

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第5期

Vol.37 No.5

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2015年12月北京市空气重污染过程分析及污染源排放变化	薛亦峰,周震,聂滕,潘涛,齐璐,聂磊,王占山,李云婷,李雪峰,田贺忠(1593)
北京 APEC 期间大气颗粒物中类腐殖酸的污染特征及来源	周雪明,仝雪娇,项萍,谭吉华,段菁春,何晓明,贺克斌,马永亮(1602)
利用 SPAMS 分析北京市硫酸盐、硝酸盐和铵盐季节变化特征及潜在源区分布	刘浪,张文杰,杜世勇,侯鲁健,韩斌,杨文,陈敏东,白志鹏(1609)
兰州城区大气 PM _{2.5} 污染特征及来源解析	王新,聂燕,陈红,王博,黄韬,夏敦胜(1619)
成都市西南郊区春季大气 PM _{2.5} 的污染水平及来源解析	林瑜,叶芝祥,杨怀金,张菊,殷蔚雯,李晓芬(1629)
中亚热带背景区重庆四面山大气气态总汞含量变化特征	刘伟明,马明,王定勇,孙涛,魏世强(1639)
固定源排放污染物健康风险评价方法的建立	陈强,吴焕波(1646)
北京市典型燃烧源颗粒物排放水平与特征测试	胡月琪,郭晓东,王琛,梁云平,马召辉(1653)
南京公园降尘中重金属污染水平及风险评价	王呈,钱新,李慧明,孙一轩,王金花(1662)
CoCuMnO ₂ 光催化氧化多组分 VOCs 特性及其动力学	孟海龙,卜龙利,刘嘉栋,高波,冯奇奇,谭娜,谢帅(1670)
大辽河感潮河段及近岸河口氮、磷的分布及潜在性富营养化	张雷,曹伟,马迎群,韩超南,秦延文,赵艳民,刘志超,杨晨晨(1677)
典型温冰川区湖泊的稳定同位素空间分布特征	史晓宜,蒲焘,何元庆,陆浩,牛贺文,夏敦胜(1685)
利用δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ 和 δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻ 示踪北京城区河流硝酸盐来源	赵庆良,马慧雅,任玉芬,王效科,彭剑锋,贺成武,武俊良,刘梦贞,闫苗苗(1692)
柳江盆地浅层地下水硝酸盐分布特征及影响因素分析	王贺,谷洪彪,迟宝明,李海君,姜海宁(1699)
三峡库区小流域不同土地利用类型对氮素流失影响	陈成龙,高明,倪九派,谢德体,邓华(1707)
亚热带农区生态沟渠对农业径流中氮素迁移拦截效应研究	王迪,李红芳,刘锋,王毅,钟元春,何洋,肖润林,吴金水(1717)
平原河网典型污染物生物降解系数的研究	冯帅,李叙勇,邓建才(1724)
沉水植物对沉积物微生物群落结构影响:以洪泽湖湿地为例	张丁予,章婷曦,董丹萍,李德芳,王国祥(1734)
苏南水库硅藻群落结构特征及其控制因素	任杰,周涛,朱广伟,金颖薇,崔扬,许海,朱梦圆,夏明芳,陈伟民(1742)
河北衡水湖湿地汞污染现状及生态风险评价	王乃姗,张曼胤,崔丽娟,马牧源,颜亮,穆泳林,秦鹏(1754)
顺德水道土壤及沉积物中重金属分布及潜在生态风险评价	蔡怡敏,陈卫平,彭驰,王铁宇,肖荣波(1763)
台州电子垃圾拆解区水和沉积物中多溴联苯醚污染特征与生态风险	陈香平,彭宝琦,吕素平,陈强,张勇,黄长江,董巧香(1771)
乌江中上游段河水主要离子化学特征及控制因素	黄奇波,覃小群,刘朋雨,蓝芳宁,张连凯,苏春田(1779)
岩溶流域地下水 TOC 输出及影响因素分析:以重庆丰都雪玉洞地下河流域为例	王巧莲,蒋勇军,陈宇(1788)
广东英德宝晶宫洞穴滴水元素季节变化与影响因素	黄嘉仪,陈琳,陈琼,刘淑华,杨亮,童晓宁,贺海波,米小建,邓肖敏,彭小桃,李汉杰,杨琰,周厚云(1798)
基于 PCR-DGGE 和拟杆菌(<i>Bacteroides</i>) 16S rRNA 的岩溶地下水粪便污染源示踪研究:以重庆南山老龙洞地下河系统为例	张弘,蒋勇军,张远瞩,段逸凡,吕现福,贺秋芳(1805)
典型岩溶区地下河中溶解态脂类生物标志物来源解析及其变化特征	梁作兵,孙玉川,李建鸿,王尊波,谢正兰,张媚,廖昱,江泽利(1814)
钴活化过一硫酸盐氧化过程中卤代副产物的生成	刘阔,金浩,董为,季跃飞,陆隽鹤(1823)
天冬氨酸在氯化过程中生成消毒副产物二氯乙腈的研究	丁春生,李乃军,张涛,章梦青(1831)
臭氧氧化饮用水过程中可同化有机碳生成的影响因素	董秉直,张佳丽,何畅(1837)
污水管网典型混流制区域水量水质波动特征解析	程珣,张明凯,刘艳臣,施汉昌(1845)
HDTMA 改性沸石的制备及吸附废水中对硝基苯酚的性能和动力学	郭俊元,王彬(1852)
放射性废水处理中吸附铀的优势藻种筛选	李鑫,胡洪营,余骏一,赵文玉(1858)
微米 Fe ₃ O ₄ 磁粉调理-压力电场污泥脱水工艺过程研究	钱旭,王毅力,赵丽(1864)
间歇曝气 SBR 处理养猪沼液的短程脱氮性能	宋小燕,刘锐,税勇,川岸朋树,占新民,陈吕军(1873)
不同灌溉方式对华北平原冬小麦田土壤 CO ₂ 和 N ₂ O 排放通量的影响	郭树芳,齐玉春,尹飞虎,彭琴,董云社,贺云龙,闫钟清(1880)
卫河新乡市区段春季溶解 CH ₄ 与 N ₂ O 浓度特征	侯翠翠,张芳,李英臣,王奇博,刘赛(1891)
模拟氮沉降对内蒙古克什克腾草原 N ₂ O 排放的影响	杨涵越,张婷,黄永梅,段雷(1900)
土壤呼吸与土壤有机碳对不同秸秆还田的响应及其机制	曹湛波,王磊,李凡,付小花,乐毅全,吴纪华,陆兵,徐殿胜(1908)
黑土丘陵区小流域土壤有机质空间变异及分布格局	高凤杰,马泉来,韩文文,单培明,周军,张少良,张志民,王宏燕(1915)
耕作方式对紫色水稻土团聚体中有机质及重金属的分布特征影响	史琼彬,赵秀兰,常同举,卢吉文(1923)
北京东南郊典型地层重金属分布特征与潜在生态风险	赵倩,马琳,刘翼飞,何江涛,李广贺(1931)
准东煤田露天矿区土壤重金属污染现状评价及来源分析	刘巍,杨建军,汪君,王果,曹月娥(1938)
纳米 TiO ₂ 对土壤重金属释放及形态变化的影响	张金洋,王定勇,梁丽,李楚娟,张成,周雄,刘娟(1946)
纳米零价铁铜双金属对铬污染土壤中 Cr(VI) 的还原动力学	马少云,祝方,商执峰(1953)
低分子有机酸对硫杆菌活性的抑制作用及对土壤重金属脱除的影响	宋永伟,王鹤茹,曹艳晓,李飞,崔春红,周立祥(1960)
粒径和包裹物对纳米银在海洋微藻中的毒性影响	黄俊,衣俊,强丽媛,程金平(1968)
萱草修复石油烃污染土壤的根际机制和根系代谢组学分析	王亚男,程立娟,周启星(1978)
高温堆肥过程对猪粪来源抗生素抗性基因的影响	郑宁国,黄南,王卫卫,喻曼,陈晓旻,姚燕来,王卫平,洪春来(1986)
磺胺抗性消长与堆肥进程交互特征	林辉,汪建妹,孙万春,符建荣,陈红金,马军伟(1993)
《环境科学》征订启事(1830) 《环境科学》征稿简则(1977) 信息(1698,1851,1992)	

