

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第3期

Vol.37 No.3

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

一种气溶胶测量仪器标定系统的设计及性能评估	陈小彤, 蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 郝吉明 (789)
空气细菌真菌污染的分级评价构建方法	张华玲, 姚大军, 张雨, 方子梁 (795)
2014年北京APEC期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析	何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 马永亮, 贺克斌 (801)
北京市夏季不同O ₃ 和PM _{2.5} 污染状况研究	王占山, 张大伟, 李云婷, 董欣, 孙瑞雯, 孙乃迪 (807)
2013年1月南京北郊霾天气气溶胶的光学特性	王利朋, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 周瑶瑶 (816)
上海典型持续性PM _{2.5} 重度污染的数值模拟	常炉予, 许建明, 周广强, 吴剑斌, 谢英, 余钟奇, 杨辰 (825)
厦门室内多溴二苯醚的沉降通量、季节变化与人体暴露水平	韩文亮, 刘豫, 陈海明, 陈兴童, 范涛 (834)
复合催化膜生物反应器处理一氧化氮废气研究	黎宝仁, 陈洲洋, 王剑斌, 张再利, 樊青娟, 魏在山 (847)
环胶州湾污水处理厂排放口溶解有机氮生物可利用潜力研究	孔秀君, 张鹏, 杨南南, 梁生康 (854)
面向GOCI数据的太湖总磷浓度反演及其日内变化研究	杜成功, 李云梅, 王桥, 朱利, 吕恒 (862)
三峡库区支流澎溪河水华高发期环境因子和浮游藻类的时空特征及其关系	周川, 蔚建军, 付莉, 崔玉洁, 刘德富, 姜伟, Douglas Haffner, 张磊 (873)
三峡库区消落带水体DOM不同分子量组分三维荧光特征	陈雪霜, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 闫金龙 (884)
黄河河南段水体中正构烷烃的分布特征与来源解析	冯精兰, 席楠楠, 张飞, 刘书卉, 孙剑辉 (893)
岩溶地下河流域表层土壤有机氯农药分布特征及来源分析	谢正兰, 孙玉川, 张媚, 余琴, 徐昕 (900)
长期不同耕作方式下紫色水稻土和上覆水中汞及甲基汞的分布特征	王欣悦, 唐振亚, 张成, 王永敏, 王定勇 (910)
长江口沉积物重金属赋存形态及风险特征	尹肃, 冯成洪, 李扬飏, 殷立峰, 沈珍瑶 (917)
巢湖表层沉积物营养盐和重金属分布及污染评价	熊春晖, 张瑞雷, 吴晓东, 冯立辉, 王丽卿 (925)
三峡库区典型支流库湾消落带沉积泥沙特征及重金属评价	王永艳, 文安邦, 史忠林, 严冬春, 朱波, 唐家良 (935)
海河干流水产品汞污染特征及摄入风险评估	童银栋, 张巍, 邓春燕, 王学军 (942)
三峡库区干支流落干期消落带土壤可转化态氮含量及分布特征	何立平, 刘丹, 于志国, 周斌, 杨振宇, 兰国新, 郭冬琴, 林俊杰 (950)
三峡水库消落带土壤与优势植物淹水后对土-水系统汞形态的影响	梁丽, 王永敏, 张成, 余亚伟, 安思危, 王定勇 (955)
不同灌溉模式下水稻田径流污染试验研究	周静雯, 苏保林, 黄宁波, 管毓堂, 赵堃 (963)
富营养化城市景观水体表观污染下的悬浮颗粒物粒度分布特征	贡丹燕, 潘杨, 黄勇, 包伟, 李倩倩 (970)
间歇曝气对垂直潜流人工湿地脱氮效果的影响	汪健, 李怀正, 甄葆崇, 刘振东 (980)
非水溶性醌加速菌GWF生物还原高氯酸盐的研究	张媛媛, 郭延凯, 张超, 梁晓红, 田秀蕾, 牛文钰, 廉静, 郭建博 (988)
紫外辐射对腐殖酸溶液理化性质及其混凝性能的影响	王文东, 张轲, 范庆海, 郑丹 (994)
类水滑石复合材料吸附去除水中硫酸根离子	顾怡冰, 马邕文, 万金泉, 王艳, 关泽宇 (1000)
富里酸对重金属在沉积物上吸附及形态分布的影响	李雨清, 何江, 吕昌伟, 樊明德, 王维, 张瑞卿, 谢志磊, 汪精华, 于波, 恩和, 丁涛 (1008)
铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能	孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 秦婷婷 (1016)
富里酸-膨润土复合体对氟的吸附特性	方敦, 田华婧, 叶欣, 何次利, 但悠梦, 魏世勇 (1023)
3种低分子量有机酸对紫色土吸附非的影响	谢黎, 陈本寿, 张进忠, 卢松, 江韬 (1032)
HDTMA改性蒙脱土对土壤Cr(VI)的吸附稳定化研究	蒋婷婷, 喻恺, 罗启仕, 吉敏, 林匡飞 (1039)
水热处理时间对污泥中氮磷钾及重金属迁移的影响	王兴栋, 林景江, 李智伟, 赵焕平, 余广伟, 汪印 (1048)
煤制气废水总酚负荷对反硝化的抑制效应研究	张玉莹, 陈秀荣, 王璐, 李佳慧, 徐燕, 庄有军, 于泽亚 (1055)
硫自养反硝化耦合厌氧氨氧化脱氮条件控制研究	周健, 黄勇, 刘忻, 袁怡, 李祥, 完颜德卿, 丁亮, 邵经纬, 赵蓉 (1061)
低温下活性污泥膨胀的微生物群落结构研究	端正花, 潘留明, 陈晓欧, 王秀朵, 赵乐军, 方乐琪 (1070)
游离氨(FA)耦合曝气时间对硝化菌活性的抑制影响	孙洪伟, 吕心涛, 魏雪芬, 赵华南, 马娟, 方晓航 (1075)
1株Arthrobacter arilaitensis菌的耐冷异养硝化和好氧反硝化作用	何腾霞, 倪九派, 李振轮, 孙权, 冶青, 徐义 (1082)
海洋菌株y3的分离鉴定及其异养硝化-好氧反硝化特性	孙庆花, 于德爽, 张培玉, 林学政, 徐光耀, 李津 (1089)
几种不同方法估算农田表层土壤固碳潜力:以甘肃庄浪县为例	师晨迪, 许明祥, 邱宇洁 (1098)
不同耕作方式下土壤水分状况对土壤呼吸的初期影响	张延, 梁爱珍, 张晓平, 陈升龙, 孙冰洁, 刘四义 (1106)
绿肥间作和秸秆覆盖对冬季油菜根际土壤有机碳及土壤呼吸的影响	周泉, 王龙昌, 熊瑛, 张赛, 杜娟, 赵琳璐 (1114)
黑岱沟露天煤矿排土场不同植被复垦土壤酶活性及理化性质研究	方瑛, 马任甜, 安韶山, 赵俊峰, 肖礼 (1121)
黄土丘陵区退耕时间序列梯度上草本植被群落与土壤C、N、P、K化学计量学特征	张海东, 汝海丽, 焦峰, 薛超玉, 郭美丽 (1128)
包头某铝厂周边土壤重金属的空间分布及来源解析	张连科, 李海鹏, 黄学敏, 李玉梅, 焦坤灵, 孙鹏, 王维大 (1139)
砷污染土壤复合淋洗修复技术研究	陈寻峰, 李小明, 陈灿, 杨麒, 邓琳静, 谢伟强, 钟宇, 黄斌, 杨伟强, 张志贝 (1147)
以预处理剩余污泥为燃料MFC产电性能及不连续供电的可行性	赵艳辉, 赵阳国, 郭亮 (1156)
废弃物焚烧飞灰中持久性自由基与二噁英及金属的关联探究	王天娇, 陈彤, 詹明秀, 郭颖, 李晓东 (1163)
淘汰落后产能政策对我国重点工业行业二噁英类减排的影响	耿静, 吕永龙, 任丙南, 王铁宇 (1171)
《环境科学》征订启事 (1138) 《环境科学》征稿简则 (1155) 信息 (824, 853, 883)	

