

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第2期

Vol.35 No.2

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

我国环境空气中颗粒物达标统计要求研究	王帅,丁俊男,王瑞斌,李健军,孟晓艳,杨彬,林宏 (401)
北京城区 PM _{2.5} 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析	陶俊,张仁健,段菁春,荆俊山,朱李华,陈忠明,赵岳,曹军骥 (411)
北京地区冬春 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 污染水平时空分布及其与气象条件的关系	赵晨曦,王云琦,王玉杰,张会兰,赵冰清 (418)
北京市 PM _{2.5} 可吸入颗粒物反演及其时空分布分析	王艳慧,肖瑶 (428)
杭州市春季大气超细颗粒物粒径谱分布特征	谢小芳,孙在,杨文俊 (436)
春节期间南京市大气气溶胶粒径分布特征	王红磊,朱彬,沈利娟,刘晓慧,张泽峰,杨洋 (442)
南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征	吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,刘杰,卢霞,姜琳娟 (451)
忻州市环境空气 PM ₁₀ 中有机碳和元素碳污染特征分析	史美鲜,彭林,刘效峰,牟玲,白慧玲,刘凤娟,杨花 (458)
广州某工业区大气中 PCDD/Fs 含量水平及其季节性变化特征	青宪,苏原,苏青,张素坤,任明忠 (464)
燃煤电厂锅炉 PM _{2.5} 排放危害度评价模型建立及案例分析	史妍婷,杜谦,高建民,边昕,王知涛,董鹤鸣,韩强,曹阳 (470)
中国南海大气降水化学特征	肖红伟,龙爱民,谢露华,肖化云,刘丛强 (475)
临安本底站酸雨长期观测特征分析	李正泉,马浩,毛裕定,冯涛 (481)
北京城区大气氮湿沉降特征研究	贺成武,任玉芬,王效科,毛宇翔 (490)
烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势	贾龙,徐永福 (495)
祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰颗粒物的特征	董志文,秦大河,秦翔,杜志恒,陈记祖,任贾文 (504)
生活垃圾填埋场作业面恶臭散发率研究	羌宁,王红玉,赵爱华,袁文祥,邵俊,陈檬 (513)
生物滴滤塔处理苯酚气体研究	何觉聪,黄倩茹,陈洲洋,叶纪宏,罗雨薇,魏在山 (520)
国 V 柴油机燃用丁醇-柴油混合燃料颗粒粒径分布特性试验研究	楼狄明,徐宁,范文佳,张涛 (526)
翻堆频率对猪粪条堆肥过程温室气体和氨气排放的影响	赵晨阳,李洪枚,魏源送,钟佳,郑嘉嘉,韩圣慧,万合峰 (533)
CuBr ₂ 分解缓释-膜催化对零价汞的氧化性能研究	胡林刚,瞿赞,晏乃强,郭永福,谢江坤,贾金平 (541)
浙闽沿海岸域总溶解态无机锡的分布及影响因素研究	张许州,任景玲,刘宗广,樊孝鹏,刘诚刚,吴莹 (547)
基于双向算法的湖库允许纳污负荷量计算及案例	贾海峰,郭羽 (555)
北京平原区第四系地下水污染风险评价	郭高轩,李宇,许亮,李志萍,杨庆,许苗娟 (562)
不同季节辽河口营养盐的河口混合行为	张晋华,于立霞,姚庆祯,田琳 (569)
太湖南运河入湖河口沉积物氮素分布特征	马久远,王国祥,李振国,张佳,周锋,魏宏农,欧媛 (577)
亚热带地区潜流人工湿地木本植物筛选与净化潜力评价	陈永华,吴晓芙,郝君,陈明利,朱光玉 (585)
潜流人工湿地基质结构与水力特性相关性研究	白少元,宋志鑫,丁彦礼,游少鸿,何珊 (592)
凤眼莲对铜绿微囊藻生长及藻毒素与营养盐释放的影响	周庆,韩士群,严少华,宋伟,刘国峰 (597)
不同预氧化剂对长江原水氯(胺)化 DBPs 生成潜能的影响	田富箱,徐斌,荣蓉,陈英英,张天阳,朱贺振 (605)
溴化十六烷基吡啶改性沸石对水中菲的吸附作用	李佳,林建伟,詹艳慧,陈祖梅,王鹏钧 (611)
四环素光催化降解特性与选择性研究	宋晨怡,尹大强 (619)
微生物电解系统生物阴极的硫酸盐还原特性研究	符诗雨,刘广立,骆海萍,张仁铎,章莹颖 (626)
市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全	杨赛,周启星,华涛 (633)
膜-生物反应器处理高盐废水膜面污染物特性研究	李彬,王志刚,安莹,吴志超 (643)
臭氧-曝气生物滤池组合工艺处理石化二级出水的试验研究	刘明国,吴昌永,周岳溪,高祯,王佩超,杨琦,董德 (651)
厌氧生物法处理果胶废水的研究	陈兵兵,杨春平,黎想,代传花,彭蓝艳 (657)
氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究	赵兴兴,于水利,王哲 (663)
平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能	胡晓婧,戴婷婷,顾海东,金羽,曲娟娟 (669)
基于流态化作用的吸附反应动力学和穿透特征	王君,王瑶,黄星,袁益龙,陈瑞晖,周航,周丹丹 (678)
广州城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价	郭鹏然,雷永乾,蔡大川,张涛,吴锐,潘佳钊 (684)
中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究	张小敏,张秀英,钟大洋,江洪 (692)
废旧电容器封存点土壤中的 PCBs 污染特征和健康风险评价	周玲莉,吴广龙,薛南冬,杨兵,李发生,丁琼,周丹丹,燕云仲,刘博,韩宝禄 (704)
深圳市表层土壤多环芳烃污染及空间分异研究	章迪,曹善平,孙建林,曾辉 (711)
洋河流域万全段重金属污染风险及控制对策	谭冰,王铁宇,朱朝云,李奇峰,徐笠,吕永龙 (719)
施用组配固化剂对盆栽土壤重金属交换态含量及在水稻中累积分布的影响	曾卉,周航,邱琼瑶,廖柏寒 (727)
螯合剂复配对实际重金属污染土壤洗脱效率影响及形态变化特征	尹雪,陈家军,吕策 (733)
<i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1 的锰氧化特性研究	周娜娜,柏耀辉,梁金松,罗金明,刘锐平,胡承志,袁林江 (740)
$n(\text{NO}_3^- - \text{N})/n(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对混培养菌与纯培养菌同步脱氮除硫的影响	陈子爱,陈会娟,魏本平,刘刚金,邓良伟,吴力斌 (746)
杭州市空气微生物群落碳代谢特征研究	龚婵娟,许晶,方治国,楼秀芹,欧阳志云 (753)
鼠李糖脂逆胶束体系中纤维素酶的后萃研究	赵艳鸽,袁兴中,黄华军,崔凯龙,彭馨,彭子原,曾光明 (759)
黄海常见鱼类体内汞含量的种内和种间差异研究	朱艾嘉,许战洲,柳圭泽,邓丽杰,方宏达,黄良民 (764)
3 种 PAEs 对蚯蚓的毒性作用和组织酶活性影响的研究	王艳,马泽民,吴石金 (770)
新型保水剂应用于土壤-小白菜系统的环境安全评价	李希,贺纪正,郑袁明,郑明兰 (780)
黄河三角洲翅碱蓬湿地硫化氢和羧基硫排放动态研究	李新华,郭洪海,杨丽萍,朱振林,孙晓青 (786)
农田土壤 N ₂ O 产生的关键微生物过程及减排措施	朱永官,王晓辉,杨小茹,徐会娟,贾炎 (792)
《环境科学》征订启事 (691) 《环境科学》征稿简则 (800) 信息 (489,519,591,791)	

氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究

赵兴兴¹, 于水利^{1*}, 王哲^{1,2}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 浙江省交通规划设计研究院, 杭州 310000)

摘要: 碳纳米管吸附氧氟沙星 (OFL) 是控制其在水体中归趋的一种有效方法. 本研究讨论了多壁碳纳米管及其共混酸处理产物 (MWCNTs 和 MWCNTs-O) 对于氧氟沙星的吸附过程. 考察了吸附动力学、吸附等温线、pH 的影响和解吸过程. 结果表明, 吸附动力学曲线符合准二级动力学模型, OFL 在 MWCNTs-O 上的平衡吸附量较大; Langmuir 模型和 Freundlich 模型都能很好拟合吸附过程; pH 在 6.0 ~ 10.0 时, 平衡吸附量下降很快; 解吸过程出现了解吸滞后现象, 在 MWCNTs-O 上更为明显. 吸附热力学分析表明 OFL 在碳纳米管上的吸附作用力为分子间作用力, MWCNTs-O 上较多含氧官能团的引入为 OFL 分子的吸附提供了较多的吸附点, 有利于 OFL 分子和碳纳米管之间形成相对作用力较强的氢键, 该作用力主导了 OFL 在碳纳米管上的吸附, 解释了试验现象.

关键词: 抗生素; 氧氟沙星; 多壁碳纳米管; 吸附; 含氧官能团; 氢键

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2014)02-0663-06

Sorption Mechanism of Ofloxacin by Carbon Nanotubes

ZHAO Xing-xing¹, YU Shui-li¹, WANG Zhe^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Zhejiang Provincial Institute of Communications Planning, Design & Research, Hangzhou 310000, China)

Abstract: Sorption of ofloxacin (OFL) by carbon nanotubes is an effective method to control its fate in aquatic environment. The sorption process of OFL by mixed acid-treated and non-treated multi-walled carbon nanotubes was discussed. Sorption kinetics, sorption isotherm, desorption, sorption thermodynamics and effect of pH were investigated. The results indicated that the sorption kinetics followed the pseudo-second order kinetics model. The equilibrium sorption capacity of OFL on MWCNTs-O was higher. The sorption isotherm could be fitted by both the Langmuir and Freundlich models. The equilibrium sorption capacity dropped when the pH of aqueous solution was in the range of 6.0 to 10.0. Obvious desorption hysteresis was observed during the desorption experiments, especially on MWCNTs-O. Sorption thermodynamics analysis showed that the interactions between the OFL and sorbents were mainly between molecules. More oxygen-containing functional groups introduced on MWCNTs provided OFL molecules with more sorptive sites, which facilitated the generation of hydrogen bonds, a relatively strong interaction. The hydrogen bonds dominated the sorption process of OFL by MWCNTs/MWCNTs-O, explaining the experimental phenomena.

Key words: antibiotics; ofloxacin (OFL); multi-walled carbon nanotubes; sorption; oxygen-containing functional groups; hydrogen-bond

氧氟沙星 (Ofloxacin, OFL) 属于第三代氟喹诺酮类抗生素药物, 在医疗行业中使用非常广泛^[1]. 由于在使用过程中, OFL 作为抗生素并不能被人体或动物完全吸收, 剩余部分通过粪便和尿液又排放到环境中, 成为环境中的潜在污染物^[2]. 长时间接触该类抗生素将可能导致人类患上急性或慢性疾病, 而且长期暴露在环境中的细菌将产生耐药性, 这会导致其在临床应用中失败^[3]. 因此, 有必要开展该种抗生素在环境中的迁移转化规律研究. 目前针对该抗生素的处理方法研究主要有高级氧化、吸附、光化学降解、超声化学法等^[1,4~6].

碳纳米管作为一种一维的纳米材料, 由于其具有丰富的空隙结构、较大的比表面积使其在吸附领域存在广阔的应用前景^[7]. 研究表明, 碳纳米管吸附有机物的机制主要是疏水作用、 $\pi-\pi$

电子耦合堆叠作用、 $\pi-\pi$ 电子供体-受体 ($\pi-\pi$ EDA) 作用等^[8~12]. 此外, 碳纳米管表面的化学特性也对吸附性能有着很大影响^[13~15]. 目前, 关于碳纳米管吸附 OFL 的研究较少, 现有研究表明疏水作用并非是碳纳米管吸附 OFL 的唯一因素, 分子结构对于吸附也有一定的影响^[16,17]. 然而, 碳纳米管吸附 OFL 的主导因素尚未明确, 对于疏水作用的影响大小也模棱两可, 因此, 有待进一步了解 OFL 在碳纳米管上的吸附过程和吸附机制.

