals in Soil-Crop System Affected by Wastewater Irrigation Around a Chemical Factory in Shenmu County | QI Yan-bing, CHU Wan-lin, PU Jie, <i>et al.</i> | (1453) |
| Effects of Organic and Inorganic Slow-Release Compound Fertilizer on Different Soils Microbial Community Structure | WANG Fei, YUAN Ting, GU Shou-kuan, <i>et al.</i> | (1461) |
| Response of Maize to Lead Stress and Relevant Chemical Forms of Lead | CHENG Hai-kuan, ZHANG Biao, JING Xin-xin, <i>et al.</i> | (1468) |
| Effect of Boron-antimony Interaction on the Uptake and Accumulation of Antimony and Boron by Rice Seedling | XIANG Meng, HUANG Yi-zong, CAI Li-qun, <i>et al.</i> | (1474) |
| Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth of Reeds in Wetland Soils with Different Salt Content | GUO Jiang-yuan, GUO Wei, BI Na, <i>et al.</i> | (1481) |
| A Contrastive Study on Salt-alkaline Resistance and Removal Efficiency of Nitrogen and Phosphorus by <i>Phragmites australis</i> and <i>Typha angustifolia</i> in Coastal Estuary Area | CHEN You-yuan, SUN Ping, CHEN Guang-lin, <i>et al.</i> | (1489) |
| Soil Microbial Respiration Under Different Soil Temperature Conditions and Its Relationship to Soil Dissolved Organic Carbon and Invertase | WU Jing, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> | (1497) |
| Comparison Analysis of Economic and Engineering Control of Industrial VOCs | WANG Yu-fei, LIU Chang-xin, CHENG Jie, <i>et al.</i> | (1507) |

《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)

2015年4月15日 第36卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 4 Apr. 15, 2015

| | | | | |
|---------|--|------------------|----|---|
| 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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行