铁有机骨架材料的快速合成及对阴离子染料的吸附性能

孙德帅, 刘亚丽, 张晓东, 秦婷婷

(青岛大学化学科学与工程学院, 青岛 266071)

摘要: 染料废水色度高, 难以生化处理, 吸附法是有色废水处理的重要方法。采用常温快速合成铁有机骨架材料, 通过 IR 和 XRD 对合成的材料进行表征; 并研究铁有机骨架材料对阴离子染料的吸附性能。结果表明常温快速反应能够合成铁有机骨架材料, 材料比表面积和孔体积较高, 等电点 pH 为 3.7。铁有机骨架材料在酸性条件下更容易吸附水中的阴离子染料; 随染料浓度的增加, 材料对染料的吸附量逐渐增大, Langmuir 恒温吸附模型可以很好描述该过程, 计算的吸附参数表明吸附过程容易进行。材料对染料的吸附为准二级动力学, 染料结构会显著影响铁骨架材料吸附过程, 络合结构的偶氮染料能够快速达到吸附平衡。

关键词: 金属有机骨架材料; 合成; 阴离子染料; 恒温吸附; 吸附动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)03-1016-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.03.029

Rapid Synthesis of Metal Organic Framework and Its Adsorption Properties on Anionic Dyes

SUN De-shuai, LIU Ya-li, ZHANG Xiao-dong, QIN Ting-ting

(College of Chemical Science & Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The waste water containing dyes is difficult to be biochemically treated because of its deep color. Adsorption becomes an important treatment method for this kind of waste water. The iron organic framework was rapidly synthesized at room temperature, and characterized by IR and XRD. Adsorption properties of the materials were tested using four anionic dyes solutions. It was found that the iron organic framework could be formed rapidly, with higher surface area and pore volumes. The pH value of zero point charge was 3.7. The adsorption experiments showed that the iron organic material could remove more dyes in acid solution. The dye adsorption capacity increased with increasing dye concentration. These adsorption data fitted well with Langmuir thermoadsorption equation. The calculated parameter from Langmuir adsorption indicated that the adsorption process could be performed easily. The second order kinetic equation could describe the adsorption data. In addition, the structure of dyes could affect the adsorption process. The metal complex dyes could be quickly removed.

Key words: metal organic framework; synthesis; anionic dye; thermoadsorption; adsorption kinetics

据统计, 2010 年我国印染废水排放量 19.6 亿 t 左右, 占我国的纺织印染行业废水排放量的 80%^[1]。印染废水色度高, 成分复杂, 有机物含量大, 排放量和毒性大, 可生化性差, 处理不当会严重威胁人类健康。目前用于印染废水处理的技术主要有物理化学法和生物法, 生物法是利用微生物的代谢作用, 物理化学法主要有膜分离法、吸附法、氧化法、离子交换法等^[2]。活性炭的吸附效果较好, 但因成本较高一般不适用于印染企业, 因此国内外人员一直致力于寻找一种高效、廉价的新型吸附材料^[3,4]。

金属有机骨架材料是金属离子通过络合作用与有机配体形成的一种多孔网状结构材料, 具有比表面积大、孔隙率高等特点。当金属离子与有机配体不同时, 金属有机骨架材料显示出不同的孔结构和化学特性^[5]。金属有机骨架材料用于气体的储存与分离的研究已有大量报道^[6~11], 其良好的吸附性能在染料吸附方面具有巨大的应用潜力。Haque

等^[12,13]首先探究了 MIL-101(Cr) 及改性 MIL-101 对甲基橙染料的吸附。随后, 研究者尝试将不同金属有机骨架材料用于吸附不同结构染料废水^[14~22]。

