

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第11期

Vol.34 No.11

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京不同污染事件期间气溶胶光学特性	施禅臻, 于兴娜, 周斌, 项磊, 聂皓浩 (4139)
秋季渤海、北黄海大气气溶胶中水溶性离子组成特性与来源分析	张岩, 张洪海, 杨桂朋 (4146)
中国北部湾地区夏季大气碳气溶胶的空间分布特征	杨毅红, 陶俊, 高健, 李雄, 施展, 韩保新, 谢文彰, 曹军骥 (4152)
改进的大气 CO ₂ 、CH ₄ 、N ₂ O、CO 在线观测 FTIR 系统	夏玲君, 刘立新, 周凌晔, 方双喜, 王红阳, 张振波 (4159)
长沙市郊大气 CH ₄ 浓度变化特征	刘鲁宁, 王迎红, 徐小娟, 王卫东, 王跃思 (4165)
麦草及其烟尘中正构烷烃的组成	刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹 (4171)
过二硫酸盐降解碱液吸收的甲硫醇恶臭	杨世迎, 王雷雷, 冯琳玉, 赵腊娟, 石超 (4178)
污泥堆肥及其土地利用全过程的温室气体与氨气排放特征	钟佳, 魏源送, 赵振凤, 应梅娟, 周国胜, 熊建军, 刘培财, 葛振, 丁刚强 (4186)
长江口沿岸及近海水体中胶体的分布和理化性质研究	顾丽军, 杨毅, 刘敏, 聂明华, 李涛, 侯立军 (4195)
海河流域主要河口区域沉积物中重金属空间分异及生态风险评价	吕书丛, 张洪, 单保庆, 李立青 (4204)
汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征	东口朋宽, 史江红, 张晖, 刘晓薇 (4211)
基于 L-THIA 模型的市桥河流域非点源氮磷负荷分析	李凯, 曾凡棠, 房怀阳, 林澍 (4218)
合流制排水系统雨天溢流污染 CMB 法源解析	戴梅红, 李田, 张伟 (4226)
微藻脂肪酸在中国近海缺氧海水-沉积物界面中的降解模拟研究	随伟伟, 丁海兵, 杨桂朋, 陆小兰, 李文娟, 孙立群 (4231)
太湖两种水生植物群落对沉积物中氮素的影响	马久远, 王国祥, 李振国, 许宽, 周锋, 张佳 (4240)
表面流人工湿地中硫丹的去除规律研究	秦晶, 高甫威, 谢慧君 (4251)
带菌盐藻对不同形态砷的富集和转化研究	王亚, 张春华, 王淑, 申连玉, 葛滢 (4257)
铜改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究	李佳, 林建伟, 詹艳慧 (4266)
底栖动物扰动对河床渗透性的影响研究	任朝亮, 宋进喜, 杨小刚, 薛健 (4275)
铜绿微囊藻胞内物消毒副产物生成: 氯化化和溴化比较	田川, 郭婷婷, 刘锐平, William Jefferson, 刘会娟, 曲久辉 (4282)
天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析	徐磊, 俞文正, 梁亮, 王彤 (4290)
DOM 纳滤膜污染及对膜截留卡马西平性能的影响	丰桂珍, 董秉直 (4295)
零价铁去除废水中的汞	周欣, 张进忠, 邱昕凯, 王定勇 (4304)
Fe ₃ O ₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 对水中 2,4-D 的催化还原脱氯研究	周红艺, 梁思, 曾思思, 雷双健 (4311)
不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究	李政剑, 石宝友, 王东升 (4319)
氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 方巧, 杨孟娟, 王虹 (4325)
改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究	吴艳, 罗汉金, 王侯, 张子龙, 王灿, 王雨微 (4333)
经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题	朱健, 吴庆定, 王平, 李科林, 雷明婧, 张伟丽 (4341)
硝酸盐对矿化垃圾中兼/厌氧甲烷氧化的影响	刘妍妍, 龙焰, 尹华, 叶锦韶, 何宝燕, 张娜 (4349)
硫酸盐/氨的厌氧生物转化试验研究	张丽, 黄勇, 袁怡, 李祥, 刘福鑫 (4356)
硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究	袁怡, 黄勇, 李祥, 张春蕾, 张丽, 潘杨, 刘福鑫 (4362)
UASB 系统低 pH 运行时对产氢性能的分析	赵健慧, 张百惠, 李宁, 王兵, 李永峰 (4370)
响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价	李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 孙德智 (4376)
高浓度氨氮胁迫对纤细裸藻的毒性效应	刘炎, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (4386)
NAPLs 污染物垂向指流迁移分形表征中图像处理的影响研究	李慧颖, 杜晓明, 杨宾, 伍斌, 徐竹, 史怡, 房吉敦, 李发生 (4392)
近 50 年浙江省耕作土壤有机质和酸碱度的变化特征	章明奎, 常跃畅 (4399)
浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨	黄春雷, 宋明义, 魏迎春 (4405)
黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征	孙文广, 甘卓亭, 孙志高, 李丽丽, 孙景宽, 孙万龙, 牟晓杰, 王玲玲 (4411)
崇明岛土壤中 MCCPs 的污染水平、组成与来源研究	孙阳昭, 王学彤, 张媛, 孙延枫, 李梅, 马中 (4420)
福建戴云山土壤有机氯农药残留及空间分布特征	瞿程凯, 祁士华, 张莉, 黄焕芳, 张家泉, 张原, 杨丹, 刘红霞, 陈伟 (4427)
电子垃圾拆解地周边土壤中二噁英和二噁英类多氯联苯的浓度水平	邵科, 尹文华, 朱国华, 巩宏平, 周欣, 王玲, 刘劲松 (4434)
外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其生物有效性	蔡荟梅, 彭传燧, 陈静, 侯如燕, 宛晓春 (4440)
丛枝菌根真菌在不同类型煤矸石山植被恢复中的作用	赵仁鑫, 郭伟, 付瑞英, 赵文静, 郭江源, 毕娜, 张君 (4447)
丛枝菌根真菌在矿区生态环境修复中应用及其作用效果	李少朋, 毕银丽, 孔维平, 王瑾, 余海洋 (4455)
超积累植物垂序商陆 (<i>Phytolacca americana</i> L.) 吸收锰机制的初步探讨	徐向华, 李仁英, 刘翠英, 施积炎, 林佳 (4460)
<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1 对硫化汞的生物利用性研究	陈艳, 王卉, 司友斌 (4466)
基于我国西南地区儿童行为模式的 IEUBK 模型本地化研究	蒋宝, 崔晓勇 (4473)
不同结构有机磷在 (氢) 氧化铝表面的吸附与解吸特征	柳飞, 张延一, 严玉鹏, 刘凡, 谭文峰, 刘名茗, 冯雄汉 (4482)
煤中铁元素赋存状态的超声逐级化学提取研究	熊金钰, 李寒旭, 董众兵, 张颂, 钱宁波, 武成利 (4490)
植物对纳米颗粒的吸收、转运及毒性效应	杨新萍, 赵方杰 (4495)
《环境科学》征订启事 (4239) 《环境科学》征稿简则 (4369) 信息 (4225, 4265, 4303, 4375)	