CoCuMnO_x 光催化氧化多组分 VOCs 特性及其动力学

孟海龙, 卜龙利*, 刘嘉栋, 高波, 冯奇奇, 谭娜, 谢帅

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 实验采用共沉淀法制备太阳能吸收涂料 CoCuMnO_x, 探究可见光下甲苯、乙酸乙酯和丙酮混合 3 组分 VOCs 的光催化氧化性能, 并从动力学角度分析各自的反应速率变化。结果表明, 单组分 VOCs 初始浓度 400 mg·m⁻³、光照距离 120 mm, 350 cm² 镜面载体负载 1 g CoCuMnO_x 下用 100 W 卤钨灯照射 6 h 后, 甲苯转化率为 57%、乙酸乙酯为 62%、丙酮为 58%; 由于 3 组分 VOCs 之间相互竞争, 甲苯、乙酸乙酯和丙酮的转化率较单组分下降了 5%~26%。单组分与 3 组分 VOCs 的光催化均符合假一级反应动力学, 单组分甲苯、乙酸乙酯和丙酮的反应速率分别为 0.002、0.002 8 和 0.002 33 min⁻¹; 混合 3 组分中其反应速率为单组分的 0.49~0.88 倍。

关键词: CoCuMnO_x; 光催化氧化; VOCs; 反应动力学; 表征

中图分类号: X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2016)05-1670-07 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.2016.05.010

CoCuMnO_x Photocatalyzed Oxidation of Multi-component VOCs and Kinetic Analysis

MENG Hai-long, BO Long-li*, LIU Jia-dong, GAO Bo, FENG Qi-qi, TAN Na, XIE Shuai

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Solar energy absorption coating CoCuMnO_x was prepared by co-precipitation method and applied to photodegrade multi-component VOCs including toluene, ethyl acetate and acetone under visible light irradiation. The photocatalytic oxidation performance of toluene, ethyl acetate and acetone was analyzed and reaction kinetics of VOCs were investigated synchronously. The research indicated that removal rates of single-component toluene, ethyl acetate and acetone were 57%, 62% and 58% respectively under conditions of 400 mg·m⁻³ initial concentration, 120 mm illumination distance, 1 g/350 cm² dosage of CoCuMnO_x and 6 h of irradiation time by 100 W tungsten halogen lamp. Due to the competition among different VOCs, removal efficiencies in three-component mixture were reduced by 5%-26% as compared with single VOC. Degradation processes of single-component VOC and three-component VOCs both fitted pseudo first order reaction kinetics, and kinetic constants of toluene, ethyl acetate and acetone were 0.002, 0.002 8 and 0.002 33 min⁻¹ respectively under single-component condition. Reaction rates of VOCs in three-component mixture were 0.49-0.88 times of single components.

Key words: CoCuMnO_x; photocatalytic oxidation; VOCs; reaction kinetics; characterization

挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 作为 PM_{2.5} 的重要前驱物, 是造成灰霾天气的主要元凶之一^[1,2]。同时 VOCs 中的苯系物和多环芳烃类物质具有刺激性、毒性和致癌性, 长期接触可使人出现头痛、恶心以及中毒等症状^[3]。因此, VOCs 废气的净化和处理越来越受到人们的关注。

在众多的 VOCs 处理技术中, 光催化氧化技术因能耗低、反应条件温和以及人工光源易得等优势而被认为是最具前景的技术之一^[4~6]。由于传统光催化材料 TiO₂ 禁带宽度为 3.2 eV, 仅能吸收太阳光中的紫外光, 且其高的光生载流子复合速率导致其光量子效率低, 其可见光下的催化氧化活性不高。由过渡金属复合而成的尖晶石型太阳能吸收涂料具有良好的太阳能吸收性能^[7~9], 可以有效地将太阳能转化为热能。马涛^[10]研制的 CoCuMnO_x 涂料对太阳能的吸收率为 0.9, 而发射率仅为 0.05。这种过

渡金属复合氧化物不仅可以采用便捷的方法和廉价的原材料大规模制备, 而且其金属阳离子的 *d* 电子层容易失去或得到电子, 因此具有良好的氧化还原性能^[11], 从而有利于 VOCs 的氧化降解。然而, 目前研究太阳能涂料光催化氧化 VOCs 的报道还不多见, 本文研究可见光照射下太阳能吸收涂料光催化氧化 VOCs 性能, 以期借助其良好的太阳能吸收性能来提高其对 VOCs 的光催化氧化活性, 从而保证空气中的 VOCs 能被有效地降解与去除。

目前, 针对单一组分 VOCs 的催化氧化研究较多, 并取得显著的降解效果^[12~14]。有报道表明, 单组分 VOCs 与多组分 VOCs 的催化氧化规律并不完

收稿日期: 2015-11-10; 修订日期: 2015-12-14

作者简介: 孟海龙 (1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为挥发性有机物化学控制技术, E-mail: 406790337@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: bolongli@xauat.edu.cn

全相同^[15],通过已知的单组分 VOCs 催化氧化规律来预测多组分 VOCs 的催化氧化规律较为困难^[16,17]. 只有对多组分 VOCs 的催化氧化规律进行系统研究,才有可能更加有效地指导实际工业生产中 VOCs 污染的治理. 因此,本研究采用共沉淀法制备太阳能吸收涂料 CoCuMnO_x ,以气态甲苯、乙酸乙酯和丙酮作为目标污染物,利用卤钨灯(300 ~ 2 500 nm)来模拟太阳光,分析 CoCuMnO_x 在可见光照射下对 3 组分 VOCs 的光催化氧化性能,并从动力学角度分析其反应速率变化.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:六水合氯化钴、氢氧化钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);50%硝酸锰溶液(分析纯,天津市福晨化学试剂厂);三水合硝酸铜(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司).

