

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

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

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄焯, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曹辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国峰, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α -FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Sheewanella oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收锕钍沙星的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾伟铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)
《环境科学》征订启事 (1965) 《环境科学》征稿简则 (2115) 信息 (1925, 2076, 2084, 2146)	

流变相法制备包覆型 CMC-Fe⁰ 及降解水中 TCE 的研究

樊文井, 成岳*, 余淑贞, 范小丰

(景德镇陶瓷学院环境科学与工程系, 景德镇 333403)

摘要: 以廉价环保的羧甲基纤维素钠 (CMC) 为表面修饰剂, 采用流变相反应法制备包覆型纳米零价铁 (CMC-Fe⁰), 用 XRD、SEM 和 TEM、氮气吸附-脱附手段对样品进行表征, 并利用合成的零价铁粒子对三氯乙烯 (TCE) 进行还原脱氯反应。结果表明, 当 CMC-Fe⁰ 投加量为 6 g·L⁻¹, TCE 初始浓度为 5 mg·L⁻¹ 时, 反应 40 h 去除率达 100%。包覆型 CMC-Fe⁰ 对 TCE 的还原反应符合准一级反应动力学。最后, 对反应产物进行了简单易行的回收。

关键词: 流变相法; 包覆型 CMC-Fe⁰; TCE; 降解率; 反应动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2161-07 DOI: 10.13227/j.hj.kx.2015.06.033

Preparation of Coated CMC-Fe⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water

FAN Wen-jing, CHENG Yue*, YU Shu-zhen, FAN Xiao-feng

(Department of Environmental Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China)

Abstract: The coated nanoscale zero-valent iron (coated CMC-Fe⁰) was synthesized with cheap and environment friendly CMC as the coating agent using rheological phase reaction. The sample was characterized by means of XRD, SEM, TEM and N₂ adsorption-stripping and used to study reductive dechlorination of TCE. The experimental results indicated that the removal rate of TCE was about 100% when the CMC-Fe⁰ dosage was 6 g·L⁻¹, the initial TCE concentration was 5 mg·L⁻¹ and the reaction time was 40 h. The TCE degradation reaction of coated CMC-Fe⁰ followed a pseudo-first-order kinetic model. Finally, the product could be simply recovered.

Key words: rheological phase reaction method; coated CMC-Fe⁰; TCE; removal rate; reaction kinetics

地下水污染中常见的有机物有 25 种, 其中氯代有机物有 10 种, 三氯乙烯 (trichlorethylene, TCE) 是地下水中检出率最高的有机污染物^[1]。TCE 作为重要的化工原料和有机溶剂, 被广泛运用于化工领域、金属清洗、电子拆解、农药等行业^[2]。

TCE 的广泛应用, 污染了土壤和地下水, 是广泛存在于自然界的污染物之一。人体长期接触三氯乙烯会出现头痛、头晕、肠胃不适和心律不齐等慢性症状。此外, TCE 还可能导致遗传影响, 对各种细胞产生不可逆突变作用, 产生三致效应, 即致癌、致畸和致突变^[3]。

目前 TCE 污染地下水的修复方法主要有: 曝气法、活性炭吸附法、化学氧化法、化学还原法和微生物修复技术^[4]。在三氯乙烯脱氯的各种技术中, 零价铁 (zero-valent iron, ZVI) 还原技术是最有希望的^[5]。零价铁还原技术由于其原料易得、处理成本低及有效期长等特点, 引起了研究者的广泛兴趣^[6]。纳米零价铁 (nanoscale zero-valent iron, NZVI) 是一种有效地修复技术, 特别是对有机氯污染物 (如溶剂、农药)、无机阴离子和重金属^[7-9]。尽管纳米铁颗粒在脱氯方面具有显著优势, 但是由

于在水溶液中易于聚集成团失去反应活性^[10], 因此对纳米铁颗粒反应性能的改进也主要集中在将其稳定化^[11]。

本实验采用羧甲基纤维素钠 (CMC) 包覆制备纳米零价铁, 主要目的是考察此包覆型纳米铁的稳定性及对 TCE 的还原脱氯作用, 并研究其对 TCE 的降解效果、反应动力学以及反应机制, 以期为地下水中 TCE 的修复提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品制备

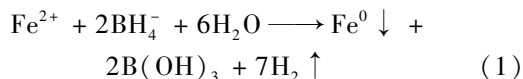
称取 4.170 3 g FeSO₄·7H₂O (AR, 上海试剂一厂) 和 1.618 2 g KBH₄ (AR, 上海精化科技研究所) 于玛瑙研钵中研磨 10 min 作为固体介质, 配制 0.06 g·mL⁻¹ 的 CMC (AR, 北京康普汇维科技有限公司) 水溶液作为液体介质, 然后将两者调配成流变相体系, 体系中反应如下:

收稿日期: 2014-11-23; 修订日期: 2015-01-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (56218018); 江西省高校中青年教师发展计划访问学者项目

作者简介: 樊文井 (1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境材料及应用, E-mail: fanwenjing1025@126.com

* 通讯联系人, E-mail: cy_jci@163.com



在室温下反应 2 h 后,利用磁选法进行固液分离,将得到的黑色包裹固体分别用去离子水和无水乙醇洗涤数次,真空干燥,可得包裹型 CMC-Fe⁰ 材料。

纳米零价铁的制备采用液相还原法:将 4.17 g FeSO₄·7H₂O 溶于乙醇水溶液(20 mL 去离子水和 80 mL 无水乙醇)中,置于三口烧瓶,磁力搅拌。将 1.61 g KBH₄ 溶解于 50 mL 去离子水后放入分液漏斗,逐滴缓慢加入硫酸亚铁溶液中。反应式如式(1),在整个合成的过程中持续向体系中通入氮气保持无氧环境。将制备的样品经行固液分离,分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次后于真空干燥箱中烘干,即得 Fe⁰ 材料。

1.2 样品表征

采用德国 Bruker 公司 D8-Advance 型 XRD 衍射仪以 Cu 靶, K_α 为辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,扫描步长 0.2(°)·s⁻¹,扫描范围 10°~70°,测试样品物相;采用日本 JEOL 公司 JSM-6700F 型扫描电镜(SEM)观察样品表面形貌,JEM-2010(HR)型电子透射电镜(TEM)观察样品显微结构。氮气吸附-脱附等温线在 Mieromeritic SASAP2000 氮气等温吸附仪上测得,比表面积按照 Barrett-Emmett-Teller(BET)模型计算。反应后的产物采用真空干燥箱干燥后分析。

1.3 脱氯实验

称取一定量的包裹型 CMC-Fe⁰、Fe⁰ 加入到一定初始浓度的 TCE 模拟废水中,调节 pH,常温常压搅拌反应一定时间后,根据设定时间取样,经 0.22 μm 滤膜过滤后,以正己烷为有机相采用萃取法提取水样中 TCE,于气相色谱仪上进行测定。每次实验测 3 次,计算平均值和标准偏差。

1.4 TCE 分析方法

采用吹扫捕集气相色谱法测定 TCE 浓度。色谱仪操作条件:色谱类型:Agilent6890N;毛细管色谱柱为 DB-5(0.32 mm×30 m);进样口温度:220℃;柱温:75℃,以 25℃·min⁻¹ 升温速率升至 150℃,停留 10 min;检测器为 FID。吹脱气体为高纯 N₂,吹脱流速 10 mL·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为流变相反应法制备的包裹型 CMC-Fe⁰

的 XRD 图谱。图谱中 2θ 为 44.8° 和 65.06° 处的衍射峰分别与体心立方结构 α-Fe(110 和 200) 晶面衍射峰的位置一致^[12];晶粒的细化引起衍射峰出现一定的宽化现象,但并没有出现非晶态的展宽峰,说明是尺寸很小的微晶,衍射峰的增宽与微晶大小有关^[13]。图谱中没出现较强的 Fe₃O₄ 衍射峰(2θ 为 35.46°、43.12°、53.50°、56.98°、62.64°),可知 CMC-Fe⁰ 未出现严重的氧化现象。

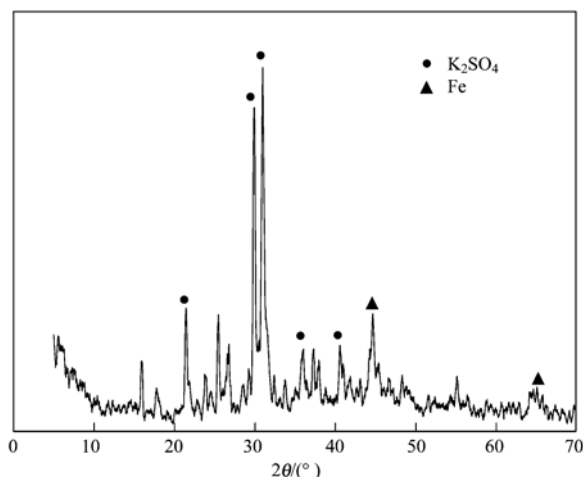


图 1 CMC-Fe⁰ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of CMC-Fe⁰

图 2 为液相还原法制备的未包裹纳米零价铁在不同温度(60、200、400℃)、氮气保护下煅烧 2 h 后的 XRD 测试结果。从衍射图谱中可以看出,在 60℃ 煅烧后,出现了宽化的衍射峰,强度很弱,可见该温度下制备的纳米零价铁的结晶度很低,为非晶态。在 200℃ 煅烧后,其衍射峰增强,晶化程度提高,但是其衍射峰仍较低,没达到零价铁的理想晶化温