改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究

吴艳^{1,2}, 罗汉金^{1,2*}, 王侯³, 张子龙^{1,2}, 王灿^{1,2}, 王雨微^{1,2}

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006; 3. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 对十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 改性石墨烯用于水中亚甲基蓝 (MB) 的去除进行了研究。用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射分析仪 (XRD)、傅里叶红外光谱分析仪 (FTIR) 和热重分析仪 (TGA) 对石墨烯和改性石墨烯性能进行表征。探讨了反应时间、pH、温度、剂量对石墨烯和改性石墨烯去除 MB 的影响。结果表明, 在石墨烯制备过程中添加 CTAB 可以明显增大比表面积, 提高 MB 的去除率。反应过程在前 15 min 内反应速率很快, 并约在 120 min 内达到吸附平衡。吸附动力学符合伪二级动力学模型。最佳反应温度为 293 K, 吸附剂投加量的最适浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 且吸附量的大小与溶液的初始 pH 值无关。通过 Langmuir 等温吸附方程得到改性石墨烯的最大吸附量 $86.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 且为放热反应。

关键词: 石墨烯; 吸附; 亚甲基蓝; 表征; 表面活性剂

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)11-4333-08

Adsorption Properties of Modified Graphene for Methylene Blue Removal from Wastewater

WU Yan^{1,2}, LUO Han-jin^{1,2}, WANG Hou³, ZHANG Zi-long^{1,2}, WANG Can^{1,2}, WANG Yu-wei^{1,2}

(1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. The Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters of Ministry of Education, Guangzhou 510006, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: In this study, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was chosen to modify graphene, which was applied to remove methylene blue (MB) from aqueous solutions. The characteristics of graphene and modified graphene were characterized by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectrum (FTIR), thermal gravimetric analyzer (TGA), transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM). The effects of factors including pH, contact time, temperature, and dosage on the adsorption properties of MB onto graphene and modified graphene were investigated. The results revealed that the addition of CTAB in preparation could obviously increase the specific surface area and improve the efficiency of removal. The adsorption processes were rapid within the first 15 min and reached equilibrium in about 120 min. The adsorption kinetics fitted well with the pseudo-second-order model. The optimal reaction temperature was 293 K, the optimal concentration of adsorbent dosage was $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, and the initial pH value of the solution had little impact on the amount of adsorption. The adsorption capacity of MB on modified graphene inferred from the Langmuir model was $86.43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at 293 K, and the adsorption was an exothermic process.

Key words: graphene; adsorption; methylene blue; characterization; surfactant

染料废水因其成分复杂、色度深、有机污染物含量高、可生化性差、难降解且大多数染料及其代谢中间产物具有致突变性、致癌性和其他毒性, 严重影响了生态环境及人类健康, 对其进行相应的处理已成为环保关注的热点^[1,2]。亚甲基蓝是水溶性偶氮染料的代表性化合物, 在水溶液中会形成一价有机“阳离子型”的季胺盐离子基团^[3], 且其色度很高, 对环境污染严重。目前, 工业上常用的处理染料废水的方法有生物处理法、化学氧化法、絮凝沉淀法、吸附法、光催化降解法等^[4], 相对于其它处理方法, 吸附法凭借其治理费用低廉, 操作性强, 易于设计运行, 对有毒污染物不敏感及不产生二次污染物等优点, 成为目前极具发展潜力的水处理方法^[5]。

石墨烯, 又叫单层石墨, 是一种由碳原子通过 sp^2 杂化而成的正六边形呈蜂巢晶格的平面薄膜, 只有一个碳原子厚度的二维纳米材料^[6]。石墨烯具有独特的二维纳米结构和非凡的电学、热学和力学性能, 因此, 石墨烯被认为是具有战略意义的新材料, 已在电子、传感、催化、生物医学等领域得到了广泛的应用^[7]。近年来, 石墨烯材料在环境污染治理领域引起了广泛的关注和研究, 能有效地去除水中的重金属^[8,9]、染料^[10]和氟化物^[11], 成为当前研究的热点^[12]。完美的石墨烯是由苯六元环组合而成

收稿日期: 2013-03-21; 修订日期: 2013-04-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40973074)

作者简介: 吴艳 (1988 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: wuyan1101@126.com

* 通讯联系人, E-mail: luohj@scut.edu.cn

的二维晶体,而苯六元环的键非常稳定,使石墨烯具有很高的化学稳定性^[13]。它的表面呈惰性状态,与其他介质的相互作用很弱,且石墨烯片层之间具有比较强的范德华力,容易团聚,导致其难溶于水及常用的有机溶剂。为了充分发挥石墨烯的优异性能,提高其成型加工性(如增大溶解度、提高在基体中的分散性等),必须对其进行改性。目前常用的改性有机阳离子是带长烷基链的季铵盐型阳离子表面活性剂^[14~19],并且改性后的吸附材料能大大提高污染物的吸附量^[20,21]。本研究选定表面活性剂 CTAB 作改性剂,通过非共价键之间的相互作用改性石墨烯,即氧化石墨烯中带负电荷的季羧基与 CTAB 中带正电荷的季铵离子通过离子作用而相互作用。此外,在石墨烯中引入 CTAB 可以防止单层石墨烯结块,并有助于保持石墨烯的固有特性,如巨大的比表面积,良好的分散性以及持久的稳定性等^[22]。

本实验利用改进的 Hummers 方法制备氧化石墨烯,并通过添加表面活性剂将其改性,分析了初始反应条件对亚甲基蓝去除效果的影响,以期对亚甲基蓝染料污染的治理提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

石墨粉购自青岛南墅瑞英石墨有限公司,试剂包括十六烷基三甲基溴化铵(分析纯,上海伯奥生物科技有限公司),亚甲基蓝(分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司),其他化学试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