仪器:100 W 卤钨灯(R7S 型,飞利浦公司);电子天平(FA/JA 型,上海民桥精密科学仪器有限公司);马弗炉(SX-4-10 型,北京科伟永兴仪器有限公司);气相色谱仪(Agilent 6890N 型,美国安捷伦科技公司).

1.2 CoCuMnO_x 制备与表征

实验采用共沉淀法制备太阳能吸收涂料 CoCuMnO_x . 首先以 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料配成 $n(\text{Cu}):n(\text{Mn}):n(\text{Co}) = 3:3:1$ 的 250 mL 混合盐溶液,其次配制与混合盐溶液中阴离子摩尔数相等的 250 mL 氢氧化钠溶液作为共沉淀剂,然后将它们共同滴加到 1 000 mL 的圆底烧瓶中,控制两种溶液的滴加速度并保持烧瓶中溶液 $\text{pH} = 10$ 左右,混合溶液老化 3 h 后离心分离,将得到的沉淀物干燥研磨,最后马弗炉中 600℃ 焙烧 60 min 得到 CoCuMnO_x 黑色粉末,自然冷却至室温后过 320 目筛备用.

催化剂的比表面积采用北京金埃谱公司的 V-sorb2800P 型物理吸附仪予以测定;元素含量采用德国斯派克 SPECTRO MIDEX 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定;可见光吸收性能(UV-Vis DRS)采用日本 Hitachi U4100 型紫外-可见分光光度计测定.

1.3 实验方法

CoCuMnO_x 光催化氧化 VOCs 的间歇实验在自制的 9 L 硅酸盐玻璃光催化反应器中进行,实验装置示意图见图 1. 首先称取适量 CoCuMnO_x 粉末溶

于一定量的无水乙醇中形成悬浊液,将其均匀涂覆于不同规格(100、225 和 350 cm^2)的圆形镜面载体上,60℃ 烘箱中干燥 40 min 后将其置于反应器内并检查装置的密封性,反应器内卤钨灯距催化剂 120 mm,底部安装的风扇用于 VOCs 液体的挥发与扩散,距催化剂载体 45 mm. 首先用微量进样针抽取一定量的液体 VOCs 从进样口处注入反应器内,暗室状态下挥发 50 min. 实验前测定反应器内 VOCs 浓度即为初始浓度,然后开启卤钨灯光源,开始 VOCs 光催化氧化实验,不同实验时间内取样分析 VOCs 浓度的变化,以考察 CoCuMnO_x 的光催化活性.

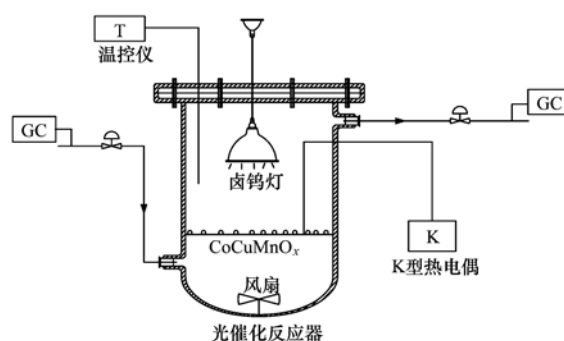


图 1 光催化氧化 VOCs 装置示意

Fig. 1 Experimental set-up diagram of photocatalytic oxidation of VOCs

实验采用配有 FID 检测器的 Agilent 6890N 型气相色谱(GC)对 VOCs 进行定量分析,操作条件为:柱温初始设定 100℃,升温速率 20℃·min⁻¹至 180℃,保持 3 min;汽化室温度为 190℃;检测室温度为 300℃;载气为氮气,采取分流进样,分流比为 50:1;进样体积为 300 μL .

研究过程中,VOCs 的 CoCuMnO_x 光催化实验均重复进行两次,实验数值为两次实验结果的平均值.

2 结果与讨论

2.1 CoCuMnO_x 表征

实验对 CoCuMnO_x 的吸光性能、 N_2 吸附-脱附曲线、元素组成及扫描电镜的表征结果如图 2 所示. 由图 2(a)可知, CoCuMnO_x 在紫外区(300 ~ 400 nm)和可见光区(400 ~ 800 nm)均具有较强的吸光能力,紫外区略强于可见光区,表明黑色的 CoCuMnO_x 具有优良的可见光吸收性能. BET 比表面积分析理论是建立在 Langmuir 吸附模型基础上,通过测定一系列相对压力下氮气吸附-脱附等温线而计算出比表面积,吸附等温线的形状直接与孔的大小及多少有关系. 由图 2(b)可知,所制备

CoCuMnO_x 的氮气吸附-脱附等温线属于Ⅲ类反Langmuir型曲线^[18],没有出现明显的滞留回环现象. 在 p/p_0 为0.2~0.8的范围内脱附等温线略低于吸附等温线,在 p/p_0 为0.8~1.0的范围内脱附等温线和吸附等温线重合,表明CoCuMnO_x 涂料基本无介孔结构;比表面积计算后为 $8.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,说明其比表面积较小,物理吸附能力较弱. 图2(c)为

CoCuMnO_x 的元素分析结果,测试表明Cu、Mn、Co质量比分别为42%、32%和13%,与理论值46%、39%和14%有所不同,可见在制备过程中目标物质因黏壁等原因而有所损失. 图2(d)为CoCuMnO_x 的SEM照片,可以看出新制备的CoCuMnO_x 表面有许多层状结构的纳米片所形成的像玫瑰花瓣状的微球.