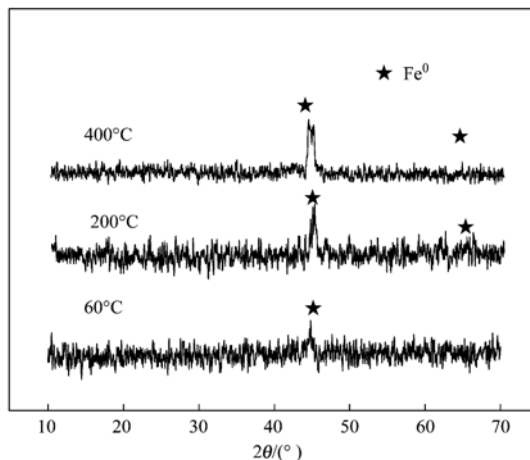


图 2 不同温度下(60、200、400℃)制备的未包裹的纳米零价铁的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of NZVI prepared at different temperature (60, 200, 400℃)

度,样品只是部分晶化. 在 400℃ 煅烧后,衍射峰增强,可以看出,400℃ 下 Fe⁰ 的晶化程度有了较大的提高.

2.2 SEM 和 TEM 分析

图 3 为包覆型 CMC-Fe⁰ 的 SEM 图和 TEM 图. 从中可知,CMC 包覆型纳米零价铁呈球状或椭球状,颗粒大小比较均匀,粒径约 50 ~ 100 nm. 包裹后粒子呈现出明显的核壳结构,核壳粒子外形为圆形^[14]; 视野中不存在链状或者团聚成堆的复合粒

子,表明制备的 CMC-Fe⁰ 具有良好的分散性. 这主要是因为包裹型 CMC-Fe⁰ 一定程度上防止了磁性的 NZVI 受地磁力、小颗粒间的静磁力、表面张力以及超微颗粒的表面效应等共同作用导致的团聚^[15]. 从图 3 中也可以观察到纳米铁颗粒表面有物质覆盖在表面,这层物质就是 CMC. CMC 是一种大分子物质,在纳米铁制备过程中,能与 Fe²⁺ 形成一种复合物,能在纳米颗粒表面形成一层保护膜,防止铁表面的高活性位点与周围介质发生反应^[16].

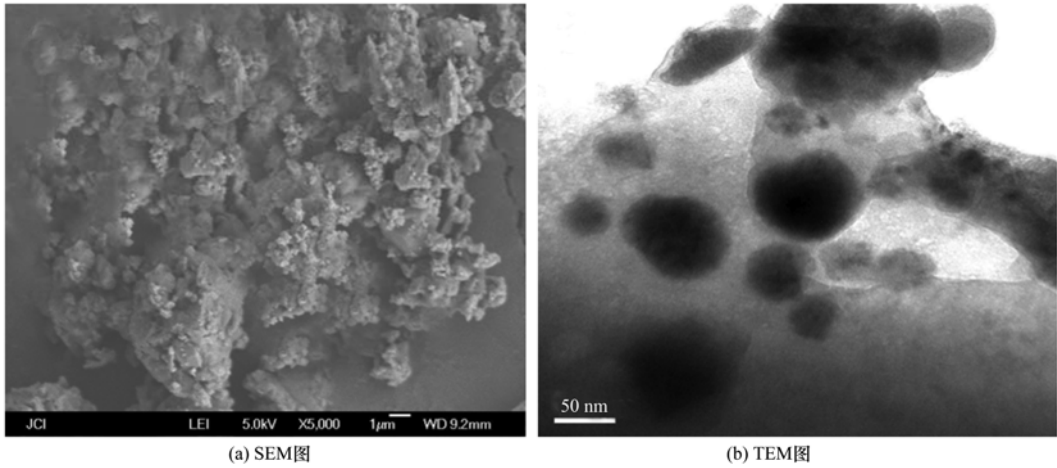


图 3 CMC-Fe⁰ 的 SEM 图和 TEM 图
Fig. 3 SEM and TEM images of CMC-Fe⁰

图 4 为 Fe⁰ 的 SEM 谱图和 TEM 谱图,可以看出未包裹的纳米零价铁平均粒径约为 50 ~ 100 nm,呈球形或椭球形颗粒,整体呈链状或团聚成堆,这主要是因为受地磁力、小粒子间的静磁力及表面张力三者的共同作用,导致磁性纳米粒子容易发生团

聚^[15].
2.3 CMC-Fe⁰ 氮气吸附-脱附

从图 5 可以看出,CMC-Fe⁰ 的吸附脱附曲线,具有典型的国际纯粹与应用化学联合会定义的第 IV 型特征,并有 HI 型回滞环,证明 CMC-Fe⁰ 具有一维柱