常见的金属有机骨架材料制备条件较为苛刻, 合成时间长。骨架材料中的金属离子为铜、钴、锌、铁、铬等, 与其他金属离子相比, 铁离子没有毒性且原料廉价易得。因此, 本课题组尝试在室温下快速合成方法制备铁有机骨架材料, 并系统探究该材料对 4 种阴离子染料吸附性能。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

三乙胺(天津市博迪化工有限公司, 分析纯

收稿日期: 2015-08-06; 修订日期: 2015-11-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(21206080); 山东省高等学校优秀骨干教师国际合作培养项目

作者简介: 孙德帅(1976~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为清洁化工过程, E-mail: luckysds@163.com

AR); 无水乙醇(天津市富宇精细化工有限公司, 分析纯 AR); 对苯二甲酸(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯 AR); *N,N*-二甲基甲酰胺(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯 AR); 六水合三氯化铁(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯 AR).

所用阴离子染料为酸性黑 1, 酸性蓝 193, 活性红 23 和活性蓝 171, 其基本性质如表 1 所示^[3], 所有染料使用前未经纯化处理.

表 1 染料基本性能

Table 1 Characterization of dyes				
名称	酸性黑 1	酸性蓝 193	活性红 23	活性蓝 171
相对分子质量 ¹⁾	570. 5	836. 8	679. 4	1 281. 0
化学结构	偶氮	偶氮(铬络合)	偶氮(铜络合)	偶氮
分子长度/nm	0. 216	1. 589	1. 870	3. 199
分子宽度/nm	0. 619	1. 373	1. 108	1. 409
分子厚度/nm	0. 475	0. 364	0. 355	0. 621
$\lambda_{\max}$ /nm	602	614	532	602
磺酸基数量	2	2	3	6

1) 相对分子质量计算不含钠离子

1.2 实验仪器

UV-2102PC 紫外可见分光光度计[尤尼柯(上海)仪器有限公司]; 雷磁 PHS-25pH 计(上海仪电科学仪器); TDL80-2B 台式离心机(上海安亭科学仪器厂); 88-1 数显恒温大功率磁力搅拌器(常州智博瑞仪器制造有限公司); KQ-50 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); 电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司).

1.3 Fe-DBC 的制备

将 0.1 mol 对苯二甲酸(1,4-DBC)加入到 10 mL 体积比为 1:1 的三乙胺和 *N,N*-二甲基甲酰胺混合溶液中,用磁力搅拌形成澄清透明溶液. 将 0.05 mol FeCl₃·6H₂O 加入 *N,N*-二甲基甲酰胺中,搅拌使之充分溶解. 将 FeCl₃ 溶液在磁力搅拌下缓慢滴加到对苯二甲酸溶液中,20 min 后溶液中出现固体,继续反应 2~3 h. 反应结束后将得到混合物进行抽滤,固体产物经水洗、碱洗和醇洗数次后,于 70℃ 下干燥 24 h 得固体铁-对苯二甲酸骨架材料(Fe-DBC).

1.4 Fe-DBC 的表征

采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance XRD)对 Fe-DBC 样品的晶体结构进行分析;用红外光谱仪(Nicolet FT-IR 300)对 Fe-DBC 样品的分子结构进行表征;采用比表面积分析及孔隙分析仪(ASAP 2020)对 Fe-DBC 样品的比表面积和孔隙进行法测定;用 pH 漂移法^[3]测定材料的等电点(pH_{pzc}).

1.5 吸附实验

将 0.31 g Fe-DBC 放入 100 mL 染料溶液,快速搅拌 15 min,静置 30 min (吸附动力学部分时间除外),离心分离,取上清液测量吸光度. 探究不同初始浓度(100~500 mg·L⁻¹)和 pH 值(2~12)对 Fe-

DBC 吸附的影响. 染料溶液的 pH 值采用 HCl 和 NaOH 溶液调节,实验在常温(20~25℃)下进行.

1.6 循环吸附实验

吸附染料的 Fe-DBC 放入无水乙醇中浸泡 12~24 h^[22],吸附的染料分子进入乙醇溶液,离心分离固体 Fe-DBC,固体产物经水洗、碱洗和醇洗数次后,于 70℃ 下干燥 24 h 得回收 Fe-DBC. 回收 Fe-DBC 按照 1.5 节中所述过程进行循环吸附实验.

1.7 染料脱色与吸附测定

染料溶液分别于最大吸收波长处测定其吸光度. 根据不同染料的标准曲线方程,求出吸附后的染料浓度. 并分别根据式(1)和式(2)求出脱色率 *D* 和吸附量 *q*.

$$D\% = (c_0 - c) \times 100/c_0 \tag{1}$$

$$q = (c_0 - c)V/m \tag{2}$$

式中, *c*₀ 为染料初始浓度(mg·L⁻¹); *c* 为吸附后染料浓度(mg·L⁻¹); *V* 为吸附染料的体积(L); *m* 为 Fe-DBC 的质量(g);

2 结果与讨论

2.1 Fe-DBC 的表征

图 1 为对苯二甲酸的红外吸收谱图,其中 1 684 cm⁻¹ 处出现强吸收峰,为羧酸中的 C=O 伸缩振动, 1 421 cm⁻¹ 处为羧酸中的 C—O 伸缩振动. 图 2 为产物 Fe-DBC 的红外谱图,1 538 cm⁻¹ 处的峰为羧酸盐的 C=O 伸缩振动,1 387 cm⁻¹ 处为羧酸盐中的 C—O 伸缩振动. 由此可见产物中对苯二甲酸羧基上的 C=O 键未发生断裂,羧基的配位模式为桥式单氧单齿型^[23]. 在 3 480 cm⁻¹ 处有明显吸收峰,表明合成产物 Fe-DBC 中可能含有大量配位水或结晶

水^[23~24].