1.2 石墨烯及改性石墨烯的制备

氧化石墨烯采用改进的 Hummers 方法制备,石墨烯以及改性石墨烯的具体制备方法按照文献[23]进行。

1.3 改性石墨烯的表征

采用扫描电镜(SEM, S-3700N 型,日本 JEOL 公司)和透射电镜(TEM, JEM-100CX-II 型,日本 JEOL 公司)对制备的材料进行表面形貌特征分析。采用 X 射线衍射仪(XRD, D8-ADVANCE, 德国 Bruker 公司)对制备的材料进行晶粒度分析(Cu 靶、K α 线,步长为 0.02°,扫描速度 4°·min⁻¹)。采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Tensor 27 型,德国 Bruker 公司)对制备的材料进行官能团分析(以 KBr 压片,波数范围是 400 ~ 4 000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹)。采用热重分析仪(TGA, SDT Q600 型,美国 TA 仪器公司)对制备的材料进行成分含量分析,

温度范围为室温 ~ 800℃,加热速率为 10℃·min⁻¹,氮气气流速率为 100 mL·min⁻¹。

1.4 实验方法

将 0.1 g 石墨烯、改性石墨烯投入装有 50 mL 初始浓度为 100 mg·L⁻¹ MB 溶液的碘量瓶中,于 150 r·min⁻¹ 的转速下依次振荡特定时间后依次取下,经 0.45 μ m 滤膜过滤,用分光光度法($\lambda = 665$ nm)测定剩余 MB 浓度。批量将 0.1 ~ 1.0 g 石墨烯、改性石墨烯投入装有 50 mL 初始浓度为 50 mg·L⁻¹ 和 100 mg·L⁻¹ MB 的碘量瓶中,于 150 r·min⁻¹ 的转速下振荡 120 min 后用 0.45 μ m 滤膜过滤,用分光光度法($\lambda = 665$ nm)测定剩余 MB 浓度。批量将 0.1 g 石墨烯、改性石墨烯投入装有 50 mL 初始浓度为 100 mg·L⁻¹ MB 的碘量瓶中,MB 溶液的 pH 值通过加入 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 或 HNO₃ 调节到 2 ~ 12 范围内,于 150 r·min⁻¹ 的转速下振荡,120 min 后用 0.45 μ m 滤膜过滤,用分光光度法($\lambda = 665$ nm)测定剩余 MB 浓度。吸附等温线研究设定在 293、308 及 323 K 这 3 个温度进行,称取若干份 0.1 g 石墨烯、改性石墨烯于 50 mL 不同浓度的 MB 溶液中振荡。120 min 后取样过 0.45 μ m 滤膜用分光光度法($\lambda = 665$ nm)测定剩余 MB 浓度,其中 MB 的初始浓度范围为 40 ~ 200 mg·L⁻¹。其中,MB 在复合材料上的吸附量由式(1)计算:

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{V} \times m \quad (1)$$

式中, V 是亚甲基蓝溶液的体积(L), m 是吸附剂的用量(g), c_0 是 MB 溶液的初始质量浓度(mg·L⁻¹), c_e 是吸附平衡时 MB 溶液的质量浓度(mg·L⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

2.1.1 形貌分析

利用扫描电子显微镜对石墨烯的微观形貌进行了观察[如图 1(a)],可以清楚观察到石墨烯有自发堆垛卷曲形成花瓣状团聚体的趋势。这种絮状团聚体在没有外力(如超声波等)作用下将保持稳定,很难彼此分离。石墨烯所形成的花瓣状团聚体自发堆垛形成更大的颗粒,肉眼可视。与此不同的是,图 1(b)所示改性石墨烯则表现出鳞片状结构,并且孔隙大小也要远大于石墨烯。这主要是由于 CTAB 的加入使得石墨片层剥离更明显,片层变得更薄,这从而增大了吸附表面积。

利用透射电子显微镜对石墨烯改性前后的

微观结构进行了表征. 如图 2(a) 则显示了石墨烯为无序的石墨烯片层堆垛, 这主要是由于氧化过程中, 杂化碳原子的引入导致平面状的 sp^2 炭层扰动, 此外, 薄层石墨烯为了保证热学稳定, 也

有促使其具有自发堆垛卷曲的特点. 图 2(b) 所示, 改性石墨烯表现出薄纱状的织构, 并且其表面出现了褶皱, 这些皱褶则可以使得石墨烯具有更大的比表面积.

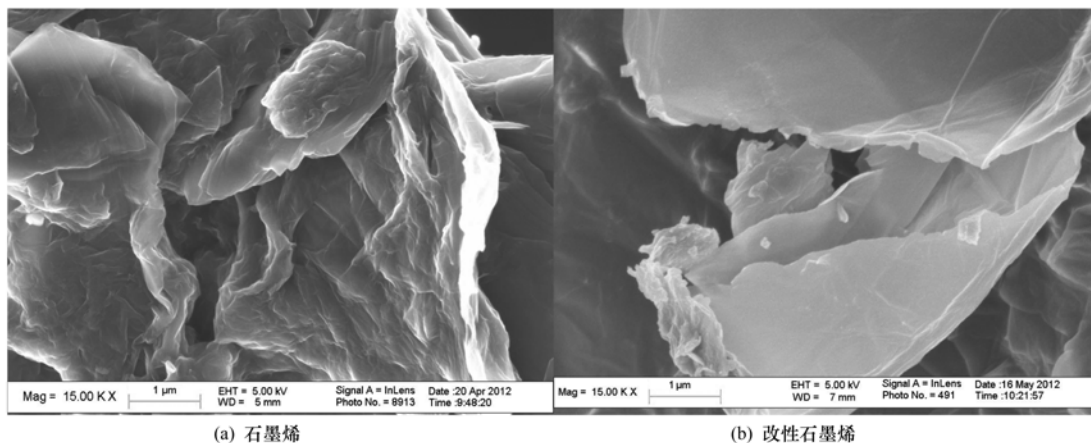


图 1 石墨烯和改性石墨烯的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of graphene and modified graphene

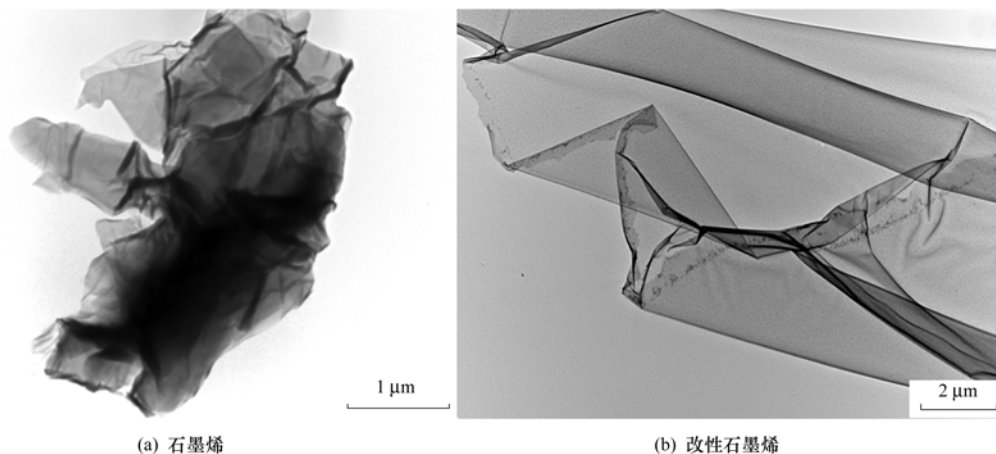


图 2 石墨烯和改性石墨烯的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of graphene and modified graphene