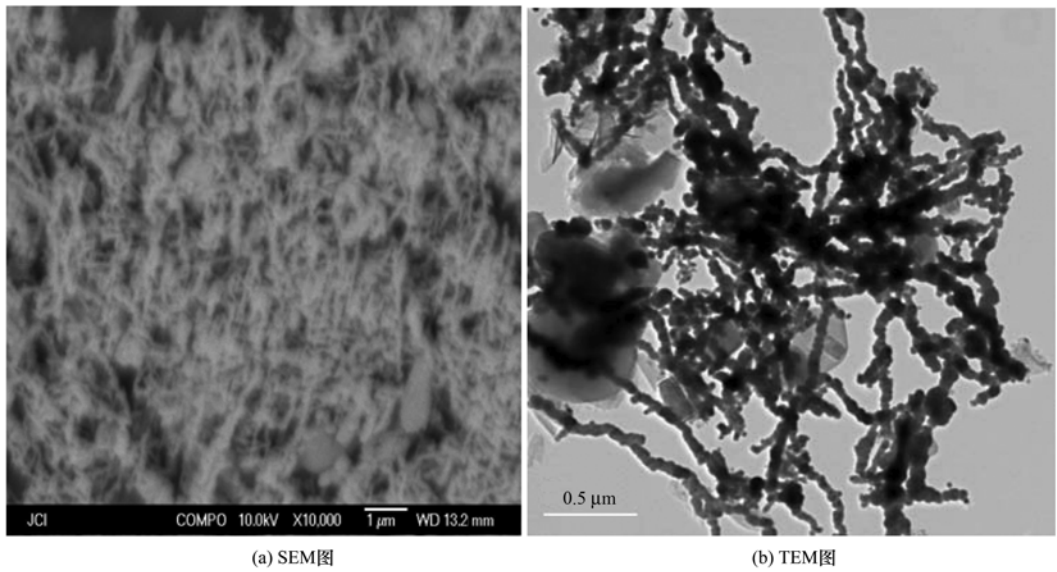


图 4 Fe⁰ 的 SEM 图和 TEM 图
Fig. 4 SEM and TEM images of Fe⁰

状介孔孔道结构. 等温线在相对压力 $0.8 < p_s/p_0 < 1.0$ 之间有明显突越,这是由于氮气分子在介孔孔道里的毛细管凝聚现象产生的,说明材料的孔道结构规整. 所制备的 CMC-Fe⁰ 的比表面积 $14.0717 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而普通的铁粉(粒径 $< 10 \text{ }\mu\text{m}$)的比表面积仅为 $0.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [13],纳米铁的比表面积可以达到普通铁粉的 15 倍,决定了其具有更高的反应活性.

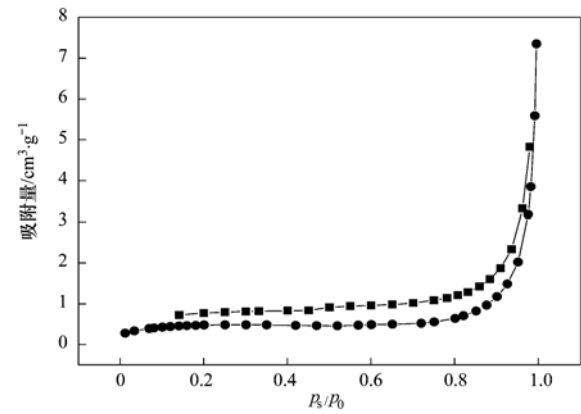


图 5 CMC-Fe⁰ 氮气吸附-脱附等温线
Fig. 5 Nitrogen isothermal adsorption-stripping of CMC-Fe⁰

2.4 时间对降解 TCE 的影响

图 6 为 0.3 g CMC-Fe^0 、 Fe^0 分别与 $100 \text{ mL } 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ TCE}$ 反应,不同时间取样,测 GC 后计算得 TCE 浓度随着反应时间的变化. 实验重复 3 遍,运用数学方法和相应绘图软件处理实验数据,结果如图 6. 该反应进行 15 min , Fe^0 对 TCE 的降解约 40%,最终目标污染物去除率不到 80%; CMC-Fe⁰ 对 TCE 的降解约 80%,最终目标污染物去除率达到 99% 以上. CMC-Fe⁰ 对 TCE 的降解效果比 Fe^0 对 TCE 的降解效果好,可能是由于 Fe^0 在水溶液中易聚集成团,与 TCE 的接触机会减少.