Fe-DBC 的 XRD 谱图如图 2 所示,从中可知 2θ 为 5.42° 、 5.99° 、 6.35° 、 6.53° 、 8.93° 、 9.02° 、 9.14° 、 9.17° 、 9.35° 、 10.10° 、 11.24° 、 12.62° 、 17.57° 处出现了材料的特征衍射峰,这与已有报道基本一致^[25].

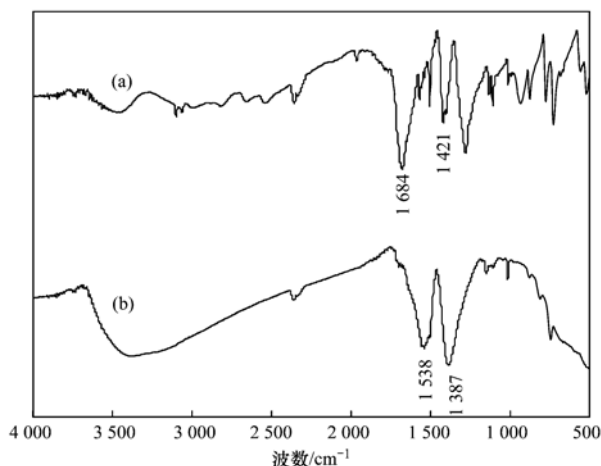


图 1 对苯二甲酸与 Fe-DBC 的红外光谱

Fig. 1 IR spectra of terephthalic acid and Fe-DBC

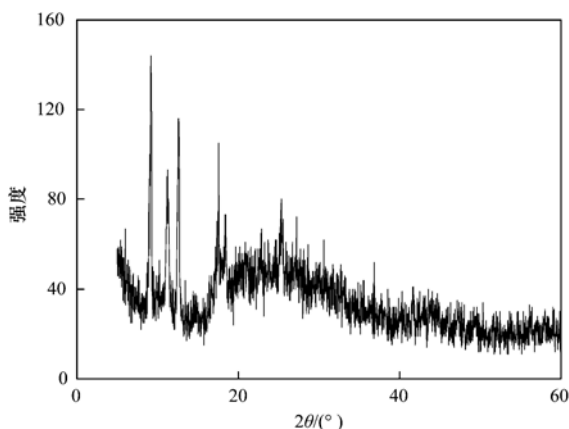


图 2 Fe-DBC 的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of Fe-DBC

N_2 吸附法测定 Fe-DBC 的 BET 比表面积为 $19.343 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.0533 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 当 Fe-DBC 材料用于吸附去除溶液中的污染物时, Fe-DBC 的表面电荷性质会显著影响吸附能力, 而等电点是常用的表征参数. pH 漂移法测定 Fe-DBC 的等电点结果如图 3 所示, 从中可知材料的等电点为 3.7. 当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时 Fe-DBC 表面带正电荷, 而当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时 Fe-DBC 表面带负电荷.

2.2 Fe-DBC 的吸附性能

2.2.1 染液初始 pH 值对吸附的影响

染液初始 pH 值不仅会影响染料分子自身的电

离, 而且对 Fe-DBC 的电离也会产生较大影响. 调节 4 种染液的初始 pH 值并进行吸附测试, 实验结果如图 4 所示. 从中可知, Fe-DBC 在酸性条件下对染料的吸附率远远高于在碱性条件下的吸附, 并且随着 pH 值的降低, Fe-DBC 对染料的吸附量不断增加, pH 值为 2.5 时对 4 种染料的吸附效果最好. 这与文献报道的结论是一致的^[13,17]. 但是继续降低溶液 pH 值, Fe-DBC 对染料的吸附降低, 并且溶液 pH 值小于 1 会导致 Fe-DBC 的逐渐溶解. 通常认为 Fe-DBC 对染料吸附的主要作用力来自于分子间的静电作用. 染料溶液的初始 pH 为 $4.9 \sim 6.3$ ^[3], 而 Fe-DBC 的 pH_{pzc} 为 3.7. 因此当溶液的 pH 值高于 6.3 时, 染料分子和 Fe-DBC 表面均为负电荷, 静电斥力导致 Fe-DBC 对染料的吸附作用显著减弱. 当溶液的 pH 值为 3.7 ~ 6.3 区间时, 染料分子表面带有较弱的正电荷, 而 Fe-DBC 材料表面仍然带有负电荷, 因此会导致 Fe-DBC 对染料的吸附效率显著提高, 因此 Fe-DBC 对 4 种染料的吸附在此区间均保持较高且稳定的吸附量. 随着 pH 值的继续降低至 2.5, 虽然染料表面和 Fe-DBC 表面的均带有正电荷, 但 Fe-DBC 对染料的吸附却能够不断增加. 此时静电作用已不足解释, 因此 Fe-DBC 与染料分子间 $\pi-\pi$ 络合吸附也是重要的吸附作用力.

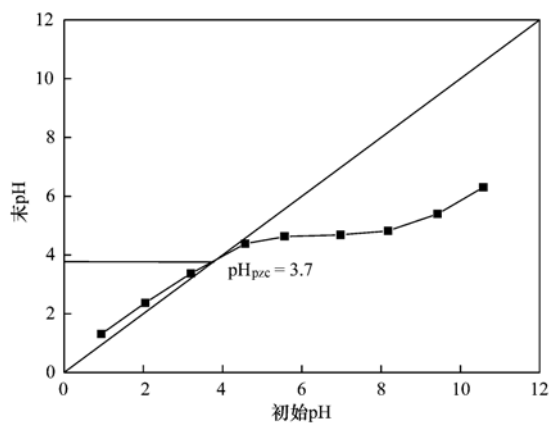


图 3 Fe-DBC 的 pH_{pzc} 测定

Fig. 3 pH_{pzc} determination of Fe-DBC

2.2.2 恒温吸附过程

染料的初始浓度是影响吸附效果的重要因素, Fe-DBC 对 4 种不同结构的阴离子染料分别进行吸附测试, 实验结果如图 5 所示. 随染料浓度的增加, Fe-DBC 对 4 种染料的脱色率逐渐降低, 但对染料的吸附量却逐渐增加. 吸附量随染料浓度的增加而增大, 这是因为浓度梯度是 Fe-DBC 吸附染料的重要推动力, 随染料浓度的增