收稿日期: 2013-07-01; 修订日期: 2013-09-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50978068); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07403001)

作者简介: 赵兴兴 (1987 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: jeffreyzhaohit@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: ysl@tongji.edu.cn

本研究以多壁碳纳米管以及共混酸改性后的氧化产物作为吸附剂,分析 OFL 在碳纳米管上的吸附过程,探索碳纳米管吸附 OFL 的作用机制.

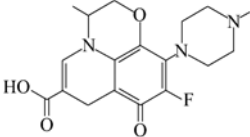
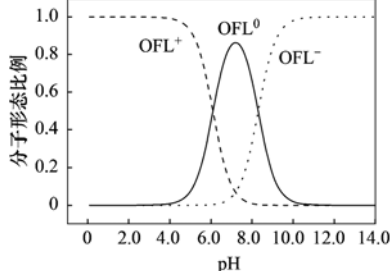
1 材料与方法

1.1 试验材料

多壁碳纳米管 (MWCNTs, 外径 10 ~ 20 nm, 内径 5 ~ 10 nm, 纯度 > 97%) 由美国塞尔登技术公司生产,氧氟沙星 (OFL) 由阿拉丁试剂 (上海) 有限公司提供, OFL 性质见表 1. 其他试剂均为分析纯. OFL 溶液由超纯水配制 (Millipore Milli-Q UV Plus system, USA).

表 1 OFL 的性质

Table 1 Characteristics of OFL

分子式	酸解离常数 pK_{a1}/pK_{a2}	结构式	不同 pH 下的形态分布
$C_{18}H_{20}FN_3O_4$	6.1/8.3		

1.2 试验方法

碳纳米管采用共混酸法改性,将碳纳米管加入到 150 mL 浓硫酸和 50 mL 硝酸的混合溶液中,在 353K 下分别搅拌回流 5 h,冷却、稀释,用 0.22 μm 的聚乙烯滤膜抽滤,用蒸馏水洗至滤液呈中性,于 378K 下烘干 24 h 研磨后备用^[18]. 将改性后的 MWCNTs 标记为 MWCNTs-O. MWCNTs 表面含氧官能团用 bohem 滴定法测得^[19],等电点 (pH_{zpc}) 用

Zeta 电位分析仪 (Zetasizer Nano Z, 英国马尔文公司) 测定,比表面积和孔结构利用比表面积和孔隙分析仪 (ASAP2020, 美国麦克公司) 在 77K 下对 N_2 吸附-解吸等温线测定;比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算,中孔体积采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法计算. 红外分析采用红外光谱仪 (Nicolet 6700 型, 美国尼高力仪器公司). MWCNTs 和 MWCNTs-O 的性质见表 2.

表 2 氧化前后碳纳米管的性质

Table 2 Properties of MWCNTs/MWCNTs-O

吸附剂	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	中孔体积 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	pH_{zpc}	羧基含量 $/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	羟基含量 $/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	内酯基含量 $/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	总含量 $/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
MWCNTs	234	0.619	6.17	0.092	0.031	0.004	0.127
MWCNTs-O	248	0.814	3.62	1.436	0.591	0.022	2.049

OFL 溶解在背景溶液中,背景溶液由 0.02 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl (保持溶液的离子强度) 和 200 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaN_3 (抑制微生物活性) 配制. 在 40 mL 玻璃离心管中加入 10.0mg 的碳纳米管,加入 20 mL 的 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ OFL 溶液 (pH 为 6.0 ± 0.1),放入摇床中振荡 (298K, 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$),间隔一段时间取样. 样品取出后通过 0.22 μm 的针式滤头过滤后测定 OFL 浓度,绘制吸附动力学曲线.

将 10 mg MWCNTs 或 MWCNTs-O 加入到一系列不同浓度的 OFL 溶液中,恒温振荡至平衡,样品处理后测定浓度,绘制吸附等温线. 该试验完成后立即在相同温度下进行解吸试验. 离心进行固液分离后,取出一定体积的上清液并加入相同体积的背

景溶液,放入摇床中继续反应. 解吸时间同吸附平衡所用的时间相同,均为 24 h,这个过程重复 2 次. 每次解吸后取 2 mL 上清液处理后测定 OFL 浓度,通过计算得到吸附质在固相中的浓度.

考察温度和 pH 对 MWCNTs/MWCNTs-O 吸附 OFL 的影响,研究和验证吸附机制,温度范围为 288 ~ 308 K, pH 范围为 2.0 ~ 13.0, MWCNTs/MWCNTs-O 投加量为 10 mg, OFL 的初始浓度均为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

OFL 浓度的测定用高效液相色谱法 (HPLC, Agilent Technologies 1200) 进行检测,选用反相 C8 色谱柱 (5 μm , 4.6 mm $\times$ 150 mm),紫外检测波长为 286 nm,流动相乙腈: 水 (0.1% 甲酸) = 10: 90,流速

1 mL·min⁻¹, 停留时间 4.6 min.

2 结果与分析

2.1 OFL 在 MWCNTs/MWCNTs-O 的吸附动力学模型

图 1 是 OFL 在 MWCNTs 和 MWCNTs-O 上的吸附动力学曲线. 通过拟合曲线发现, 准二级动力学方程能够很好地拟合碳纳米管对 OFL 的吸附. 准二级动力学方程见式 (1):

$$\frac{1}{S_t} = \frac{1}{kS_e^2 t} + \frac{1}{S_e} \tag{1}$$

式中, k 为准二级动力学方程的速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$], t 为吸附时间 (min), S_t 和 S_e 分别代表在 t 时间和平衡时碳纳米管的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 拟合参数如表 3.