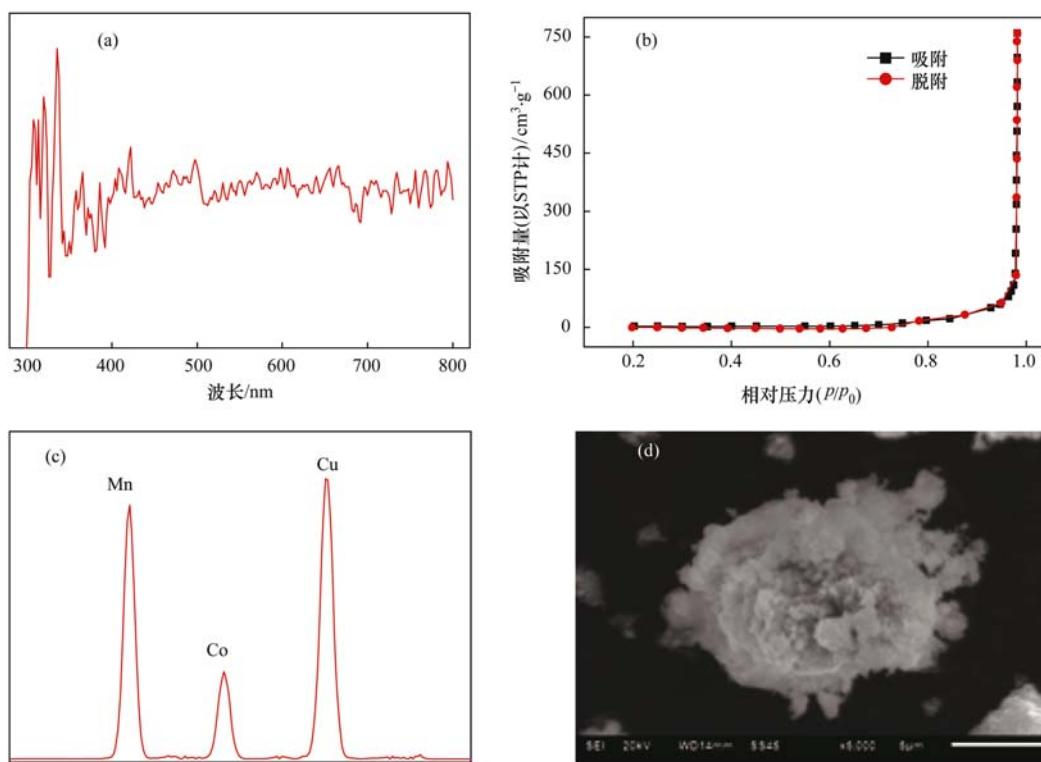


图2 CoCuMnO_x 的UV-Vis DRS、N₂ 吸附-脱附等温曲线、XRF 以及 SEM

Fig. 2 UV-Vis DRS, N₂ adsorption-desorption isotherms, XRF and SEM of CoCuMnO_x

2.2 CoCuMnO_x 光催化氧化 VOCs 性能评价

2.2.1 不同进样条件对 VOCs 光催化转化率的影响分析

每种 VOCs 初始浓度 $400 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 350 cm^2 圆形镜载体上负载 1 g CoCuMnO_x 催化剂 ($1 \text{ g}/350 \text{ cm}^2$, CoCuMnO_x) 下考察了单组分与混合有 3 组分 VOCs 两种不同进样条件下的光催化效率,结果如图 3 所示. 从中可以看出,单一组分进样条件下,乙酸乙酯转化率最大为 62%,而甲苯与丙酮的转化率分别为 57% 和 58%,证实了太阳能吸收涂料 CoCuMnO_x 具有一定的光催化活性,在吸光发热的同时可光催化降解气态甲苯、乙酸乙酯和丙酮. 其次发现 CoCuMnO_x 光催化氧化酯类有机物较苯和酮类更具优势,分析认为乙酸乙酯氧化降解所需能量较甲苯和丙酮小,这可能与物质的结构及其氧化降

解途径有关. 研究表明,甲苯降解途径之一是活性基团直接攻击苯环^[19],其所需能量为 $530 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 乙酸乙酯降解首先是活性基团攻击与甲基相连的 C—O 键^[20],所需能量为 $335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 丙酮降解途径为活性基团攻击甲基^[21],所需能量为 $414 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 断键所需能量越少越易被氧化降解,从 3 种 VOCs 氧化降解途径可知上述推测具有一定可信度,具体的氧化降解机制还需进一步验证.

CoCuMnO_x 光催化氧化单组分与多组分 VOCs 6 h 后的转化率对比如图 4 所示. 从中可知,单组分进样时光催化降解顺序为乙酸乙酯 > 丙酮 > 甲苯,而 3 组分进样时为丙酮 > 乙酸乙酯 > 甲苯. 但是,无论是单组分还是混合 3 组分进样,甲苯的转化率都最小,这是由于甲苯较乙酸乙酯和丙酮难氧化降解. 相较于单一组分,混合 3 组分中 3 种 VOCs 的转化

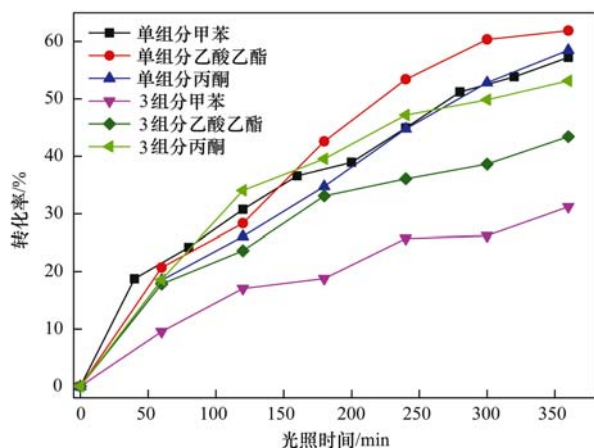
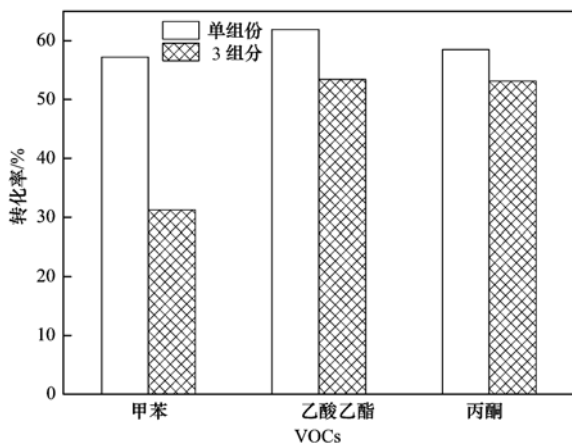


图3 不同进样条件对 VOCs 转化率的影响

Fig. 3 Influence of different injection conditions in VOCs conversion

率均有不同程度的减小,其中甲苯减小幅度最大为 26%;乙酸乙酯为 19%、丙酮最小为 5%。分析认为 3 组分时 3 种 VOCs 转化率下降不一的原因有 3: ①混合 3 组分 VOCs 之间存在相互竞争,在竞争过程中催化剂优先选择结构简单,相对来说更易被氧化的物质作为氧化对象;②在其他条件不变的情况下,反应体系内光催化活性基团数目不变,但混合 3 组分进样使得反应体系内反应物分子数增多,每种 VOCs 受到活性基团攻击的概率减小,从而使其转化率降低;③不同种类的 VOCs 在反应过程中产生的中间产物可能会相互作用或者吸附于催化剂表面而堵塞催化活性位点^[22],从而降低光量子效率而导致催化剂活性下降。

图4 CoCuMnO_x 光催化单组分与 3 组分 VOCs 6h 的转化率Fig. 4 Photocatalytic conversions of single-component and three-component VOCs by CoCuMnO_x after 6 h reaction.