2.1.2 官能团分析

图 3 为石墨烯和改性石墨烯的红外光谱图. 从改性石墨烯红外光谱中可以看出 CTAB 的特征峰, 在 1558 cm^{-1} 处出现的 N—H 弯曲振动吸收峰可说明酰胺键的形成, 即 CTAB 中的季铵离子与氧化石墨烯中的羧基形成了酰胺键. 改性石墨烯中的官能团含量虽然比较少, 但在 3433 cm^{-1} 处出现了较强的吸收峰, 这是 N—H 的伸缩振动峰和残余羟基的伸缩振动峰, 表明 CTAB 与石墨烯复合还原后, 并未像羟基、羧基和环氧基一样被脱去, 即改性石墨烯中存在 CTAB.

2.1.3 层间距分析

图 4 是石墨烯和改性石墨烯的 XRD 谱图. 从中

可知, 石墨烯 XRD 图谱在 $2\theta = 26.9^\circ$ 处出现宽而强的衍射峰, 即石墨烯 (002) 面的特征衍射峰, 经过计算可知其层间距约为 0.33 nm , 在 $2\theta = 9.8^\circ$ 左右出现的一个非常尖锐的峰, 这可能是因为氧化石墨烯还原不彻底. 而在改性石墨烯中, 在 2θ 为 9.8° 、 22.3° 、 26.7° 左右出现了尖锐的峰, 对应的层间距分别约为 0.90 、 0.40 、 0.34 nm , 这是由于改性石墨烯中 CTAB 的引入使层间距增大所致.

2.1.4 热重分析

石墨烯和改性石墨烯的组成成分含量可通过热重分析仪来测量研究. 由图 5 所示, 石墨烯的质量从 $100 \sim 800^\circ\text{C}$ 平缓下降, 质量损失量约为总质量的 27% . 改性石墨烯在 200°C 左右有很大的质量损失,

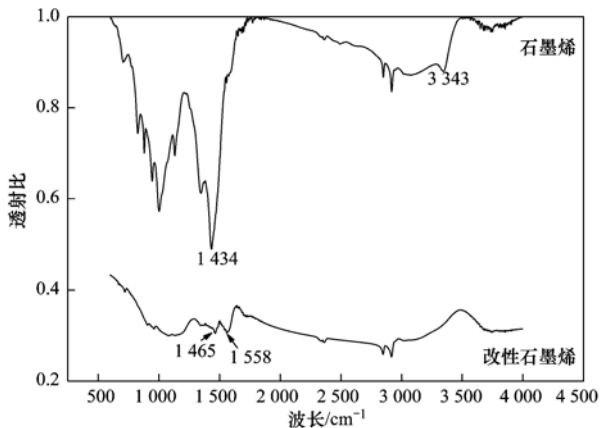


图3 石墨烯和改性石墨烯的 FTIR 图

Fig. 3 FTIR spectra of graphene and modified graphene

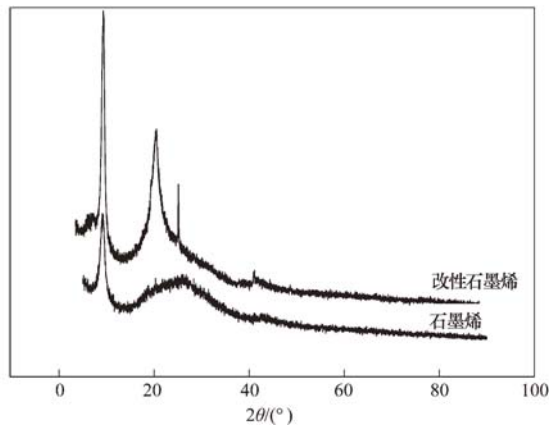


图4 石墨烯和改性石墨烯的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of graphene and modified graphene

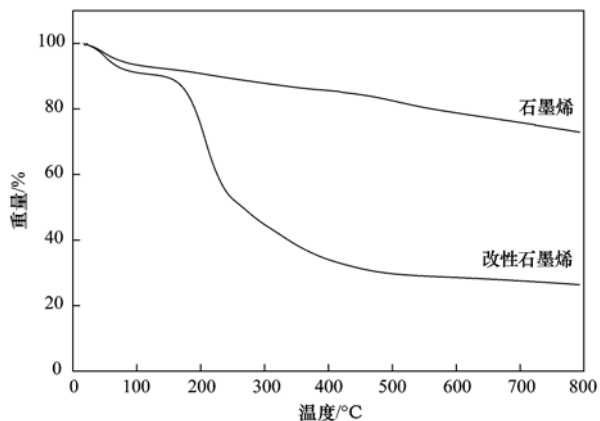


图5 石墨烯和改性石墨烯的 TGA 图

Fig. 5 TGA curves of graphene and modified graphene

这归因于改性石墨烯中 CTAB 成分的分解. 改性石墨烯在 800℃ 时, 质量损失量约为总质量的 74%. 因此, 改性石墨烯中 CTAB 成分含量可以粗略估计为占改性石墨烯总质量的 47%.

2.2 石墨烯和改性石墨烯对 MB 的去除

2.2.1 不同石墨烯和改性石墨烯添加量对 MB 去

除率的影响

取 50 mL 质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液 12 份, 分为两组, 分别加入 0.02、0.05、0.1、0.15、0.2、0.3 g 石墨烯和改性石墨烯在常温条件下反应 2 h. 如图 6 所示, 改性石墨烯的投加量曲线和石墨烯的投加量曲线十分相似. 两种添加剂对 MB 的去除率都是随着投加量的增加而增加. 当投加量相等时, 石墨烯对 MB 的去除效果远不及改性石墨烯的去除效果, 而在对照实验中发现 CTAB 本身对 MB 并不存在降解和吸附作用. 当两种添加剂投加量在 0.1 ~ 0.2 g 时, 各种添加剂对 MB 的去除率基本趋于稳定, 达到最大去除率 95% 以上. 因此, 当 MB 初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 确定后续实验中吸附剂投加量的最佳浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