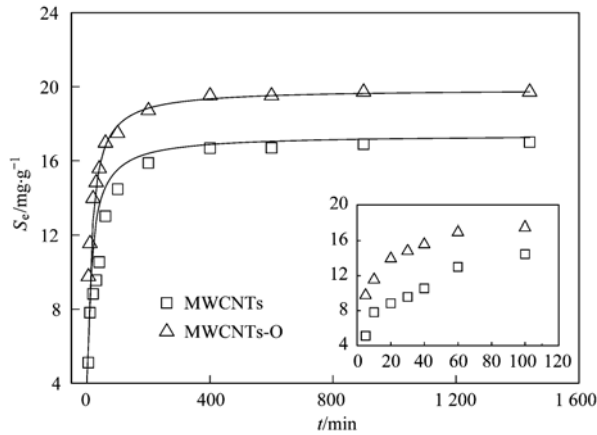


图 1 OFL 在 MWCNTs 和 MWCNTs-O 上的吸附动力学曲线
Fig. 1 Sorption kinetics curve of OFL on MWCNTs/MWCNTs-O

MWCNTs 和 MWCNTs-O 在前 60 min 的吸附都非常迅速, 在 100 min 时吸附量已达到平衡吸附量的 95% 以上, 可以认为已达到吸附平衡, MWCNTs-O 速率常数 k 远大于 MWCNTs, 平衡吸附量也大于

MWCNTs. 有研究表明, 中孔体积能够增加化合物扩散作用的初始速率^[20]. 由于 MWCNTs 的中孔体积较大, 吸附速率较大. 而平衡吸附量的差异可能是由于 MWCNTs-O 能够提供较多的吸附点参与 OFL 的吸附.

表 3 OFL 在 MWCNTs/MWCNTs-O 上的准二级动力学方程拟合参数

Table 3 Pseudo-second order rate equation parameters of SMZ and OFL on MWCNTs/MWCNTs-O

吸附剂	S_e	$k \times 10^3$	R^2
	/mg·g ⁻¹	/g·(mg·min) ⁻¹	
MWCNTs	18.06	3.58	0.994 8
MWCNTs-O	19.91	9.73	0.990 5

2.2 吸附等温线

采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型吸附数据进行拟合分析, Langmuir 方程如式 (2), Freundlich 方程如式 (3):

$$S_e = \frac{S_m c_e}{c_e + K_L} \tag{2}$$

$$S_e = K_F c_e^n \tag{3}$$

式中, S_e 是平衡吸附量, c_e 是吸附平衡浓度, S_m 是 Langmuir 方程拟合的最大吸附量, K_L ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为吸附常数; K_F 是吸附亲和系数, n 为 Freundlich 线性指数.

在 288、298、308 K 下做吸附试验, 相应吸附等温线数据拟合的结果见表 4. Langmuir 模型和 Freundlich 模型都能够很好地拟合试验数据, Freundlich 模型拟合效果更好 ($R^2 > 0.99$). 图 2 是 298K 时 OFL 在 MWCNTs/MWCNTs-O 上的 Freundlich 吸附等温线. Langmuir 方程拟合最大吸附量 MWCNTs 大于 MWCNTs-O. 通过比较 Freundlich 方程中的 K_F , $\text{MWCNTs-O} > \text{MWCNTs}$, 这些结果说明 MWCNTs-O 引入的含氧官能团对于吸附起到了促进作用.

表 4 OFL 在 MWCNTs/MWCNTs-O 上的吸附等温线拟合参数

Table 4 Isotherm parameters for OFL on MWCNTs/MWCNTs-O

吸附剂	温度/K	Langmuir 等温线			Freundlich 等温线		
		$S_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$K_L/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	R^2	K_F	n	R^2
MWCNTs	288	68.08	4.880	0.929 7	19.669	0.320	0.994 6
	298	66.78	8.893	0.969 5	12.720	0.403	0.987 8
	308	62.81	16.883	0.934 9	10.091	0.414	0.992 5
MWCNTs-O	288	90.73	3.512	0.900 8	25.201	0.322	0.996 0
	298	87.76	8.122	0.975 0	16.246	0.427	0.995 8
	308	81.55	13.071	0.984 6	11.147	0.471	0.993 6

由表 2 可知, MWCNTs-O 上主要引入了羟基官能团和羧基官能团, 羟基官能团具有一定的给电子

能力使得碳环成为 π 电子供体, 羧基官能团对碳环上的电子具有吸引作用使得该碳环成为 π 电子受

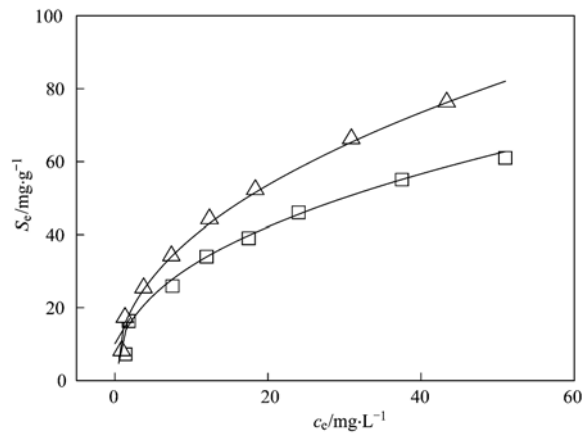


图2 OFL在MWCNTs/MWCNTs-O上的吸附等温线
Fig. 2 Sorption isotherms of OFL on MWCNTs/MWCNTs-O

体^[21]. 由于引入的羧基含量远远大于羟基,因此含氧官能团的引入使得碳环成为 π 电子受体,从OFL分子结构来看,它的苯环上连接一个氟原子,它具有很强的负电性,使得与之相连的苯环成为强 π 电子受体,造成 π — π EDA作用的减弱,而平衡吸附量反

而增加,这表明, π — π EDA作用并不是碳纳米管吸附OFL的主导机制.