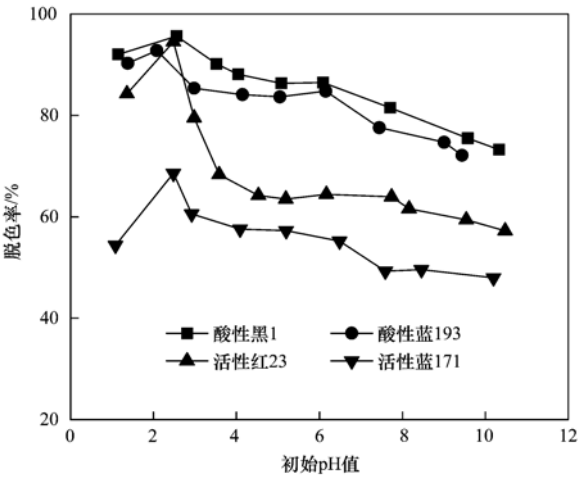


图 4 染液初始 pH 值对脱色率的影响
Fig. 4 Effect of initial pH of the dye solution on de-coloration

加,染料分子密度增大,被吸附的染料分子增加,吸附量不断增大.

Fe-DBC 对染料的吸附脱色与染料的结构密切相关,当分子中含有金属络合结构时,Fe-DBC 吸附脱色过程受浓度的影响较小;而分子结构中不含络合结构,Fe-DBC 吸附脱色受浓度的影响较大.如酸性黑 1 的脱色率由 99.59% 降低至 49.29%,而酸性蓝 193 的脱色率变化较小,由 94.30% 降低至 75.29%.而在两种活性染料的脱色过程可以看到

同样的变化.

Langmuir 恒温吸附模型和 Freundlich 恒温吸附模型可以用来研究 Fe-DBC 对 4 种染料的吸附过程,两种吸附模型分别用公式(3)和(4)来表示.

$$c_e/Q_e = 1/(Q_0K_L) + c_e/Q_0 \tag{3}$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + (\ln c_e)/n \tag{4}$$

式中, $Q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 吸附平衡时吸附剂上染料含量; $c_e(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ 为吸附平衡时染料溶液的质量浓度; $Q_0(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 为单分子层吸附时的最大吸附量; K_L 为吸附过程与热力学有关的 Langmuir 常数; $K_f(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ 和 n 分别是与吸附能力和吸附强度有关的 Freundlich 常数.

将 Fe-DBC 对 4 种染料的吸附数据进行线性拟合处理,拟合结果如表 2 所示.可以看出,Fe-DBC 对 4 种染料的吸附体系中 Langmuir 恒温吸附的相关系数均高于 Freundlich 恒温吸附的相关系数,并且 Langmuir 恒温吸附的相关系数均高于 0.99.因此,Fe-DBC 对 4 种染料的吸附可以很好地由 Langmuir 吸附恒温过程描述.图 6 给出了 Fe-DBC 吸附染料数据的 Langmuir 线性拟合结果.由 Langmuir 吸附恒温模型得到的单分子层饱和吸附量 Q_0 可知,Fe-DBC 对酸性蓝 193 的饱和吸附量高达 $140.65\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,对活性红 23 的饱和吸附量达到