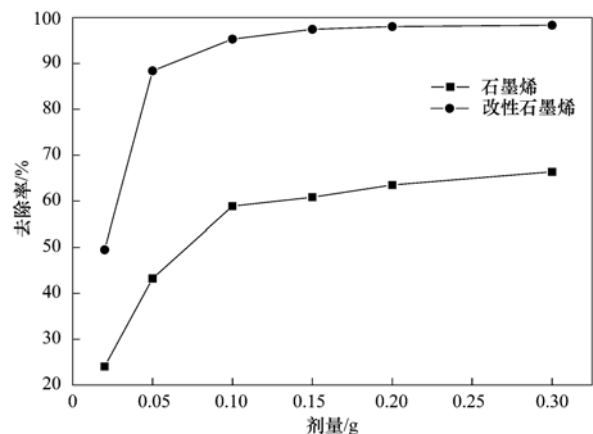


图6 吸附剂投加量对亚甲基蓝吸附的影响

Fig. 6 Effect of amount of adsorbent on the adsorption of MB

2.2.2 初始 pH 值对石墨烯和改性石墨烯去除 MB 的影响

取 50 mL 质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液 12 份, 分为两组, 将溶液 pH 分别调节为 2、4、6、8、10、12, 分别加入 0.1 g 石墨烯和改性石墨烯, 在常温条件下振荡 2 h. 不同溶液 pH 条件下石墨烯和改性石墨烯去除 MB 的实验结果如图 7 所示. 由图可知, 石墨烯对 MB 的吸附能力较弱, 在 pH 为 2 ~ 12 范围内对其去除率都只在 57% 左右. 而改性石墨烯具有较好的吸附 MB 的能力, 达到 95% 左右. 溶液的不同初始 pH 值对石墨烯与改性石墨烯对 MB 的吸附性能没有显著的影响, 此研究结论与徐仁扣等^[24]报道的类似, 因此后续实验中不需要调整溶液的初始 pH 值.

2.2.3 反应时间对石墨烯与改性石墨烯去除 MB 的影响

取 50 mL 质量浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液

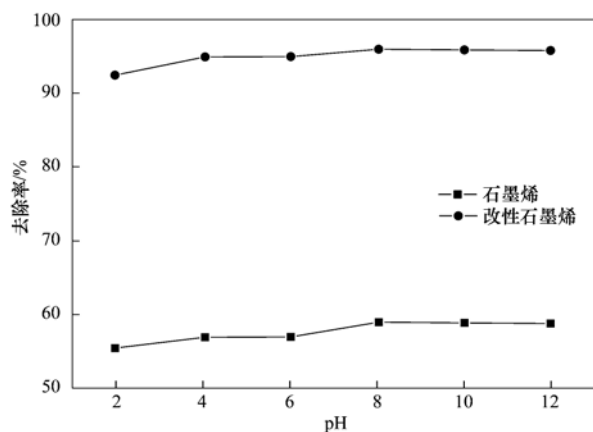


图7 初始 pH 对石墨烯改性前后吸附亚甲基蓝的影响

Fig. 7 Effect of initial pH on the adsorption of MB onto graphene and modified graphene

20 份,分为两组,分别加入 0.1 g 石墨烯与 改性石墨烯在常温条件下反应 1、5、15、30、60、90、120、180、300、480 min. 另外,取 50 mL 质量浓度为 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液 10 份,加入 0.1 g 改性石墨烯在同一条件下反应,以作对比实验. 如图 8 所示,改性石墨烯的时间曲线和石墨烯的时间曲线在同一浓度下十分相似,并且在不同浓度下加入同一种材料,时间曲线也十分相似,这说明反应速率不受 MB 初始浓度的影响. 石墨烯与 改性石墨烯对 MB 的去除率都是随着时间的增加而增加. 在反应后 15 min 内,反应速率非常快,当反应时间达到 120 min 时,各种

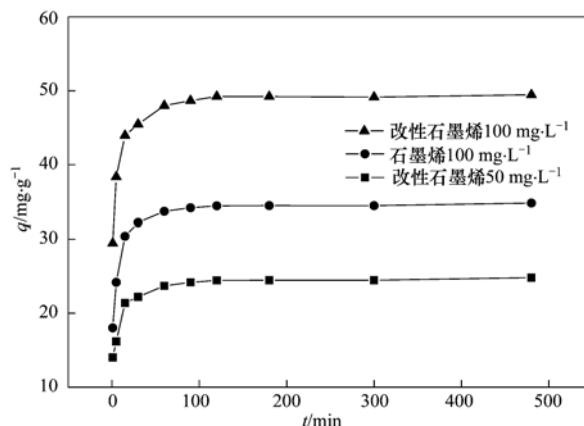


图8 反应时间对石墨烯改性前后吸附亚甲基蓝的影响

Fig. 8 Effect of contact time on the adsorption of MB onto graphene and modified graphene

添加剂对 MB 的去除率基本趋于稳定. 这说明,当其他条件固定不变时,改性石墨烯吸附 MB 存在最适反应时间,因此确定后续实验中最佳反应时间为 120 min.

2.2.4 反应温度对石墨烯与改性石墨烯去除 MB 的影响

取 50 mL 初始质量浓度分别为 40、80、120、160、200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液若干份,分为 3 组,分别加入 0.1 g 石墨烯与 改性石墨烯在温度为 293、308、323 K 下反应 120 min. 如图 9 所示,在不同温度下,石墨烯与 改性石墨烯对 MB 的吸附量不同. 随着吸附温度的升高,石墨烯与 改性石墨烯对 MB

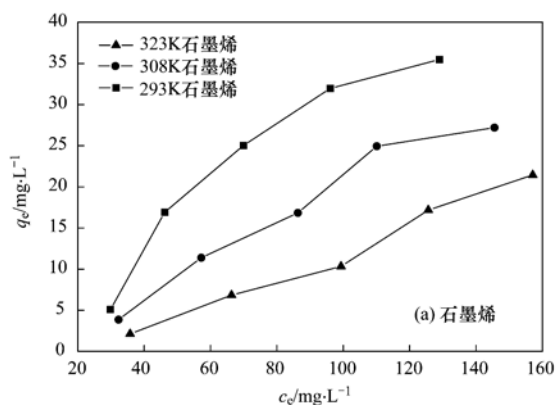


图9 反应温度对石墨烯和改性石墨烯吸附亚甲基蓝的影响

Fig. 9 Effect of temperature on the adsorption of MB onto graphene and modified graphene

吸附量逐渐减小,因此 石墨烯与 改性石墨烯对 MB 的吸附反应为放热反应. 因此确定后续实验中最佳反应温度为 293 K.