2.2.2 CoCuMnO_x 光催化氧化 VOCs 反应动力学

研究采用 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 模型^[23~25]描述 CoCuMnO_x 光催化氧化 VOCs 的反应

动力学,即:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{k \cdot Kc}{1 + Kc} \quad (1)$$

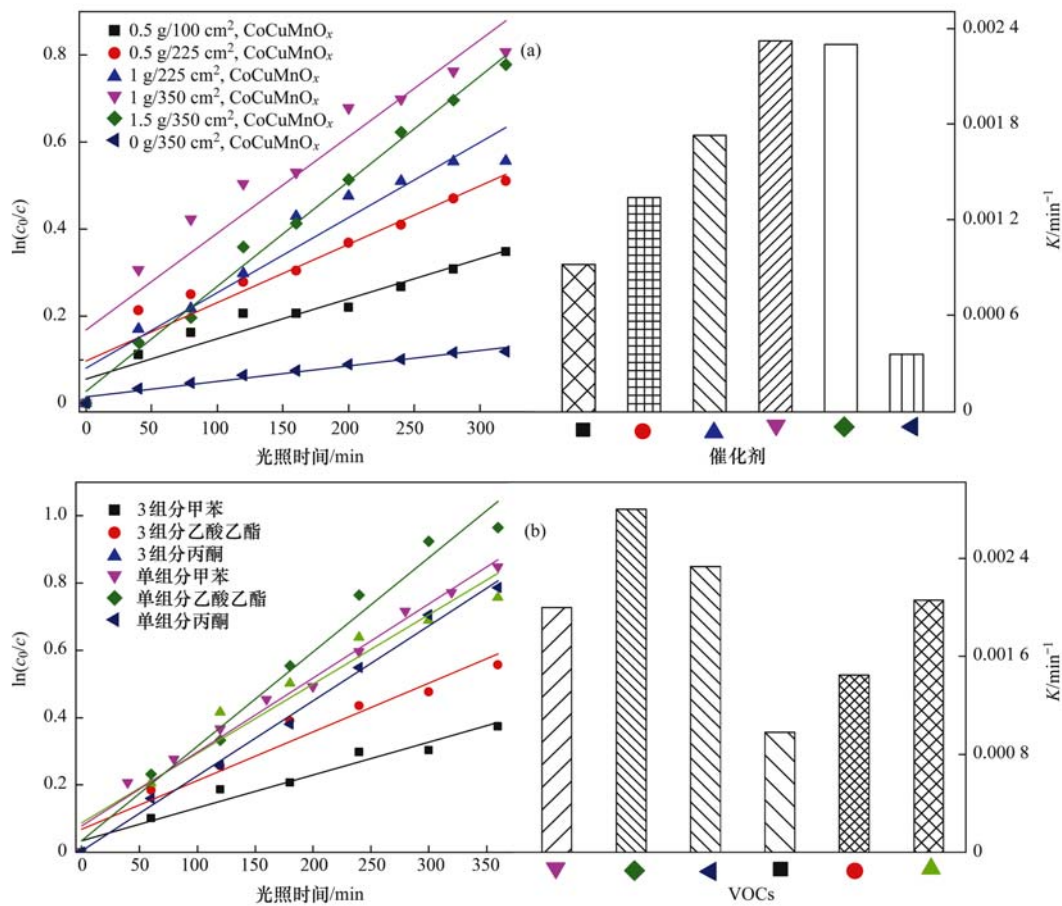
式中, r 为反应速率 [$\text{mg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{min})^{-1}$]; c 为 t 时刻反应物质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$); k 为反应物表观速率常数 [$\text{mg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{min})^{-1}$]; K 为吸附平衡常数 ($\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$)。当反应物分子在催化剂表面吸附的浓度很低或者吸附量非常微弱时,即 $Kc \ll 1$ 时,方程式 (1) 可以简化为:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k \cdot Kc = Kc \quad (2)$$

式中, K 为假一级反应动力学常数 (min^{-1})。

在实验数据基础上,利用 $\ln(c_0/c)$ 对反应时间 t 作图,得到 VOCs 光催化氧化动力学曲线如图 5 所示。

图 5 (a) 是不同催化剂质量和载体面积下 CoCuMnO_x 光催化氧化甲苯的动力学曲线。可以看出,1 g/350 cm², CoCuMnO_x 样品光催化氧化甲苯反应速率最大为 0.00232 min^{-1} ,是无催化剂纯粹光解 (0 g/350 cm², CoCuMnO_x) 的 6.4 倍,说明 CoCuMnO_x 加速了甲苯的氧化降解。在卤钨灯照射下,反应器内产生大量的活性基团,而甲苯的光氧化降解是由这些基团引发的。引入 CoCuMnO_x 催化剂后,其表面大量的活性基团增加了体系中总的活性基团数量,使甲苯光催化降解反应速率加快^[26]。1 g/225 cm², CoCuMnO_x 样品光催化速率是 0.5 g/225 cm², CoCuMnO_x 样品的 1.29 倍,说明催化剂活性位点对光催化速率有重要影响,活性位点增多,光催化速率增大。1 g/350 cm², CoCuMnO_x 是 1 g/225 cm², CoCuMnO_x 的 1.34 倍、0.5 g/225 cm², CoCuMnO_x 是 0.5 g/100 cm², CoCuMnO_x 的 1.45 倍,说明催化剂层的薄厚程度对光催化反应速率也存在重要影响。涂层太薄,催化剂量太少;涂层太厚,可能导致催化剂晶粒变大、致密化、影响光的穿透,使催化效率降低^[27]。从图 5 可以看出,单组分和 3 组分 VOCs 的 CoCuMnO_x 光催化氧化均符合假一级反应动力学。图 5 (b) 中,单组分进样条件下甲苯反应速率最小为 0.002 min^{-1} ,丙酮和乙酸乙酯反应速率分别是甲苯的 1.16 倍和 1.4 倍,说明同等条件下 CoCuMnO_x 光催化氧化乙酸乙酯速率更快,降解周期更短;混合 3 组分进样条件下,甲苯反应速率最小为 0.00098 min^{-1} ,丙酮和乙酸乙酯反应速率分别是甲苯的 2.1 倍和 1.48 倍。单组分中乙酸乙酯反应速率最大,而混合 3 组分中丙酮反应速率最大,这可能是由于混合 3 组分 VOCs 之间对催化剂的反应