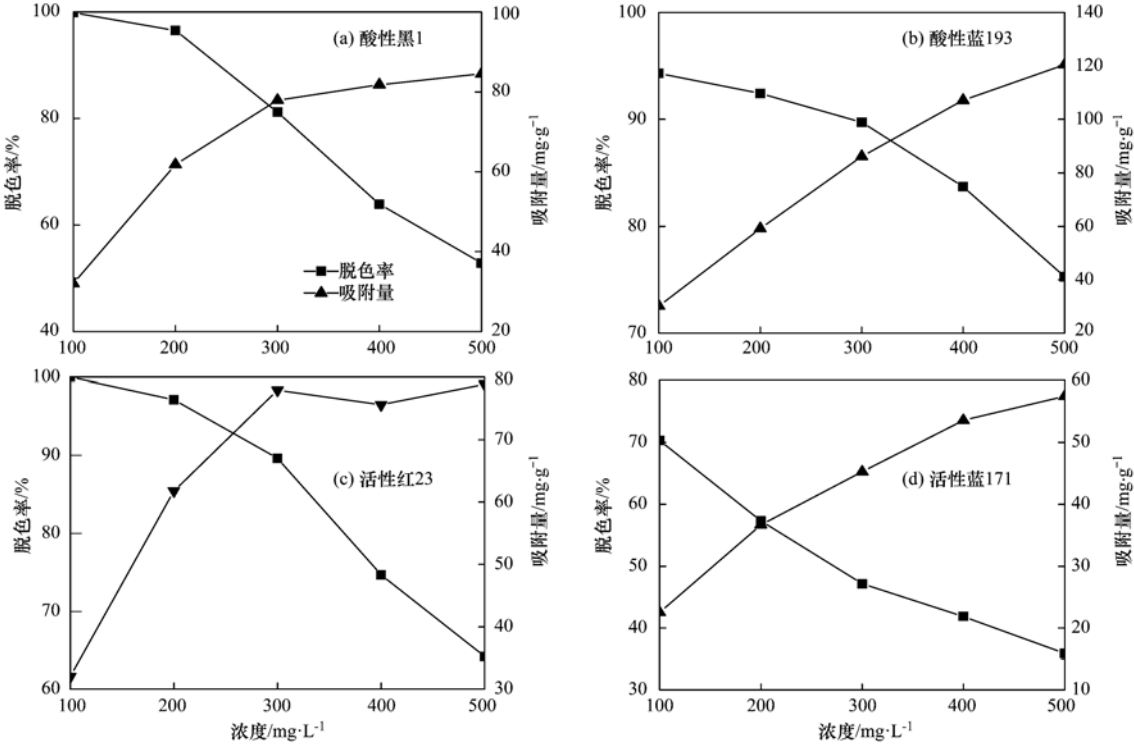


图 5 染液浓度对吸附的影响
Fig. 5 Effect of dye concentration on adsorption

104.65 mg·g⁻¹,而酸性黑 1 和活性蓝 171 的饱和吸附量则只有 87.95 mg·g⁻¹和 69.54 mg·g⁻¹. 由表 1 中染料的基本尺寸计算参数可知,酸性黑 1 的分子截面积最小(分子宽度×分子深度),但饱和吸附量却较低. 而具有较大截面积的酸性蓝 193 和活性红 23 则具有很高的吸附量,这可能是与酸性蓝 193 和活性红 23 均属于金属络合型染料,在吸附过程中容易与 Fe-DBC 形成 π—π 络合吸附. 活性蓝 171 分子截面积很大,因此难以被吸附,饱和吸附量很低. 快速合成 Fe-DBC 材料对染料的饱和吸附量与铬-骨

架材料对甲基橙染料饱和吸附量^[12]相当 (57.9 ~ 194 mg·g⁻¹).

在 Langmuir 恒温吸附过程中,无因次参数 R_L 是表征吸附难易程度的重要参数^[3],其可以用公式 (5) 表示:

$$R_L = 1 / (1 + K_L c_0) \tag{5}$$

式中, c_0 (mg·L⁻¹)为初始染料溶液的质量浓度. Fe-DBC 对 4 种染料吸附过程的 R_L 值计算结果如表 2 所示,所有吸附过程的 $0 < R_L < 1$ 时,表明此吸附过程容易进行.

表 2 Fe-DBC 恒温吸附参数

Table 2 Thermo-adsorption parameter of Fe-DBC

染料	Langmuir			Freundlich			R_L
	$Q_0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	r^2	$K_f/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	n	r^2	
酸性黑 1	84.75	0.370 0	0.999 2	40.447 3	7.890 7	0.972 2	0.005 4 ~ 0.026 3
酸性蓝 193	140.65	0.049 9	0.999 8	15.863 5	2.224 5	0.923 7	0.038 6 ~ 0.167 0
活性红 23	104.27	0.193 6	0.998 3	34.354 1	4.345 4	0.862 3	0.010 20 ~ 0.049 1
活性蓝 171	69.54	0.013 9	0.992 1	5.977 6	2.507 2	0.980 0	0.125 9 ~ 0.418 6

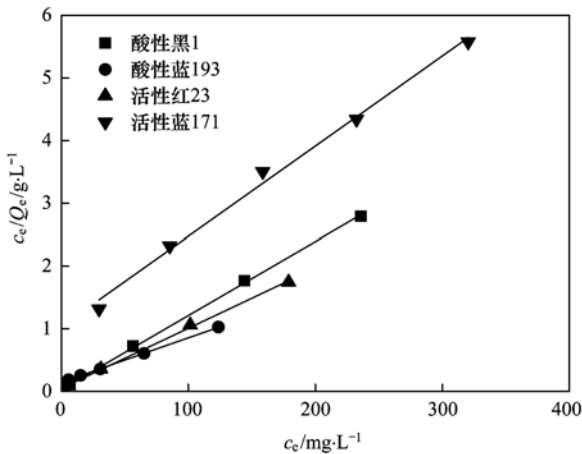


图 6 Fe-DBC 对染料的 Langmuir 恒温吸附线性拟合

Fig. 6 Linear fitting of Langmuir thermo-adsorption of Fe-DBC

2.2.3 吸附动力学

吸附时间对吸附量的影响如图 7 所示,Fe-DBC 对染料分子的吸附包括快速吸附阶段和慢速平衡吸附阶段^[26]. 但吸附达到平衡时间与染料的结构密切相关,其中,Fe-DBC 对酸性蓝 193 和活性红 23 的吸附约 50 min 即可达到平衡,而对酸性黑 1 与活性蓝 171 的吸附相对较慢,约 100 min 可达到平衡.

为描述 Fe-DBC 对染料吸附速率的快慢,采用准一级动力学模型和准二级动力学模型分别对实验数据进行处理,准一级动力学模型和准二级动力学模型方程分别如公式(6)和(7)所示.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{6}$$

$$t/q_t = 1 / (k_2 q_e^2) + t/q_e \tag{7}$$

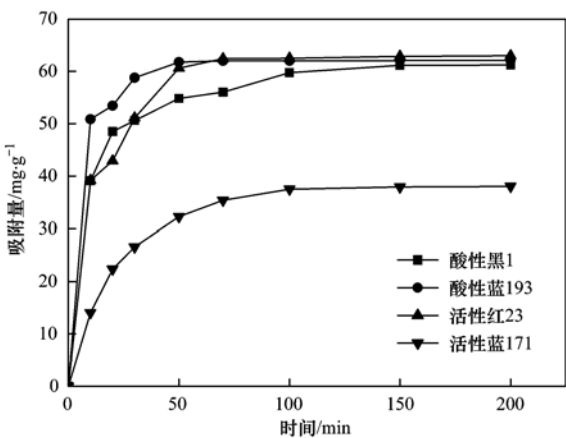


图 7 吸附时间对吸附量的影响

Fig. 7 Effect of adsorption time on adsorption capacity

式中, q_e (mg·g⁻¹)为平衡吸附量; q_t (mg·g⁻¹)为时间为 t 时的吸附量; k_1 (min⁻¹)为准一级动力学速率常数; k_2 [g·(mg·min)⁻¹]为准二级动力学速率常数. 将 Fe-DBC 对 4 种染料的吸附动力学数分别进行线性拟合处理,计算所得线性相关系数及吸附速率常数如表 3 所示. 从中可见准二级动力学的相关系数高于准一级动力学的相关系数,并且由准二级动力学计算的平衡吸附量与实验值非常接近,因此,Fe-DBC 对染料的吸附动力学可以由准二级动力学描述,这与已有报道结果一致^[14]. 准二级动力学意味着 Fe-DBC 和染料结构都会影响吸附过程. 由准二级动力学计算的速率常数可知 Fe-DBC 对酸性蓝 193 和活性红 23 的吸附速率高于对酸性黑 1 和活性蓝 171 的吸附速率.