2.2.5 吸附等温线分析

最为普遍用来描述化学吸附行为的两种吸附等温线模型有 Langmuir 等温吸附方程和 Freundlich 等

温吸附方程. Langmuir 等温线是应用最为广泛的吸附模型,可以在较宽的浓度范围内很好地描述实验数据. 方程的线性形式为:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot k_L \quad (2)$$

式中, $q_{\max}$ 为最大吸附容量; c_e 为吸附达到平衡时目

标污染物溶液的浓度; q_e 为吸附达到平衡时吸附剂上吸附的目标污染物含量; k_L 是与吸附能相关的平衡常数. 以 $1/q_e$ 对 $1/c_e$ 作图得到直线, 通过斜率和截距可以计算得到 $q_{\max}$ 和 k_L .

另一种广泛使用的吸附模型为 Freundlich 方程, 它是经验方程式, 适用于不均一吸附剂表面的非理想吸附. 其方程线性形式为:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \cdot \ln c_e \tag{3}$$

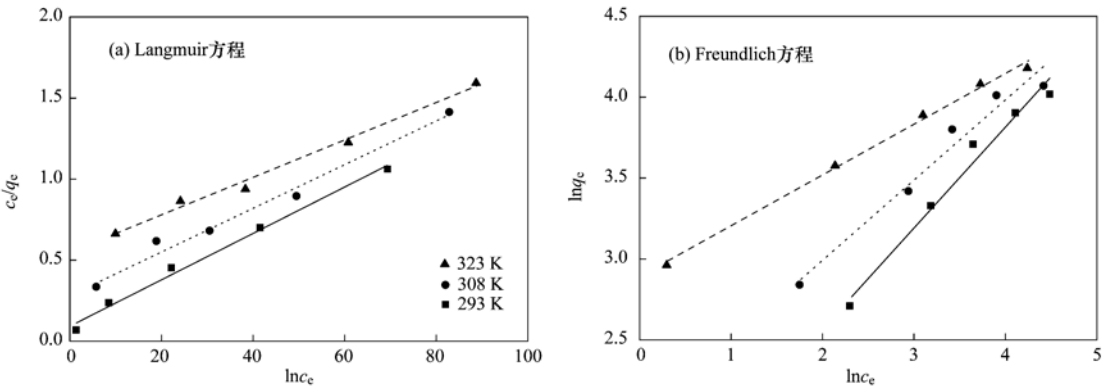


图 10 改性石墨烯对 MB 吸附的 Langmuir 方程和 Freundlich 方程线性拟合

Fig. 10 Langmuir isotherm model and Freundlich isotherm model for the MB adsorption onto modified graphene

表 1 改性石墨烯对 MB 吸附的 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合参数

Table 1 Isotherm constants and regression data for various adsorption isotherms for adsorption of MB onto modified graphene

温度/K	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_L/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$1/n$	$k_F/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
293	86.430	46.957	0.989	0.325	1.060	0.998
308	75.132	21.784	0.979	0.491	0.701	0.957
323	70.472	6.974	0.987	0.616	0.301	0.969

2.2.6 吸附动力学研究

吸附动力学实验数据可以用许多动力学方程如一级吸附速率方程、颗粒内扩散方程、二级吸附速率方程等模型进行拟合. 此次研究中采用伪一级和伪二级两种动力学模型对实验数据进行了拟合. 伪一级动力学方程可以用下式表示:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \tag{4}$$

式中, q_e 和 q_t 为吸附质在平衡时间以及时间 t 在吸附剂上的吸附量. k_1 为伪一级动力学模型的速率常数. 以 $\lg(q_e - q_t)$ 对 t 作图得到直线, 其斜率为

$-k_1/2.303$, 截距为 $\lg q_e$, 由该直线的斜率和截距可以分别得到 k_1 和 q_e 参数值^[25].

伪二级动力学方程可以用式(5)表示:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2} k_2 q_e^2 + \frac{t}{q_e} \tag{5}$$

式中, k_2 是伪二级动力学模型的平衡速率常数. 以 t/q_t 对 t 作图得到直线, 其斜率为 $1/q_e$, 截距为 $1/2k_2q_e^2$, 由该直线的斜率和截距可以分别得到 q_e 和 k_2 参数值^[26].

应用伪一级和伪二级动力学方程分别对改性石墨烯吸附 MB 实验数据进行拟合, 结果如图 11、表 2

表 2 改性石墨烯对 MB 吸附的吸附动力学参数

Table 2 Calculated kinetic parameters for pseudo first-order and second-order kinetic models for the adsorption of MB on modified graphene

浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	伪一级动力学				伪二级动力学			
	$q_{e,\text{exp}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	$q_{e,\text{cal}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$q_{e,\text{exp}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_2/min^{-1}	$q_{e,\text{cal}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
50	25.136	0.006	0.144	0.526	25.136	3.368×10^{-4}	24.869	0.999
100	50.014	0.006	0.251	0.866	50.014	2.271×10^{-5}	49.579	0.999

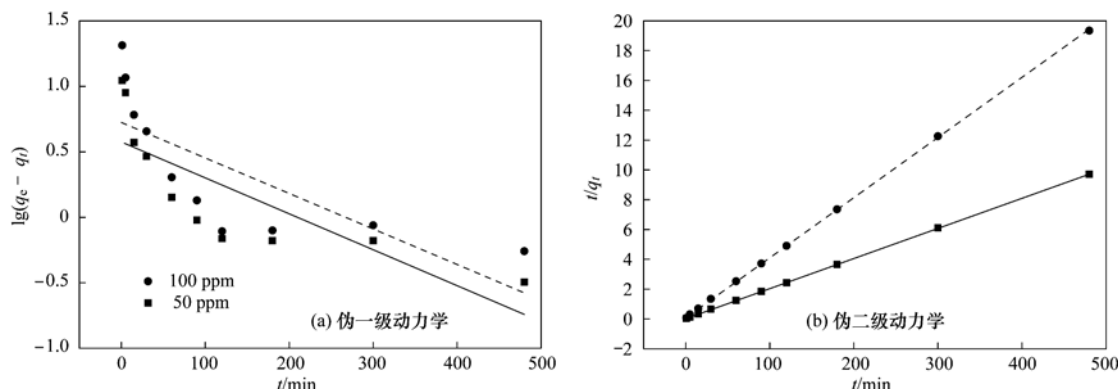


图 11 改性石墨烯对 MB 吸附的伪一级动力学拟合和伪二级动力学拟合

Fig. 11 First-order plot and Second-order plot for the adsorption of MB onto modified graphene

所示. 由表中相关系数(R^2)可以看出, 伪二级动力学模型对实验数据的拟合结果非常理想, 可以推知 MB 在改性石墨烯上的吸附动力学完全符合伪二级动力学模型.