(a)不同 CoCuMnO_x 质量和载体面积; (b)单组分和3组分两种不同进样条件

图5 CoCuMnO_x 光催化氧化 VOCs 动力学曲线

Fig. 5 Kinetic curves of CoCuMnO_x photocatalyzed oxidation of VOCs

活性位点存在竞争,在竞争中丙酮占据的催化剂活性位点较多。但是不管采用何种进样方式,甲苯的反应速率始终最小。

表1给出了不同催化剂质量和载体面积下

CoCuMnO_x 光催化氧化甲苯的动力学参数。可以看出,0 g/350 cm², CoCuMnO_x 样品半衰期是 1 g/350 cm², CoCuMnO_x 样品 6.5 倍,说明 CoCuMnO_x 的存在明显加速了气态甲苯的氧化降解。

表1 不同 CoCuMnO_x 样品下甲苯光催化氧化反应动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for catalytic oxidation of toluene by different CoCuMnO_x samples

VOCs	一级动力学方程	$K \times 10^{-3} / \text{min}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{min}$	R^2
0.5 g/100 cm ² , CoCuMnO _x	$\ln (c_0 / c) = 0.92 \times 10^{-3} x + 0.05606$	0.92	753	0.9133
0.5 g/225 cm ² , CoCuMnO _x	$\ln (c_0 / c) = 1.34 \times 10^{-3} x + 0.09675$	1.34	517	0.90204
1 g/225 cm ² , CoCuMnO _x	$\ln (c_0 / c) = 1.73 \times 10^{-3} x + 0.08108$	1.73	400	0.92168
1 g/350 cm ² , CoCuMnO _x	$\ln (c_0 / c) = 2.32 \times 10^{-3} x + 0.16851$	2.32	298	0.88706
1.5 g/350 cm ² , CoCuMnO _x	$\ln (c_0 / c) = 2.30 \times 10^{-3} x + 0.02723$	2.30	301	0.99173
0 g/350 cm ² , CoCuMnO _x	$\ln (c_0 / c) = 0.36 \times 10^{-3} x + 0.01451$	0.36	1947	0.96077

表2给出了单组分和混合3组分两种不同进样条件下 CoCuMnO_x 光催化氧化 VOCs 的动力学参数。可以看出,混合3组分中3种 VOCs 反应速率常数较单组分皆有不同程度地减小,其中混合3组分中甲苯的反应速率常数是单组分的

0.49 倍、乙酸乙酯为 0.5 倍、丙酮为 0.88 倍;无论采用何种进样方式,甲苯的半衰期都是最长的,说明甲苯不易被氧化降解,这也证实了甲苯氧化所需能量比乙酸乙酯和丙酮大的事实。在单组分进样中乙酸乙酯的半衰期最小为

247 min,而混合 3 组分由于 VOCs 之间的竞争使得丙酮半衰期最小. 因此,可以看出混合 3 组分 VOCs 和纯粹单组分 VOCs 的氧化降解规律并不完全一致,混合 3 组分中甲苯、乙酸乙酯和丙酮的降解途径以及其内在的竞争机制都将是今后研究的方向.

表 2 不同进样条件下 VOCs 光催化氧化反应动力学参数

Table 2 Kinetic parameters for catalytic oxidation of VOCs under different sample conditions					
项目	VOCs	一级动力学方程	K/min^{-1}	$t_{1/2}/\text{min}$	R^2
单组分	甲苯	$\ln (c_0/c) = 0.002\,0x + 0.077\,33$	0.002 0	347	0.980 39
	乙酸乙酯	$\ln (c_0/c) = 0.002\,8x + 0.034\,49$	0.002 8	247	0.976 81
	丙酮	$\ln (c_0/c) = 0.002\,33x + 0.004\,18$	0.002 33	297	0.993 18
多组分	甲苯	$\ln (c_0/c) = 0.000\,98x + 0.034\,47$	0.000 98	707	0.951 69
	乙酸乙酯	$\ln (c_0/c) = 0.001\,45x + 0.068$	0.001 45	478	0.937 46
	丙酮	$\ln (c_0/c) = 0.002\,06x + 0.087\,49$	0.002 06	336	0.934 35

3 结论

(1)实验研究表明,共沉淀法制备的尖晶石型太阳能吸收涂料 CoCuMnO_x 在可见光下对 VOCs 具有一定的光催化氧化活性. BET 测试表明 CoCuMnO_x 的比表面积为 8.9 m²·g⁻¹,对 VOCs 几乎无任何物理吸附.

(2)100 W 卤钨灯照射 6 h,1 g/350 cm², CoCuMnO_x 催化剂对初始浓度为 400 mg·m⁻³的单组分甲苯、乙酸乙酯和丙酮光催化转化率分别为 57%、62% 和 58%. 单组分及 3 组分 VOCs 的 CoCuMnO_x 光催化降解均符合假一级反应动力学,1 g/350 cm²,CoCuMnO_x 样品对甲苯的光催化反应速率是光解反应速率的 6.4 倍;由于 VOCs 之间的相互竞争,混合 3 组分中 VOCs 的转化率和反应速率相较于单组分均有一定程度的减小.

参考文献:

[1] Hatfield M L, Huff Hartz K E. Secondary organic aerosol from biogenic volatile organic compound mixtures [J]. Atmospheric Environment, 2011, **45**(13): 2211-2219.

[2] 王倩,陈长虹,王红丽,等. 上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究 [J]. 环境科学, 2013, **34**(2): 424-433.

[3] Jia C R, Batterman S. A critical review of naphthalene sources and exposures relevant to indoor and outdoor air [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2010, **7**(7): 2903-2939.

[4] Zheng J, Liu P, Huang F. Photocatalytic degradation of volatile organic compounds in an annular reactor under realistic indoor conditions [J]. Environmental Engineering Science, 2015, **32**(4): 331-339.

[5] Le Behec M, Kinadjian N, Ollis D, et al. Comparison of kinetics of acetone, heptane and toluene photocatalytic mineralization over TiO₂ microfibers and Quartzel® mats [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, **179**: 78-87.