表 3 Fe-DBC 吸附动力学参数
Table 3 Adsorption kinetic parameter of Fe-DBC

染料	$q_{\text{exp}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	准一级动力学			准二级动力学		
		$q_{\text{cal}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1/min^{-1}	r^2	$q_{\text{cal}}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	r^2
酸性黑 1	61.22	35.20	0.033 6	0.931 9	63.69	0.002 2	0.999 8
酸性蓝 193	62.05	36.56	0.062 1	0.908 4	62.89	0.007 9	0.999 9
活性红 23	62.98	39.77	0.052 6	0.932 4	65.74	0.002 5	0.999 8
活性蓝 171	38.06	41.84	0.040 9	0.990 0	39.77	0.001 5	0.997 6

2.3 Fe-DBC 的循环吸附

选择 2 种染料对 Fe-DBC 的循环吸附进行初步实验,结果如图 8 所示. 从中可见随着吸附次数的增加,Fe-DBC 对 2 种染料的吸附量逐渐减少. 5 次循环吸附后,Fe-DBC 对酸性黑 1 的吸附量减少了 21.5%,对活性蓝 171 的吸附量减少了 30.8%. 这可能是由于化学脱附过程不够彻底,导致部分染料分子仍然残留于 Fe-DBC 的孔隙结构中,减少了循环吸附过程中 Fe-DBC 的比表面积,因而减少了对染料的吸附. Fe-DBC 的循环应用有待于深入研究.

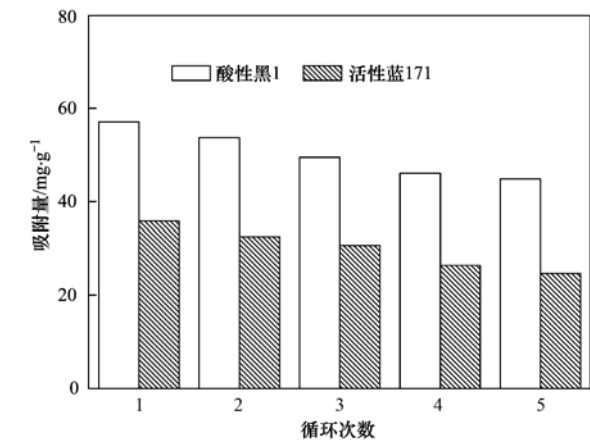


图 8 Fe-DBC 对染料的循环吸附

Fig. 8 Cyclic adsorption of dyes by Fe-DBC

3 结论

在常温条件下,快速合成 Fe-DBC,通过 IR 和 XRD 对其进行表征,并测定其比表面积为 $19.343\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔体积为 $0.0533\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,表面等电点为 3.7. 将 Fe-DBC 用于吸附水中的阴离子染料,pH 值为 2.5 时 Fe-DBC 对 4 种染料的吸附量最大,在酸性条件下对染料的吸附率远远高于在碱性条件下的吸附. 吸附过程中,Fe-DBC 对 4 种染料的吸附量随染料浓度的增加而增大. 恒温吸附过程符合 Langmuir 吸附恒温模型,模型参数计算结果表明 Fe-DBC 对染料的最大单层饱和吸附量为 $69.54\sim140.65\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附过程容易进行. Fe-DBC 对染料的吸附动力学为准二级动力学,不同结构的染料

需要 50 ~ 100 min 达到吸附平衡. Fe-DBC 对染料的吸附过程受到染料结构的影响,当染料为络合型结构时,吸附能够快速达到平衡,并且具有更高的饱和吸附量. 循环吸附实验表明 Fe-DBC 材料对染料的吸附量逐渐降低.

参考文献:

[1] 刘宝亮,陈鹏,张友全,等. 壳聚糖/Ni-TiO₂ 复合絮凝剂对印染废水的处理研究[J]. 化工新型材料, 2014, **42**(11): 129-131, 140.

[2] 孙德帅,张晓东,张中一,等. 粉煤灰对酸性染料的吸附脱色研究[J]. 印染助剂, 2009, **26**(7): 15-19.

[3] Sun D S, Zhang X D, Wu Y D, *et al.* Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **181**(1-3): 335-342.

[4] 廉菲,刘畅,李国光,等. 高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(1): 147-155.

[5] 魏文英,方键,孔海宁,等. 金属有机骨架材料的合成及应用[J]. 化工进展, 2005, **17**(6): 1110-1115.

[6] 范东立,赵强,董晋湘,等. 两种双配体金属有机骨架材料的合成及其储氢性能研究[J]. 太阳能学报, 2011, **32**(7): 1097-1110.

[7] 陈勇,郭金涛,王重庆,等. 金属有机骨架材料 MIL-101 的合成及 CO 吸附性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2012, **34**(5): 7-11.

[8] 周晶晶,刘开宇,孔春龙,等. 金属有机骨架材料 MIL-101 (Cr)-NH₂ 的合成及其气体吸附性能[J]. 过程工程学报, 2013, **13**(1): 146-151.

[9] Li J R, Ma Y G, McCarthy M C, *et al.* Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2011, **255**(15-16): 1791-1823.