根据表4中的拟合数据,对碳纳米管吸附OFL的过程进行热力学分析,可以发现平衡吸附量是随着温度的升高而降低的,这说明碳纳米管对OFL的吸附是放热反应. 由此计算得到的热力学函数结果列于表5中,自由能变化 ΔG 为负值,说明该吸附反应是一个自发的过程^[22],熵变 ΔS 也是负值,说明系统混乱度降低,这可能是由于吸附质分子固定在吸附剂表面,从而减少了固液界面的混乱度,而吸附过程中熵的损失需要释放热量用来补偿,释放的吸附热越多表明作用力越强,因此通过分析吸附反应的焓变可以推断吸附的主要作用力^[22,23],MWCNTs和MWCNTs-O吸附OFL的焓变分别为 $22.64\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $41.53\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,根据以往研究,吸附热范围在 $2\sim 40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间的作用力有范德华力、疏水键力、氢键和偶极作用力,说明OFL在碳纳米管上的吸附作用力主要集中在分子之间,未形成化学键^[24].

表5 MWCNTs/MWCNTs-O吸附OFL的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of OFL sorbed by MWCNTs/MWCNTs-O

吸附剂	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			ΔH $/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS $/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	288 K	298 K	308 K		
MWCNTs	-11.25	-11.01	-10.66	-22.64	-39.03
MWCNTs-O	-18.77	-18.01	-17.31	-41.53	-78.93

2.3 pH的影响

pH对碳纳米管吸附OFL的影响见图3. 当pH在 $2.0\sim 6.0$ 之间变化时,平衡吸附量变化不大;当pH在 $6.0\sim 10.0$ 时,平衡吸附量下降较快. 根据OFL分子在不同pH下的形态分布图(表1),pH在 $6.0\sim 8.0$ 时,OFL主要以分子形态存在于溶液中,此时不仅没有引起更强的吸附作用,平衡吸附量反而下降,可以看出以往研究提出的疏水作用并不能主导OFL在碳纳米管上的吸附. 当 $\text{pH}>10$ 时,平衡吸附量基本保持不变.

2.4 OFL在MWCNTs/MWCNTs-O上的解吸试验

在298 K下基于Freundlich等温线对解吸试验进行讨论,解吸等温线如图4. OFL在MWCNTs和MWCNTs-O上都出现了不同程度的解吸滞后现象,解吸滞后程度可由解吸滞后系数HI定量表示,如式(4):

$$HI = 1 - \frac{n_{\text{des}}}{n_{\text{sor}}} \tag{4}$$

式中, n_{des} 和 n_{sor} 分别是解析过程和吸附过程Freundlich模型中的线性指数. 表6列出了解吸滞

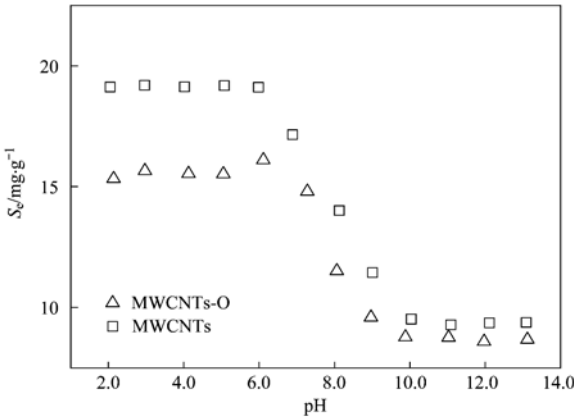


图3 pH对MWCNTs/MWCNTs-O吸附OFL的影响
Fig. 3 Effect of pH on OFL sorption by MWCNTs/MWCNTs-O

后系数HI.

通过比较HI,MWCNTs-O的滞后现象更为明显,这表明OFL与碳纳米管间形成了一种较强的作用力,通过摇床的机械振荡并不能使OFL轻易解吸下来,含氧官能团的增加使这种现象更加明显. 而随着OFL初始浓度的增加,滞后系数逐渐变小,可能是由于碳纳米管表面的专性吸附点的数量是有限

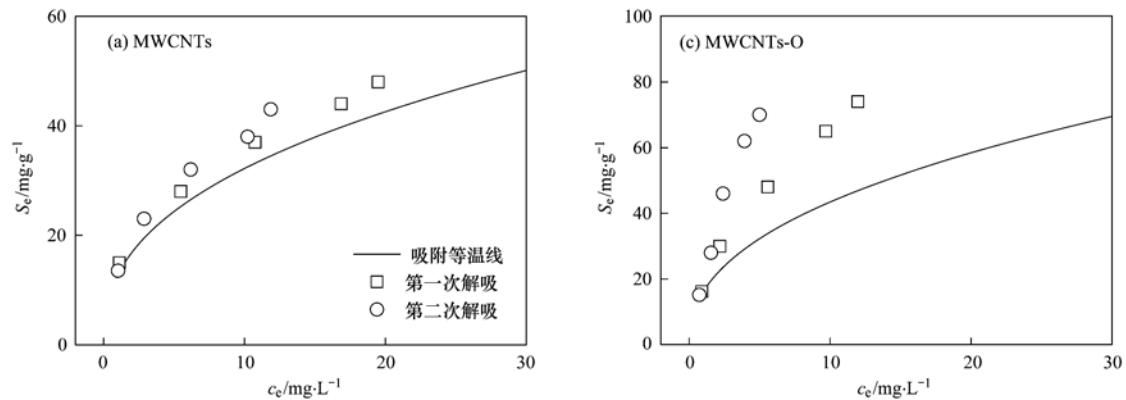


图 4 OFL 从 MWCNTs/MWCNTs-O 上的解吸

Fig. 4 Desorption behavior of OFL from MWCNTs/MWCNTs-O

表 6 OFL 在 MWCNTs/MWCNTs-O 上的解吸滞后系数 HI

吸附剂	初始浓度/mg·L ⁻¹				
	10	20	40	60	80
MWCNTs	0.371	0.344	0.318	0.296	0.290
MWCNTs-O	0.875	0.794	0.734	0.642	0.558

的,较高浓度下,部分 OFL 分子与这些专性吸附点结合,其余的分子通过其他较弱的作用吸附在碳纳米管上,这些较弱的作用力很容易被克服^[25].