[6] 赵伟荣,廖论文,杨亚楠,等. 苯系物光催化开环降解产物

低级醛类的健康效应 [J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 1871-1876.

[7] Mahallawy N E, Shoeib M, Ali Y. Application of CuCoMnO_x coat by sol gel technique on aluminum and copper substrates for solar absorber application [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2014, **11**(6): 979-991.

[8] Geng Q F, Zhao X, Gao X H, et al. Sol-Gel combustion-derived CoCuMnO_x spinels as pigment for spectrally selective paints [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, **94**(3): 827-832.

[9] 李海亮. 高效太阳能功能涂料的研究及应用 [D]. 无锡: 江南大学, 2011.

[10] 马涛. 中高温太阳能选择性吸收涂层的制备与研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.

[11] 王桂茹. 催化剂与催化作用 [M]. (第二版). 大连: 大连理工大学出版社, 2004. 121.

[12] Li T Y, Chiang S J, Liaw B J, et al. Catalytic oxidation of benzene over CuO/Ce_{1-x}MnO₂ catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, **103**(1-2): 143-148.

[13] Chen H H, Zhang H P, Yan Y. Gradient porous Co-Cu-Mn mixed oxides modified ZSM-5 membranes as high efficiency catalyst for the catalytic oxidation of isopropanol [J]. Chemical Engineering Science, 2014, **111**: 313-323.

[14] Aguilera D A, Perez A, Molina R, et al. Cu-Mn and Co-Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, **104**(1-2): 144-150.

[15] Kim S C, Shim W G. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, **98**(3-4): 180-185.

[16] Burgos N, Paulis M, Mirari Antxustegi M, et al. Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al₂O₃/Al monoliths [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, **38**(4): 251-258.

[17] Larsson P O, Andersson A. Oxides of copper, ceria promoted copper, manganese and copper manganese on Al₂O₃ for the combustion of CO, ethyl acetate and ethanol [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, **24**(3-4): 175-192.

[18] 杨力,卜龙利,孙剑宇,等. 双组分甲苯、氯苯的微波辅助

- 催化氧化及机理[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(11): 4871-4879.
- [19] Mo J H, Zhang Y P, Xu Q J, *et al.* Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **89**(3-4): 570-576.
- [20] Gandhe A R, Rebello J S, Figueiredo J L, *et al.* Manganese oxide OMS-2 as an effective catalyst for total oxidation of ethyl acetate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **72**(1-2): 129-135.
- [21] Bianchi C L, Gatto S, Pirola C, *et al.* Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: comparison between nano and micro-sized TiO_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **146**: 123-130.
- [22] Martra G, Coluccia S, Marchese L, *et al.* The role of H_2O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO_2 catalyst: a FTIR study [J]. *Catalysis Today*, 1999, **53**(4): 695-702.
- [23] 周文常, 阳海, 胡志斌, 等. 啮虫脒光催化降解动力学的优化及其降解产物的分析[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4678-4685.
- [24] Sleiman M, Conchon P, Ferronato C, *et al.* Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **86**(3-4): 159-165.
- [25] Sun L, Li G Y, Wan S G, *et al.* Mechanistic study and mutagenicity assessment of intermediates in photocatalytic degradation of gaseous toluene [J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(3): 313-318.
- [26] 殷永泉, 郑艳, 苏元成, 等. 气相甲苯光催化降解反应动力学及机理[J]. 过程工程学报, 2009, **9**(3): 536-540.
- [27] 孙梦君, 柳丽芬, 杨凤林. β -环糊精/Ce/ TiO_2 光催化氧化气相甲苯[J]. 中国环境科学, 2008, **28**(7): 593-598.