根据对 TCE 降解数据进行动力学分析,结果表明其符合伪一级反应动力学方程(如图 7),进行伪一级反应动力学模型的拟合得到 CMC-Fe⁰ 降解过程中表观反应速率常数 K_{obs} 为 0.07608 ,拟合的相关系数 R^2 为 0.9999 , Fe^0 降解过程中表观反应速率常数 K_{obs} 为 0.05191 ,拟合的相关系数 R^2 为 0.9957 . Bennett 等 [17] 通过一系列实验评估 CMC 稳定化纳米零价铁颗粒对氯乙烯的反应性,证实了稳定化零价铁纳米颗粒在含水层中具有活性,能快速脱氯.

2.5 pH 值对 CMC-Fe⁰ 降解 TCE 的影响

在使用 Fe^0 进行降解 TCE 的研究过程中,pH 值是一个至关重要的影响因素. 零价铁的腐蚀和脱

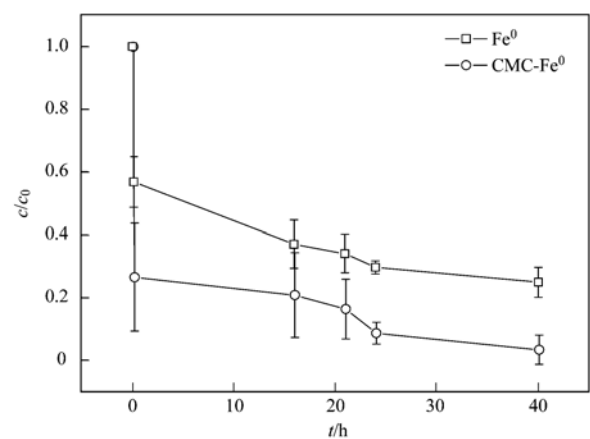


图 6 TCE 去除率随时间的变化
Fig. 6 Variation of TCE removal rate with time

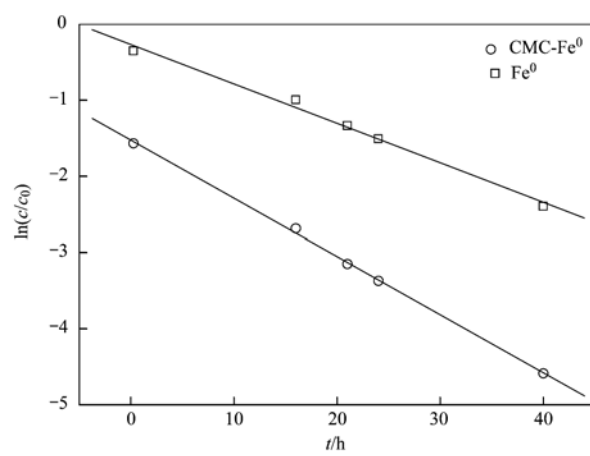


图 7 反应动力学曲线拟合
Fig. 7 Kinetic curve fitting

氯还原均直接或间接地涉及到 H^+ 的消耗,同时有 OH^- 的产生. 实验中考察了不同起始 pH 条件下纳米铁 TCE 反应后体系中的 pH 变化,如表 1 所示.

表 1 不同 pH 值条件下反应体系 pH 的变化

Table 1 Effect of different pH on the pH value of the reaction system	
起始 pH 值	反应后 pH 值
2.93	8.72
5.08	8.87
6.72	8.90
8.87	8.93
11.01	9.13

当起始 pH 值小于 8.87 时,反应后 pH 值有所上升. 这可能是由于在酸性或者中性条件下,铁离子的水解程度有较大降低,不再有较多 OH^- 离子被消耗,而铁的腐蚀消耗着大量的 H^+ 使得 pH 上升. 当初始 pH 值为 8.87 时,整个反应过程 pH 值无较大的变化. 当初始 pH 值为 $8.87 \sim 11.01$ 之间时,反应后 pH 值保持下降的趋势. 这种 pH 值不升反降

的现象可以认为是铁离子水解的结果. 零价铁被有机物或水氧化成三价或二价离子, 然后与氢氧根离子络合水解^[3].