3 讨论

图 5 是碳纳米管吸附 OFL 前后的红外光谱图. OFL 纯品在1 138 cm⁻¹和1 099 cm⁻¹的吸收峰对应的是 C—O 伸缩振动,在1 706 cm⁻¹的吸收峰对应的是羧基的伸缩振动,在1 624 cm⁻¹的吸收峰对应的是羰基的伸缩振动. 碳纳米管在1 183 cm⁻¹的吸收峰对应的是 C—O 伸缩振动,在1 716 cm⁻¹的吸收峰对应的是羧基的伸缩振动,在1 564 cm⁻¹的吸收峰对应的是石墨结构特征峰. 吸附 OFL 后碳纳米管红外光谱新增了1 618、1 467、1 263和1 099 cm⁻¹等处的 OFL 特征峰,这说明了 OFL 被碳纳米管所吸附. 同时,吸附前后 OFL 的羰基特征峰从1 624 cm⁻¹移动到1 618 cm⁻¹,羧基特征峰从1 706 cm⁻¹移动到1 718 cm⁻¹,这些表明 OFL 中羰基和羧基中的羰基氧与碳纳米管中的羟基氢之间形成了某种作用力.

从分子结构看,由于 OFL 分子上的氟原子具有很强的负电性,可以和碳纳米管中的羟基氢原子形成氢键. OFL 分子中的羰基和羧基所含的羰基氧和 MWCNTs-O 表面较多羟基氢也能形成氢键,这与红外光谱分析的结论保持一致. 这些羟基氢为 OFL 在 MWCNTs-O 上吸附提供了较多的吸附点,使得 OFL 与 MWCNTs-O 之间形成较多氢键,这是平衡吸附量

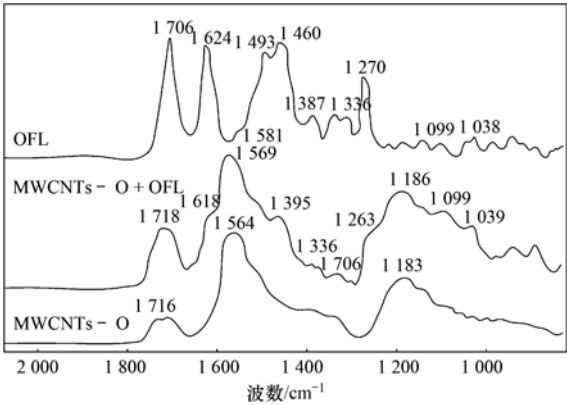


图 5 碳纳米管吸附 OFL 后的红外光谱

Fig. 5 Infrared spectroscopy of carbon nanotubes after OFL adsorption

增加的原因. 有研究表明,羧基化官能团在较高 pH 下会被电离,不利于氢键的形成^[26,27],这解释了 pH 在 6.0 ~ 10.0 时,平衡吸附量下降较快的现象,因此可以推断氢键主导了 OFL 在碳纳米管上的吸附. 当 pH > 10 时,羧基化官能团可能电离完全,由于 MWCNTs 和 MWCNTs-O 表面羟基化官能团含量较少,两者提供的吸附点差距不大,因此对于 OFL 的平衡吸附量相近,并且随着 pH 的上升,平衡吸附量变化很小. 热力学分析表明吸附过程的焓变较大,说明碳纳米管与 OFL 间形成了一种较强的分子间作用力,验证了氢键的形成,这使得 OFL 在碳纳米管上的解吸出现了较为明显的解吸滞后现象.

4 结论

- (1) 碳纳米管能够有效地吸附 OFL, 吸附在 100 min 内即可达到平衡,吸附动力学符合准二级动力学模型.
- (2) Langmuir 等温线和 Freundlich 等温线都能

较好描述其吸附过程, MWCNTs-O 对于 OFL 的平衡吸附量更大. pH 在 2.0 ~ 6.0 变化时, OFL 在碳纳米管上的平衡吸附量变化不大, pH > 6.0 时, 平衡吸附量下降较快, pH > 10 时, 平衡吸附量变化不大. 解吸试验显示 OFL 在碳纳米管上的解吸出现了较明显的解吸滞后.

(3) 通过试验结果以及吸附热力学分析, 表明碳纳米管上的吸附 OFL 作用力主要为分子间作用力, 而相对作用力较强的氢键是碳纳米管吸附 OFL 的主导机制.

(4) 碳纳米管在温度较低, pH ≤ 6 时, 对 OFL 有较好的吸附效果.

参考文献:

- [1] Sun J H, Song M K, Feng J L, *et al.* Highly efficient degradation of ofloxacin by UV/Oxone/Co²⁺ oxidation process [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19** (5): 1536-1543.
- [2] Ashton D, Hilton M, Thomas K V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **333**(1-3): 167-184.
- [3] Park S, Choi K. Hazard assessment of commonly used agricultural antibiotics on aquatic ecosystems [J]. *Ecotoxicology*, 2008, **17**(6): 526-538.
- [4] 庞会玲, 杨桂朋, 高先池, 等. pH 及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响 [J]. *环境科学*, 2012, **33** (1): 129-134.
- [5] 邵萌, 杨桂朋, 张洪海. 水体中氧氟沙星的光化学降解研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(2): 476-480.
- [6] Hapeshi E, Achilleos A, Papaioannou A, *et al.* Sonochemical degradation of ofloxacin in aqueous solutions [J]. *Water Science and Technology*, 2010, **61**(12): 3141-3146.
- [7] Wang X S, Li Q Q, Xie J, *et al.* Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates [J]. *Nano Letters*, 2009, **9**(9): 3137-3141.
- [8] Long R Q, Yang R T. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**(9): 2058-2059.
- [9] Arasteh R, Masoumi M, Rashidi A M, *et al.* Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions [J]. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(14): 4447-4455.
- [10] Chen W, Duan L, Zhu D Q. Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(24): 8295-8300.
- [11] Chen W, Duan L, Wang L L, *et al.* Adsorption of hydroxyl- and amino-substituted aromatics to carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(18): 6862-6868.
- [12] Chen J Y, Chen W, Zhu D. Adsorption of nonionic aromatic compounds to single-walled carbon nanotubes: Effects of aqueous solution chemistry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(19): 7225-7230.
- [13] Cho H H, Smith B A, Wnuk J D, *et al.* Influence of surface oxides on the adsorption of naphthalene onto multiwalled carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42** (8): 2899-2905.
- [14] Xu D, Tan X L, Chen C L, *et al.* Removal of Pb(II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**(1-3): 407-416.
- [15] Behdani F N, Rafsanjani A T, Torab-Mostaedi M, *et al.* Adsorption ability of oxidized multiwalled carbon nanotubes towards aqueous Ce(III) and Sm(III) [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2012, **30**(2): 448-455.
- [16] Peng H, Pan B, Wu M, *et al.* Adsorption of ofloxacin and norfloxacin on carbon nanotubes: hydrophobicity- and structure-controlled process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **233-234**: 89-96.
- [17] Peng H, Pan B, Wu M, *et al.* Adsorption of ofloxacin on carbon nanotubes: solubility, pH and cosolvent effects [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **211-212**: 342-348.
- [18] Saito T, Matsushige K, Tanaka K. Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2002, **323**(1-4): 280-283.
- [19] Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon-blacks and other carbons [J]. *Carbon*, 1994, **32**(5): 759-769.
- [20] Guibal E, McCarrick P, Tobin J M. Comparison of the sorption of anionic dyes on activated carbon and chitosan derivatives from dilute solutions [J]. *Separation Science and Technology*, 2003, **38**(12-13): 3049-3073.
- [21] Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials [J]. *Carbon*, 2004, **42**(1): 83-94.
- [22] Wang X L, Shu L, Wang Y Q, *et al.* Sorption of peat humic acids to multi-walled carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(21): 9276-9283.
- [23] Yang K, Xing B S. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **145**(2): 529-537.
- [24] Von Oepen B, Kördel W, Klein W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106 [J]. *Chemosphere*, 1991, **22**(3-4): 285-304.
- [25] Pan B, Lin D H, Mashayekhi H, *et al.* Adsorption and hysteresis of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on carbon nanomaterials [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(15): 5480-5485.
- [26] Pan B, Xing B S. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(24): 9005-9013.
- [27] Peng X J, Li Y H, Luan Z K, *et al.* Adsorption of 1, 2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, **376**(1-2): 154-158.