3 结论

(1) 石墨烯制备过程中添加 CTAB 可以增大底面间距, 从而提高石墨烯去除 MB 的效率, 通过对比石墨烯改性前后对 MB 的吸附性能可知, 改性石墨烯对 MB 的吸附性能明显优于未改性石墨烯.

(2) 在处理 MB 的过程中, 改性石墨烯投加量的最佳浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 293K 为最适宜吸附反应温度, 且去除效率随反应液的初始 pH 值变化无明显变化, 即去除效率与初始 pH 值无关.

(3) 就整个吸附过程而言, 伪二级动力学模型能更好地描述 MB 在改性石墨烯上的吸附动力学行为. 该吸附材料能够快速地吸附水体中的 MB, 且其制备方法简单, 处理成本低, 去除效率高, 可应用于地下水中污染物的处理.

参考文献:

- [1] Khattri S D, Singh M K. Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1-3): 1089-1094.
- [2] Annadurai G, Juang R S, Leed D J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **92**(3): 263-274.
- [3] 钟远红, 梁晓亮, 朱建喜, 等. 钕掺杂磁铁矿对亚甲基蓝的吸附性能研究 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(6): 1568-1574.
- [4] 张林生, 蒋岚岚. 染料废水的脱色方法 [J]. *化工环保*, 2000, **20**(1): 14-18.
- [5] 宋应华, 朱家文, 陈葵, 等. 大孔吸附树脂对红霉素的平衡吸附行为及其热力学性质 [J]. *化工学报*, 2006, **57**(4): 715-718.
- [6] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, **6**(3): 183-191.
- [7] Huang X, Qi X Y, Boey F, *et al.* Graphene-based composites [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**(2): 666-686.
- [8] Deng X J, Lü L L, Li H W, *et al.* The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **183**(1-3): 923-930.
- [9] Wang B, Chang Y H, Zhi L J. High yield production of graphene and its improved property in detecting heavy metal ions [J]. *New Carbon Materials*, 2011, **26**(1): 31-35.
- [10] Ramesha G K, Vijaya Kumara A, Muralidhara H B, *et al.* Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **361**(1): 270-277.
- [11] Li Y H, Zhang P, Du Q J, *et al.* Adsorption of fluoride from aqueous solution by graphene [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **363**(1): 348-354.
- [12] Shu Y H, Li L S, Zhang Q Y, *et al.* Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for sorption of chlorobenzenes on CTMAB modified bentonite and kaolinite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **173**(1-3): 47-53.
- [13] Jin Y J, Liu F, Tong M P, *et al.* Removal of arsenate by cetyltrimethylammonium bromide modified magnetic nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **227-228**: 461-468.
- [14] Guo H L, Wang X F, Qian Q Y, *et al.* A green approach to the synthesis of graphene nanosheets [J]. *ACS Nano*, 2009, **3**(9): 2653-2659.
- [15] Stankovich S, Piner R D, Chen X Q, *et al.* Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of Poly(sodium 4-styrenesulfonate) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16**(4): 155-158.
- [16] 王通, 朱润良, 葛飞, 等. CTMAB/CPAM 复合改性膨润土吸附水中苯酚和硝基苯 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(2): 385-389.
- [17] 朱润良, 朱利中, 朱建喜. Al-CTMAB 复合膨润土同时吸附处理水中非和磷酸根 [J]. *环境科学*, 2006, **27**(1): 91-94.

- [18] Shakir K, Ghoneimy H F, Elkafray A F, *et al.* Removal of catechol from aqueous solutions by adsorption onto organophilic-bentonite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **150**(3): 765-773.
- [19] Chen B L, Huang W H, Mao J F, *et al.* Enhanced sorption of naphthalene and nitroaromatic compounds to bentonite by potassium and cetyltrimethylammonium cations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **158**(1): 116-123.
- [20] Hu B J, Luo H J. Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxylaluminum and cetyltrimethylammonium bromide[J]. *Applied Surface Science*, 2010, **257**(3): 769-775.
- [21] Hu B J, Luo H J, Chen H, *et al.* Adsorption of chromate and para-nitrochlorobenzene on inorganic-organic montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2011, **51**(1-2): 198-201.
- [22] Zhang K, Mao L, Zhang L L, *et al.* Surfactant-intercalated, chemically reduced graphene oxide for high performance supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(20): 7302-7307.
- [23] Wu Y, Luo H J, Wang H, *et al.* Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by graphene modified with cetyltrimethylammonium bromide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **394**(15): 183-191.
- [24] 徐仁扣, 赵安珍, 肖双成, 等. 农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用[J]. *环境科学*, 2012, **33**(1): 142-146.
- [25] 郭平, 马小凡, 康春莉, 等. 天然水体中优势菌种非活性细胞吸附 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的热力学及动力学研究[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2004, **42**(4): 633-635.
- [26] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **136**(3): 681-689.