图 8 为在不同 pH 值条件下反应 3 h 对 TCE 去除率的影响. 从中可知, 随着 pH 值的增大, TCE 去除率先增大后减小再增大. 当 pH 值为 7 时, TCE 去除率为 95%, pH 值 < 7 时, 随 pH 值的增大, TCE 去除率开始增大. pH 值 > 7 时, 随 pH 值的增大, TCE 去除率先减小后增大. 当 pH 较低时, 氢离子充足, 大量生成的氢气形成“气膜”抑制三氯乙烯的吸附, 且纳米铁被过快消耗, 进而抑制三氯乙烯的脱氯反应; 当 pH 较高时, 氢离子浓度较低, 纳米铁腐蚀反应受到抑制, 不利于电子转移, 降低了三氯乙烯的脱氯效率. 李娜^[18]用零价铁处理模拟地下水中三氯乙烯研究表明最佳实验条件为: 铁粉经过 0.05 mol·L⁻¹盐酸酸洗、铁粉量为 0.4 g·L⁻¹、水浴恒温温度为 35℃、振荡速率为 200 r·min⁻¹、溶液 pH 为 7. 王陆涛^[19]研究 pH 对纳米 Cu/Fe 催化脱氯三氯乙烯效果的影响, 结果表明 pH = 7.0 和 pH = 8.0 时均具有较优的三氯乙烯去除效果. 随着 pH 的增加 (5.5 ~ 10.5) 三氯乙烯的去除效果先升高后降低, 并在 pH = 8.0 时达到最高. 表明 pH 过高或过低均会抑制三氯乙烯的去除.

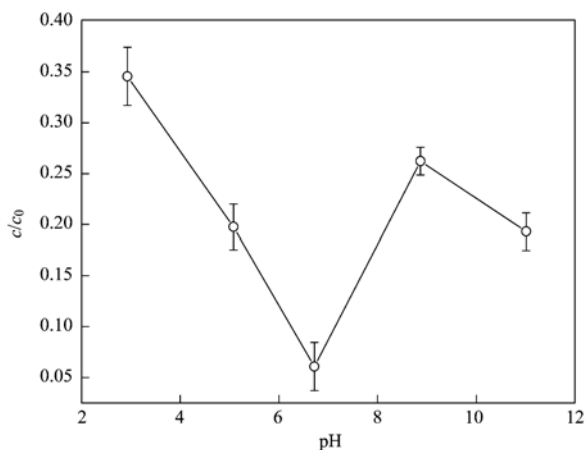


图 8 pH 值对 TCE 去除率的影响

Fig. 8 Effect of pH value on the TCE removal rate

2.6 反应后产物的 SEM 和 EDS 分析

图 9 显示的是完全反应后产物的 SEM 图. 其中颗粒呈现堆积状态, 反应后颗粒明显变大, 且聚集在一起, 同时也能观察到表面的氧化物质. 纳米铁还原去除 TCE 的反应主要发生在前期, 但是铁的氧化物形成的絮凝物质对污染物也有一定的吸附效果, 所以看到反应后的纳米铁颗粒表面不仅存在铁

的氧化物, 也有部分的反应产物. 纳米铁颗粒还原去除 TCE 之后, Fe⁰ 本身被氧化成铁的氧化物, 而不再以单质铁的形式存在. 同时, 由于反应溶液中氧的存在, 单质铁被氧化成铁的氧化物、氢氧化物和碳酸盐类物质, 并覆盖在铁颗粒的表面, 从而阻止了反应的进一步进行^[20,21].

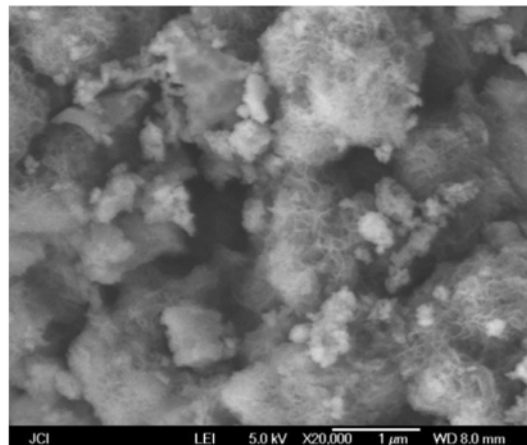


图 9 反应后产物的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of the reaction product

图 10 为完全反应后产物的能谱分析 (EDS), 主要含有 C、O、Fe 等 3 种元素, 其表面主要物质为 Fe 以及少量的铁氧化物和氢氧化物. 其中, 纳米零价铁表面的 C 元素一方面来自于纳米零价铁与 TCE 接触降解过程, 另一方面来自于与水中 CO₂ 的接触结合^[22]. 表 2 为反应产物的元素分析表, 氧元素和铁元素的质量分数大, 分别为 43.24% 和 41.06%, 表明反应后主要物质为铁的氧化物; 由于 CMC-Fe⁰ 在与 TCE 的反应时小部分可能会被氧化, 使得样品中氧元素的质量分数增大.