CONTENTS

Form of the Particulate Matter Ambient Air Standards in China	WANG Shuai, DING Jun-nan, WANG Rui-bin, <i>et al.</i> (401)
Seasonal Variation of Carcinogenic Heavy Metals in PM _{2.5} and Source Analysis in Beijing	TAO Jun, ZHANG Ren-jian, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (411)
Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} and PM ₁₀ Pollution Status and the Correlation of Particulate Matters and Meteorological Factors During Winter and Spring in Beijing	ZHAO Chen-xi, WANG Yun-qi, WANG Yu-jie, <i>et al.</i> (418)
Inversion and Spatial-Temporal Distribution Analysis on PM _{5.0} Inhalable Particulate in Beijing	WANG Yan-hui, XIAO Yao (428)
Characterization of Ultrafine Particle Size Distribution in the Urban Atmosphere of Hangzhou in Spring	XIE Xiao-fang, SUN Zai, YANG Wen-jun (436)
Size Distributions of Aerosol During the Spring Festival in Nanjing	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (442)
Size Distributions of Organic Carbon and Elemental Carbon in Nanjing Aerosol Particles	WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (451)
Characterization of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ in Xinzhou City	SHI Mei-xian, PENG Lin, LIU Xiao-feng, <i>et al.</i> (458)
Seasonal Variation of Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Atmosphere of an Industrial Area, Guangzhou	QING Xian, SU Yuan, SU Qing, <i>et al.</i> (464)
Hazard Evaluation Modeling of Particulate Matters Emitted by Coal-Fired Boilers and Case Analysis	SHI Yan-ting, DU Qian, GAO Jian-min, <i>et al.</i> (470)
Chemical Characteristics of Precipitation in South China Sea	XIAO Hong-wei, LONG Ai-min, XIE Lu-hua, <i>et al.</i> (475)
Analysis of Acid Rain Characteristics of Lin'an Regional Background Station Using Long-term Observation Data	LI Zheng-quan, MA Hao, MAO Yu-ding, <i>et al.</i> (481)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition in Beijing Urban Area	HE Cheng-wu, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (490)
Studies of Ozone Formation Potentials for Benzene and Ethylbenzene Using a Smog Chamber and Model Simulation	JIA Long, XU Yong-fu (495)
Characteristics of Fly Ash Particles Deposition in the Snowpack of Laohugou Glacier No. 12 in Western Qilian Mountains, China	DONG Zhi-wen, QIN Da-he, QIN Xiang, <i>et al.</i> (504)
Odor Emission Rate of Municipal Solid Waste from Landfill Working Area	QIANG Ning, WANG Hong-yu, ZHAO Ai-hua, <i>et al.</i> (513)
Gaseous Phenol Removal in a Bio-Trickling Filter	HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> (520)
Particulate Distribution Characteristics of Chinese Phrase V Diesel Engine Based on Butanol-Diesel Blends	LOU Di-ming, XU Ning, FAN Wen-jia, <i>et al.</i> (526)
Effects of Turning Frequency on Emission of Greenhouse Gas and Ammonia During Swine Manure Windrow Composting	ZHAO Chen-yang, LI Hong-mei, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (533)
Oxidation of Mercury by CuBr ₂ Decomposition Under Controlled-Release Membrane Catalysis Condition	HU Lin-gang, QU Zan, YAN Nai-qiang, <i>et al.</i> (541)
Distributions and Influencing Factors of Total Dissolved Inorganic Antimony in the Coastal Area of Zhejiang and Fujian	ZHANG Xu-zhou, REN Jing-ling, LIU Zong-guang, <i>et al.</i> (547)
Calculation of Allowable Pollution Loads for Lake and Reservoir Based on Bi-direction Algorithm and Its Case Study	JIA Hai-feng, GUO Yu (555)
Risk Assessment of Quaternary Groundwater Contamination in Beijing Plain	GUO Gao-xuan, LI Yu, XU Liang, <i>et al.</i> (562)
Mixing Behavior of Nutrients in Different Seasons at Liaohe Estuary	ZHANG Jin-hua, YU Li-xia, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (569)
Distribution of Nitrogen in the Sediment of Taige South River Estuary	MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (577)
Selection and Purification Potential Evaluation of Woody Plant in Vertical Flow Constructed Wetlands in the Subtropical Area	CHEN Yong-hua, WU Xiao-fu, HAO Jun, <i>et al.</i> (585)
Correlation of Substrate Structure and Hydraulic Characteristics in Subsurface Flow Constructed Wetlands	BAI Shao-yuan, SONG Zhi-xin, DING Yan-li, <i>et al.</i> (592)
Impacts of <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms Stress on the Growth Characteristics, Microcystins and Nutrients Release of <i>Microcystis aeruginosa</i>	ZHOU Qing, HAN Shi-qun, YAN Shao-hua, <i>et al.</i> (597)
Effects of Different Pre-oxidants on DBPs Formation Potential by Chlorination and Chloramination of Yangtze River Raw Water	TIAN Fu-xiang, XU Bin, RONG Rong, <i>et al.</i> (605)
Adsorption of Phenanthrene from Aqueous Solution on Cetylpyridinium Bromide (CPB)-Modified Zeolite	LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (611)
Characteristics and Selectivity of Photocatalytic-Degradation of Tetracycline Hydrochloride	SONG Chen-yi, YIN Da-qiang (619)
Characterization of Biocatalysed Sulfate Reduction in a Cathode of Microbial Electrolysis System	FU Shi-yu, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (626)
Characteristics of Dissolved Organic Matter in A/DAT-IAT System for Municipal Wastewater Treatment Based on Ecological Safety	YANG Sai, ZHOU Qi-xing, HUA Tao (633)
Membrane Surface Fouling Properties in MBRs for High-Salinity Wastewater Treatment	LI Bin, WANG Zhi-wei, AN Ying, <i>et al.</i> (643)
Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Ozone-biological Aerated Filter	LIU Ming-guo, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (651)
Treatment of Pectin Wastewater by Anaerobic Biological Process	CHEN Bing-bing, YANG Chun-ping, LI Xiang, <i>et al.</i> (657)
Sorption Mechanism of Ofloxacin by Carbon Nanotubes	ZHAO Xing-xing, YU Shui-li, WANG Zhe (663)
Biosorption Characteristics of Cu ²⁺ by Spent Substrate of <i>Pleurotus</i> Oyster	HU Xiao-jing, ZANG Ting-ting, GU Hai-dong, <i>et al.</i> (669)
Adsorption Dynamics and Breakthrough Characteristics Based on the Fluidization Condition	WANG Jun, WANG Yao, HUANG Xing, <i>et al.</i> (678)
Characteristics of Speciation and Evaluation of Ecological Risk of Heavy Metals in Sewage Sludge of Guangzhou	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, CAI Da-chuan, <i>et al.</i> (684)
Spatial Distribution and Accumulation of Heavy Metal in Arable Land Soil of China	ZHANG Xiao-min, ZHANG Xiu-ying, ZHONG Tai-yang, <i>et al.</i> (692)
Pollution Patterns and Health Risk Assessment for Polychlorinated Biphenyls in Soils from a Capacitor Storage Site	ZHOU Ling-li, WU Guang-long, XUE Nan-dong, <i>et al.</i> (704)
Occurrence and Spatial Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Shenzhen, China	ZHANG Di, CAO Shan-ping, SUN Jian-lin, <i>et al.</i> (711)
Risk Assessment and Countermeasures of Heavy Metals Pollution in Wanquan Segment of Yanghe River	TAN Bing, WANG Tie-yu, ZHU Zhao-yun, <i>et al.</i> (719)
Effects of Group Matching Curing Agent on Exchangeable Pb, Cd, Zn Contents in the Potted Soils and their Accumulation in Rice Plants	ZENG Hui, ZHOU Hang, QIU Qiong-yao, <i>et al.</i> (727)
Impact of Compound Chelants on Removal of Heavy Metals and Characteristics of Morphologic Change in Soil from Heavy Metals Contaminated Sites	YIN Xue, CHEN Jia-jun, LÜ Ce (733)
Characterization of Manganese Oxidation by <i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1	ZHOU Na-na, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (740)
Effects of the Ratio of NO ₃ ⁻ -N to NO ₂ ⁻ -N on the Removal of Sulfide and Nitrogen by Mixed Culture and Pure Culture	CHEN Zi-ai, CHEN Hui-juan, WEI Ben-ping, <i>et al.</i> (746)
Carbon Metabolic Characteristics of Airborne Microbes in Hangzhou	GONG Chan-juan, XU Jing, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i> (753)
Study on the Backward Extraction of Cellulase in Rhammolipid Reverse Micelles	ZHAO Yan-ge, YUAN Xing-zhong, HUANG Hua-jun, <i>et al.</i> (759)
Inner- and Inter-Species Differences of Mercury Concentration in Common Fishes from the Yellow Sea	ZHU Ai-jia, XU Zhan-zhou, LIU Gui-ze, <i>et al.</i> (764)
Study on the Effect of Enzymatic Activity and Acute Toxicity of Three PAEs on <i>Eisenia foetida</i>	WANG Yan, MA Ze-min, WU Shi-jin (770)
Environmental Safety Assessment on the New Super Absorbent Polymers Applied into a Soil-Chinese Cabbage System	LI Xi, HE Ji-zheng, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (780)
Study on Dynamics of Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide Emission Fluxes from <i>Suaeda salsa</i> Marsh in the Yellow River Estuary	LI Xin-hua, GUO Hong-hai, YANG Li-ping, <i>et al.</i> (786)
Key Microbial Processes in Nitrous Oxide Emissions of Agricultural Soil and Mitigation Strategies	ZHU Yong-guan, WANG Xiao-hui, YANG Xiao-ru, <i>et al.</i> (792)

《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2月15日 35卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 2 Feb. 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

国内外公开发行人