CONTENTS

Exploring the Severe Haze in Beijing During December, 2015: Pollution Process and Emissions Variation	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, NIE Teng, <i>et al.</i> (1593)
Pollution Characteristics and Source of HULIS in the Fine Particle During the Beijing APEC	ZHOU Xue-ming, QI Xue-jiao, XIANG Ping, <i>et al.</i> (1602)
Seasonal Variation Characteristics and Potential Source Contribution of Sulfate, Nitrate and Ammonium in Beijing by Using Single Particle Aerosol Mass Spectrometry	LIU Lang, ZHANG Wen-jie, DU Shi-yong, <i>et al.</i> (1609)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Lanzhou City	WANG Xin, NIE Yan, CHEN Hong, <i>et al.</i> (1619)
Pollution Level and Source Apportionment of Atmospheric Particles PM _{2.5} in Southwest Suburb of Chengdu in Spring	LIN Yu, YE Zhi-xiang, YANG Huai-jin, <i>et al.</i> (1629)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Simian Mountain Background Station in Mid-subtropical Region	LIU Wei-ming, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (1639)
Establishment of Method for Health Risk Assessment of Pollutants from Fixed Sources	CHEN Qiang, WU Huan-bo (1646)
Testing of Concentration and Characteristics of Particulate Matters Emitted from Stationary Combustion Sources in Beijing	HU Yue-qi, WU Xiao-dong, WANG Chen, <i>et al.</i> (1653)
Pollution Evaluation and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in the Parks of Nanjing	WANG Cheng, QIAN Xin, LI Hui-ming, <i>et al.</i> (1662)
CoCuMnO ₂ Photocatalyzed Oxidation of Multi-component VOCs and Kinetic Analysis	MENG Hai-long, BO Long-li, LIU Jia-dong, <i>et al.</i> (1670)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in the Tidal Reach and Estuary of the Daliao River and Analysis of Potential Eutrophication	ZHANG Lei, CAO Wei, MA Ying-qun, <i>et al.</i> (1677)
Spatial Distribution of Stable Isotope from the Lakes in Typical Temperate Glacier Region	SHI Xiao-yi, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (1685)
$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ Tracing of Nitrate Sources in Beijing Urban Rivers	ZHAO Qing-liang, MA Hui-ya, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (1692)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Nitrate Pollution in Shallow Groundwater of Liujiang Basin	WANG He, GU Hong-biao, CHI Bao-ming, <i>et al.</i> (1699)
Nitrogen Losses Under the Action of Different Land Use Types of Small Catchment in Three Gorges Region	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1707)
Interception Effect of Ecological Ditch on Nitrogen Transport in Agricultural Runoff in Subtropical China	WANG Di, LI Hong-fang, LIU Feng, <i>et al.</i> (1717)
Biodegradation Coefficients of Typical Pollutants in the Plain Rivers Network	FENG Shuai, LI Xu-yong, DENG Jian-cai (1724)
Influence of Submerged Plants on Microbial Community Structure in Sediment of Hongze Lake	ZHANG Ding-yu, ZHANG Ting-xi, DONG Dan-ping, <i>et al.</i> (1734)
Community Structure Characteristics of Diatom in Reservoirs Located in the South of Jiangsu Province, China and Its Control Factors	REN Jie, ZHOU Tao, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> (1742)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Mercury in Hengshuihu Wetland, Hebei Province	WANG Nai-shan, ZHANG Man-yin, CUI Li-juan, <i>et al.</i> (1754)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments in Shunde Waterway, Southern China	CAI Yi-min, CHEN Wei-ping, PENG Chi, <i>et al.</i> (1763)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of PBDEs in Water and Sediment from an Electronic Waste Dismantling Area in Taizhou	CHEN Xiang-ping, PENG Bao-qi, LÜ Su-ping, <i>et al.</i> (1771)
Major Ionic Features and Their Controlling Factors in the Upper-Middle Reaches of Wujiang River	HUANG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (1779)
Export of Total Organic Carbon (TOC) from Karst Watershed and Its Influencing Factors; An Example from Xueyudong Underground River System, Chongqing	WANG Qiao-lian, JIANG Yong-jun, CHEN Yu (1788)
Seasonal Variations and Controlling Factors of the Element Contents in Drip Waters Collected from the Baojingong Cave in Guangdong Province	HUANG Jia-yi, CHEN Lin, CHEN Qiong, <i>et al.</i> (1798)
Tracing the Fecal Contamination Sources Based on <i>Bacteroides</i> 16S rRNA PCR-DGGE in Karst Groundwater; Taking Laolongdong Underground River System, Nanshan, Chongqing as an Example	ZHANG Hong, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1805)
Sources and Variation Characteristics of Dissolved Lipid Biomarkers in a Typical Karst Underground River	LIANG Zuo-bing, SUN Yu-chuan, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (1814)
Formation of Halogenated By-products in Co ²⁺ Activated Peroxymonosulfate Oxidation Process	LIU Kuo, JIN Hao, DONG Wei, <i>et al.</i> (1823)
Aspartic Acid Generated in the Process of Chlorination Disinfection By-product Dichloroacetonitrile	DING Chun-sheng, LI Nai-jun, ZHANG Tao, <i>et al.</i> (1831)
Influencing Factors of Assimilable Organic Carbon (AOC) Formation in Drinking Water During Ozonation Process	DONG Bing-zhi, ZHANG Jia-li, HE Chang (1837)
Wastewater Quantity and Quality Fluctuation Characteristics of Typical Area of Hybrid Sewage System	CHENG Xun, ZHANG Ming-kai, LIU Yan-chen, <i>et al.</i> (1845)
Preparation of HDTMA-modified Zeolite and Its Performance in Nitro-phenol Adsorption from Wastewaters	GUO Jun-yuan, WANG Bin (1852)
Selection of Suitable Microalgal Species for Sorption of Uranium in Radioactive Wastewater Treatment	LI Xin, HU Hong-ying, YU Jun-yi, <i>et al.</i> (1858)
Magnetic Fe ₃ O ₄ Microparticles Conditioning-Pressure Electro-osmotic Dewatering (MPEOD) of Sewage Sludge	QIAN Xu, WANG Yi-li, ZHAO Li (1864)
Stability of Short-cut Nitrification Nitrogen Removal in Digested Piggery Wastewater with an Intermittently Aerated Sequencing Batch Reactor	SONG Xiao-yan, LIU Rui, SHUI Yong, <i>et al.</i> (1873)
Effect of Irrigation Patterns on Soil CO ₂ and N ₂ O Emissions from Winter Wheat Field in North China Plain	GUO Shu-fang, QI Yu-chun, YIN Fei-hu, <i>et al.</i> (1880)
Characteristics of Dissolved CH ₄ and N ₂ O Concentrations of Weihe River in Xinxiang Section in Spring	HOU Cui-cui, ZHANG Fang, LI Ying-chen, <i>et al.</i> (1891)
Effect of Stimulated N Deposition on N ₂ O Emission from a <i>Stipa krylovii</i> Steppe in Inner Mongolia, China	YANG Han-yue, ZHANG Ting, HUANG Yong-mei, <i>et al.</i> (1900)
Response of Soil Respiration and Organic Carbon to Returning of Different Agricultural Straws and Its Mechanism	CAO Zhan-bo, WANG Lei, LI Fan, <i>et al.</i> (1908)
Spatial Variability and Distribution Pattern of Soil Organic Matter in a Mollisol Watershed of China	GAO Feng-jie, MA Quan-lai, HAN Wen-wen, <i>et al.</i> (1915)
Effects of Tillage on Distribution of Heavy Metals and Organic Matter Within Purple Paddy Soil Aggregates	SHI Qiong-bin, ZHAO Xiu-lan, CHANG Tong-ju, <i>et al.</i> (1923)
Distribution Characteristics and Potential Ecological Hazards Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Soil Profiles in Southeast Suburb of Beijing	ZHAO Qian, MA Lin, LIU Yi-fei, <i>et al.</i> (1931)
Contamination Assessment and Sources Analysis of Soil Heavy Metals in Opencast Mine of East Junggar Basin in Xinjiang	LIU Wei, YANG Jian-jun, WANG Jun, <i>et al.</i> (1938)
Effect of Nano-TiO ₂ on Release and Speciation Changes of Heavy Metals in Soil	ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, LIANG Li, <i>et al.</i> (1946)
Reduction Kinetics of Cr(VI) in Chromium Contaminated Soil by Nanoscale Zerovalent Iron-copper Bimetallic	MA Shao-yun, ZHU Fang, SHANG Zhi-feng (1953)
Inhibition of Low Molecular Organic Acids on the Activity of <i>Acidithiobacillus</i> Species and Its Effect on the Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil	SONG Yong-wei, WANG He-ru, CAO Yan-xiao, <i>et al.</i> (1960)
Contribution of Particle Size and Surface Coating of Silver Nanoparticles to Its Toxicity in Marine Diatom <i>Skeletonema costatum</i>	HUANG Jun, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (1968)
Rhizospheric Mechanisms of <i>Hemerocallis middendorffii</i> Trautv. et Mey. Remediating Petroleum-contaminated Soil and Metabonomic Analyses of the Root Systems	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1978)
Effects of Thermophilic Composting on Antibiotic Resistance Genes (ARGs) of Swine Manure Source	ZHENG Ning-guo, HUANG Nan, WANG Wei-wei, <i>et al.</i> (1986)
Interaction Between Sulfonamide Antibiotics Fates and Chicken Manure Composting	LIN Hui, WANG Jian-mei, SUN Wan-chun, <i>et al.</i> (1993)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年5月15日 第37卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 5 May 15, 2016

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