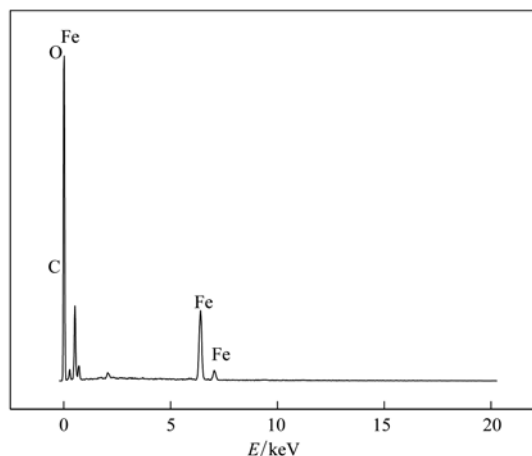


图 10 反应后产物的 EDS 图

Fig. 10 EDS image of the reaction product

表 2 反应后产物的元素分析

Table 2 Element analysis of the reaction product

元素	C	Fe	O
质量分数/%	12.88	41.06	43.24
原子百分数/%	22.88	15.69	60.59

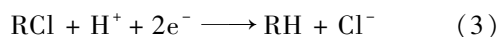
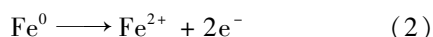
2.7 回收性能

将 CMC-Fe⁰ 与 TCE 反应后的产物,使用简单方便的永磁铁进行回收分离,如图 11 所示. 可知,反应后的产物能够很好地被磁回收.

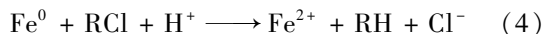
图 11 CMC-Fe⁰ 磁性回收分离Fig. 11 Magnetic separation and recovery of CMC-Fe⁰

2.8 包覆型 CMC-Fe⁰ 降解 TCE 的反应机制

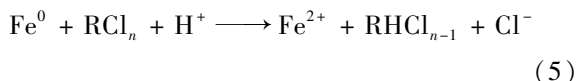
零价铁金属与它在液态溶液中的二价铁离子 (Fe⁰/Fe²⁺) 标准电极电位为 0.440 V, 低于大多数卤代烃获得电子还原脱卤的反应电位^[23]. 这表明零价铁是一个较强的还原剂, 氯代烃 (RCl) 可以被零价铁还原. 当有水这样的质子提供体存在时, 还原性脱氯是比较容易发生的.



反应的氧化还原电位根据 R 的不同而有所差异, 在中性 pH 值条件下, 在 0.5 ~ 1.5 V 之间波动. 按照以上两个反应的氧化还原电位, 从热力学上来讲, 下面的反应很容易发生.

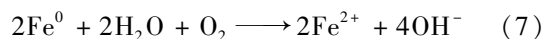
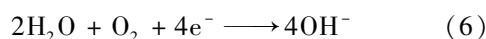


此反应可以理解为氯代烃为氧化剂对零价铁的氧化. Chen 等^[24]认为 Fe⁰ 去除氯代有机物的机制主要为: Fe⁰ 的直接还原脱氯作用[公式如式(5)].

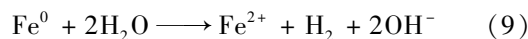
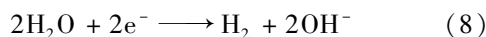


反应式(2)表示在中性 pH 条件下氧化反应, 即使没有强氧化剂的存在, 在水溶液中按照反应式(2)零价铁自发地被腐蚀. 当有溶解氧存在时, 反应式(6)是另一个半反应式, 零价铁的腐蚀反应如式

(7).



式(7)产生的 Fe²⁺ 可以进一步生成 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃. 同时, 在水环境中, 水本身也可以成为一种氧化剂.



在无氧条件下, 零价铁的腐蚀按照反应式(8)进行. 很明显, 按照反应式(7)和(9)都会使系统的 pH 有所上升. 当然, 由于在有氧条件下, 腐蚀很快, pH 上升也较大. pH 值的升高有利于在反应柱中生成氢氧化铁和氢氧化亚铁的沉淀, 这种沉淀在反应介质的表面形成一层膜而阻碍进一步反应.

当大分子物质 CMC 包裹在 Fe⁰ 表面后, 可在一定程度上阻止金属颗粒的团聚和沉淀. 在反应过程中, 被包裹的 Fe⁰ 颗粒均匀地分散在 TCE 废水中, 经过一段时间其表面的包裹层完全溶解在水中, 暴露出来 Fe⁰ 与 TCE 发生反应, 而包裹剂能溶于水, 可生物降解.

3 结论

(1) 流变相反应法制备的包覆型 CMC-Fe⁰ 颗粒分布均匀, 粒径约为 50 ~ 100 nm, CMC 将纳米铁颗粒包覆成球形并被相互隔离开, 呈离散状态而未相互连接, 具有较好的分散性和稳定性.

(2) 包裹型 CMC-Fe⁰ 能有效降解环境污染物三氯乙烯, 当 CMC-Fe⁰ 投加量为 6 g·L⁻¹, 初始 TCE 浓度为 5 mg·L⁻¹ 时, 反应 40 h 去除率达 100%, 相同条件下 Fe⁰ 对 TCE 的去除率不超过 80%; 中性 pH 值条件下更有利于 TCE 的降解.