CONTENTS

Aerosol Optical Properties During Different Air-Pollution Episodes over Beijing	SHI Chan-zhen, YU Xing-na, ZHOU Bin, <i>et al.</i> (4139)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Aerosol Ions over the Bohai Sea and the North Yellow Sea in Autumn	ZHANG Yan, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (4146)
Spatial Distribution Characteristics of Carbonaceous Aerosol During Summer in Beibu Gulf Zone, China	YANG Yi-hong, TAO Jun, GAO Jian, <i>et al.</i> (4152)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Greenhouse Gas by an Improved FTIR	XIA Ling-jun, LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (4159)
Distribution of CH ₄ in the Suburb of Changsha City, China	LIU Lu-ning, WANG Ying-hong, XU Xiao-juan, <i>et al.</i> (4165)
Chemical Composition of <i>n</i> -Alkanes in Wheat Straw and Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (4171)
Degradation of the Absorbed Methyl Mercaptan by Persulfate in Alkaline Solution	YANG Shi-ying, WANG Lei-lei, FENG Lin-yu, <i>et al.</i> (4178)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from the Full Process of Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost ...	ZHONG Jia, WEI Yuan-song, ZHAO Zhen-feng, <i>et al.</i> (4186)
Distribution and Physicochemical Properties of Aquatic Colloids in the Yangtze Estuarine and Coastal Ecosystem	GU Li-jun, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4195)
Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Estuaries Surface Sediments from the Haihe River Basin	 LÜ Shu-cong, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4204)
Distribution of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate in Water and the Sediment in Fenhe River, Shanxi Province	Higashiguchi Tomohiro, SHI Jiang-hong, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4211)
Analysis on Nitrogen and Phosphorus Loading of Non-point Sources in Shiqiao River Watershed Based on L-THIA Model	LI Kai, ZENG Fan-tang, FANG Huai-yang, <i>et al.</i> (4218)
Pollutant Source Apportionment of Combined Sewer Overflows Using Chemical Mass Balance Method	DAI Mei-hong, LI Tian, ZHANG Wei (4226)
Simulated Study of Algal Fatty Acid Degradation in Hypoxia Seawater-Sediment Interface Along China Coastal Area	SUI Wei-wei, DING Hai-bing, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4231)
Influence of Two Different Species of Aquatic Plant Communities on the Concentration of Various Nitrogen Forms in Sediment of Lake Taihu	 MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (4240)
Study on Removal Rule of Endosulfan in Surface Flow Constructed Wetland	QIN Jing, GAO Fu-wei, XIE Hui-jun (4251)
Accumulation and Transformation of Different Arsenic Species in Nonaxenic <i>Dunaliella salina</i>	WANG Ya, ZHANG Chun-hua, WANG Shu, <i>et al.</i> (4257)
Evaluation of <i>in situ</i> Capping with Lanthanum-Modified Zeolite to Control Phosphate and Ammonium Release from Sediments in Heavily Polluted River	 LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (4266)
Effects of Invertebrate Bioturbation on Vertical Hydraulic Conductivity of Streambed for a River	REN Chao-liang, SONG Jin-xi, YANG Xiao-gang, <i>et al.</i> (4275)
Formation of Disinfection By-products by <i>Microcystis aeruginosa</i> Intracellular Organic Matter; Comparison Between Chlorination and Bromination	 TIAN Chuan, GUO Ting-ting, LIU Rui-ping, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Natural Organic Matter on Coagulation Efficiency and Characterization of the Flocs Formed	XU Lei, YU Wen-zheng, LIANG Liang, <i>et al.</i> (4290)
DOM Membrane Fouling and Effects on Rejection Behaviors of NF Membranes	FENG Gui-zhen, DONG Bing-zhi (4295)
Removal of Hg in Wastewater by Zero-Valent Iron	ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, QIU Xin-kai, <i>et al.</i> (4304)
Catalytic Dechlorination of 2,4-D in Aqueous Solution by Fe ₃ O ₄ -Stabilized Nanoscale Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, LIANG Si, ZENG Si-si, <i>et al.</i> (4311)
Comparative Study on Adsorption Behaviors of Natural Organic Matter by Powered Activated Carbons with Different Particle Sizes	LI Zheng-jian, SHI Bao-you, WANG Dong-sheng (4319)
Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Chloride (CPC)-Modified Activated Carbon as the Adsorbent	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4325)
Adsorption Properties of Modified Graphene for Methylene Blue Removal from Wastewater	WU Yan, LUO Han-jin, WANG Hou, <i>et al.</i> (4333)
Application of Classical Isothermal Adsorption Models in Heavy Metal Ions/Diatomite System and Related Problems	ZHU Jian, WU Qing-ding, WANG Ping, <i>et al.</i> (4341)
Effects of Nitrate on Anoxic/Anaerobic Oxidation of Methane in the Aged Refuse	LIU Yan-yan, LONG Yan, YIN Hua, <i>et al.</i> (4349)
Study on the Biotransformation of Sulfate and Ammonia in Anaerobic Conditions	ZHANG Li, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4356)
Characteristics of Sulfate Reduction-Ammonia Oxidation Reaction	YUAN Yi, HUANG Yong, LI Xiang, <i>et al.</i> (4362)
Analysis of Hydrogen-production Performance in a UASB System at Low pH	ZHAO Jian-hui, ZHANG Bai-hui, LI Ning, <i>et al.</i> (4370)
Preparation of Red Mud Loaded Co Catalysts; Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Activity Evaluation	LI Hua-nan, XU Bing-bing, QI Fei, <i>et al.</i> (4376)
Toxic Effects of High Concentrations of Ammonia on <i>Euglena gracilis</i>	LIU Yan, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (4386)
Influence of Image Process on Fractal Morphology Characterization of NAPLs Vertical Fingering Flow	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4392)
Changing Characteristics of Organic Matter and pH of Cultivated Soils in Zhejiang Province over the Last 50 Years	ZHANG Ming-kui, CHANG Yue-chang (4399)
Study on Selenium Contents of Typical Selenium-rich Soil in the Middle Area of Zhejiang and Its Influencing Factors	HUANG Chun-lei, SONG Ming-yi, WEI Ying-chun (4405)
Spatial Distribution Characteristics of Fe and Mn Contents in the New-born Coastal Marshes in the Yellow River Estuary	SUN Wen-guang, GAN Zhuo-ting, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (4411)
Level, Composition and Sources of Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Chongming Island	SUN Yang-zhao, WANG Xue-tong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4420)
Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Soil from Daiyun Mountain Range in Fujian, China	QU Cheng-kai, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (4427)
Levels of PCDD/Fs and Dioxin-Like PCBs in Soils Near E-Waste Dismantling Sites	SHAO Ke, YIN Wen-hua, ZHU Guo-hua, <i>et al.</i> (4434)
Chemical Form Changes of Exogenous Water Solution Fluoride and Bioavailability in Tea Garden Soil	CAI Hui-mei, PENG Chuan-yi, CHEN Jing, <i>et al.</i> (4440)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Vegetation Restoration of Different Types of Coal Mine Spoil Banks	ZHAO Ren-xin, GUO Wei, FU Rui-ying, <i>et al.</i> (4447)
Effects of the Arbuscular Mycorrhizal Fungi on Environmental Phytoremediation in Coal Mine Areas	LI Shao-peng, BI Yin-li, KONG Wei-ping, <i>et al.</i> (4455)
Preliminary Analysis of Manganese Uptake Mechanism in the Hyperaccumulator <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LI Ren-ying, LIU Cui-ying, <i>et al.</i> (4460)
Research on the Bioaccessibility of HgS by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	CHEN Yan, WANG Hui, SI You-bin (4466)
Study on IEUBK Model Localization Based on Behavior Parameters of Children from Southwestern China	JIANG Bao, CUI Xiao-yong (4473)
Sorption and Desorption Characteristics of Different Structures of Organic Phosphorus onto Aluminum (Oxyhydr) Oxides	LIU Fei, ZHANG Yan-yi, YAN Yu-peng, <i>et al.</i> (4482)
Study on the Occurrence of Ferrum in Coal by Ultrasound-assisted Sequential Chemical Extraction	XIONG Jin-yu, LI Han-xu, DONG Zhong-bing, <i>et al.</i> (4490)
A Review of Uptake, Translocation and Phytotoxicity of Engineered Nanoparticles in Plants	YANG Xin-ping, ZHAO Fang-Jie (4495)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年11月15日 34卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 11 Nov. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人