(3) 利用 CMC-Fe⁰ 处理含 TCE 废水时, 零价铁是主要直接的还原剂, 溶液中的二价铁离子和零价铁与水溶液接触所产生的氢气对反应的影响不大. CMC-Fe⁰ 对 TCE 的还原降解过程符合准一级反应动力学模型.

致谢: 感谢康涅狄格大学 Baikun Li 教授和刘冰川博士在气相色谱分析方面的帮助.

参考文献:

- [1] Lai J X, Zhou J W. Based on orthogonal method ZVI degradation of chlorinated hydrocarbons in water environment[J]. Safety and Environmental Engineering, 2010, 17(3): 17-20.
- [2] 刘诺. 负载纳米零价铁活性炭去除水中 CAHs 的可行性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [3] 胡恒. 老化纳米铁去除地下水中六价铬和三氯乙烯的研究

- [D], 北京: 中国地质大学, 2013.
- [4] Zhang F J, Wang S J. Contamination and remediation technologies of trichlorethylene and tetrachlorethylene in the soil and groundwater [J]. *Technology Review*, 2012, **30**(18): 65-72.
- [5] Kim H, Hong H J, Jung J R, *et al.* Degradation of trichloroethylene (TCE) by nanoscale zero-valent iron (nZVI) immobilized in alginate bead [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**(1-3): 1038-1043.
- [6] Zhang W, Zuo J. Study of loaded nano-zero-valent iron / palladium (ZVI/Pd) bimetallic water activated carbon to remove trichloroethylene (TCE) [J]. *Water Purification Technology*, 2013, **32**(1): 67-73.
- [7] Mueller N C, Braun J, Bruns J. Application of nanoscale zero-valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19**(2): 550-558.
- [8] 武甲, 田秀君, 王锦, 等. 应用纳米零价铁处理模拟含 Cr(VI) 无氧地下水 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(3): 645-652.
- [9] 李松林, 周文, 雷轰, 等. 纳米零价铁去除磷酸盐机理研究 [J]. *四川环境*, 2014, **33**(5): 13-18.
- [10] Noubactep C, Caré S, Crane R. Nanoscale metallic iron for environmental remediation: prospects and limitations [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, **223**(3): 1363-1382.
- [11] Zhou H Y, Lei S J, Liang S. Improvement of dechlorination technology at the nanoscale metallic iron [J]. *Technology of Water Treatment*, 2013, **39**(2): 5-10.
- [12] Cheng Y, Jiao C, Fan W J. Preparation of coated nano-zero-valent iron and remove the reactive brilliant blue in water [J]. *Environmental Engineering*, 2013, **7**(1): 53-57.
- [13] 朱晔. NZVI/SBA-15 复合材料的合成及其对水中硝基苯去除机理研究 [D], 南京: 南京理工大学, 2012.
- [14] 许淑媛. 不同材料负载纳米零价铁去除水/土中挥发性氯代烃的实验研究 [D]. 北京: 轻工业环境保护研究所, 2012.
- [15] 焦创. 流变相法制备包裹型纳米零价铁及处理重金属废水的研究 [D]. 江西: 景德镇陶瓷学院, 2013.
- [16] 钱慧静. CMC 对纳米零价铁去除污染水体中六价铬的影响 [D]. 浙江: 浙江大学环境与资源学院, 2008.
- [17] Bennett P, He F, Zhao D Y. In situ testing of metallic iron nanoparticle mobility and reactivity in a shallow granular aquifer [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, **116**(1-4): 35-46.
- [18] 李娜. 零价铁还原修复处理模拟地下水中三氯乙烯研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [19] 王陆涛. 纳米 Cu/Fe 双金属对三氯乙烯的催化脱氯研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [20] 董婷婷. CMC 稳定化纳米 Pd/Fe 还原去除对硝基氯苯研究 [D]. 广东: 华南理工大学, 2011.
- [21] 冯丽, 葛小鹏, 王东升, 等. pH 值对纳米零价铁吸附降解 2,4-二氯苯酚的影响 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(1): 94-103.
- [22] 任蓉. 包覆型纳米零价铁/厌氧体系在脱氯过程中其表面形态变化研究 [D]. 广东: 华南理工大学, 2013.
- [23] Han Z T, Lv X L. New progress of nano-zero-valent iron groundwater remediation technology [J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2013, **40**(1): 41-47.
- [24] Chen K F, Chang Y C, Huang S C. Biodegradation potential of MTBE and BTEX under aerobic, nitrate reducing, and methanogenic conditions at a gasoline-contaminated site [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, **48**(1-3): 278-284.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《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)

2015年6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 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