[10] Kumar R M, Subramanian V. Interaction of H₂ with fragments of MOF-5 and its implications for the design and development of new MOFs: a computational study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, **36**(17): 10737-10747.

[11] Camacho B C R, Ribeiro R P P L, Esteves I A A C, *et al.* Adsorption equilibrium of carbon dioxide and nitrogen on the MIL-53 (Al) metal organic framework [J]. Separation and Purification Technology, 2015, **141**: 150-159.

[12] Haque E, Lee J E, Jang I T, *et al.* Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates [J]. Journal of

- Hazardous Materials, 2010, **181**(1-3): 535-542.
- [13] Haque E, Jun J W, Jhung S H. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **185**(1): 507-511.
- [14] Chen C, Zhang M, Guan Q X, *et al.* Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of xylenol orange onto MIL-101 (Cr) [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **183**: 60-67.
- [15] El-sharkawy R G, El-din A S B, Etaiw S E D H. Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative decolorization of Acid-Blue 92 using bimetallic metal-organic frameworks [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, **79**(5): 1969-1975.
- [16] Wang H N, Liu F H, Wang X L, *et al.* Three neutral metal-organic frameworks with micro- and meso-pores for adsorption and separation of dyes [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, **1**(42): 13060-13063.
- [17] Du J J, Yuan Y P, Sun J X, *et al.* New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **190**(1-3): 945-951.
- [18] Huo S H, Yan X P. Metal-organic framework MIL-100 (Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, **22**(15): 7449-7455.
- [19] 刘桂真, 黄瑶, 郭戈, 等. 一种金属有机配位聚合物对甲基紫的吸附动力学研究 [J]. 胶体与聚合物, 2013, **31**(4): 180-182.
- [20] 童敏曼, 赵旭东, 解丽婷, 等. 金属-有机骨架材料用于废水处理 [J]. 化学进展, 2012, **24**(9): 1646-1655.
- [21] Sheng S N, Han Y, Wang B, *et al.* A novel porous anionic metal-organic framework with pillared double-layer structure for selective adsorption of dyes [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2016, **233**: 143-149.
- [22] Lin S, Song Z L, Che G B, *et al.* Adsorption behavior of metal-organic frameworks for methylene blue from aqueous solution [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, **193**: 27-34.
- [23] 孙红, 柳志刚, 陈敏. 金属有机骨架材料 MOF-5 的合成及其吸附性能 [J]. 大连交通大学学报, 2013, **34**(4): 102-104.
- [24] Huang L M, Wang H T, Chen J X, *et al.* Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, **58**(2): 105-114.
- [25] Sudik A C, Côté A P, Yaghi O M. Metal-organic frameworks based on trigonal prismatic building blocks and the new “acs” topology [J]. Inorganic Chemistry, 2005, **44**(9): 2998-3000.
- [26] 孙德帅, 郑强强, 张晓东, 等. 粉煤灰对阴离子水溶性混合染料的吸附动力学 [J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2590-2595.

CONTENTS

Development and Performance Evaluation of a Supramicron Particle Generation System for Aerosol Instrument Calibration	CHEN Xiao-tong, JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (789)
Establishment of Assessment Method for Air Bacteria and Fungi Contamination	ZHANG Hua-ling, YAO Da-jun, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (795)
Chemical Characteristics and Sources of Atmospheric Carbonyls During the 2014 Beijing APEC	HE Xiao-lang, TAN Ji-hua, GUO Song-jun, <i>et al.</i> (801)
Different Air Pollution Situations of O ₃ and PM _{2.5} During Summer in Beijing	WANG Zhan-shan, ZHANG Da-wei, LI Yun-ting, <i>et al.</i> (807)
Aerosol Optical Properties in the Northern Suburb of Nanjing During Haze Days in January 2013	WANG Li-peng, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (816)
A Numerical Study of Typical Heavy Air Pollution Episode of PM _{2.5} in Shanghai	CHANG Lu-yu, XU Jian-ming, ZHOU Guang-qiang, <i>et al.</i> (825)
Indoor Deposition Flux, Seasonal Variations and Human Exposure Levels of Polybrominated Diphenyl Ethers in Xiamen, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, CHEN Hai-ming, <i>et al.</i> (834)
Nitric Oxide Removal with a Fe-TiO ₂ /PSF Hybrid Catalytic Membrane Bioreactor	LI Bao-ren, CHEN Zhou-yang, WANG Jian-bin, <i>et al.</i> (847)
Potential Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen in the Discharge Outlets of Sewage Treatment Plants Around the Jiaozhou Bay	KONG Xiu-jun, ZHANG Peng, YANG Nan-nan, <i>et al.</i> (854)
Inversion Model and Daily Variation of Total Phosphorus Concentrations in Taihu Lake Based on GOCI Data	DU Cheng-gong, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (862)
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Phytoplankton During Algal Bloom Season in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	ZHOU Chuan, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (873)
Three-dimensional Fluorescence Spectral Characteristics of Different Molecular Weight Fractionations of Dissolved Organic Matter in the Water-level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas	CHEN Xue-shuang, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (884)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Water from Yellow River in Henan Section	FENG Jing-lan, XI Nan-nan, ZHANG Fei, <i>et al.</i> (893)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in Surface Soil in Karst Underground River Basin	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (900)
Effects of Long-term Different Tillage Methods on Mercury and Methylmercury Contents in Purple Paddy Soil and Overlying Water	WANG Xin-yue, TANG Zhen-ya, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (910)
Speciation and Risk Characteristics of Heavy Metals in the Sediments of the Yangtze Estuary	YIN Su, FENG Cheng-hong, LI Yang-yang, <i>et al.</i> (917)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrient and Heavy Metals in Surface Sediments from Lake Gehu in Southern Jiangsu Province, China	XIONG Chun-hui, ZHANG Rui-lei, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (925)
Characteristics of Deposited Sediment and Assessment of Heavy Metals in Typical Tributaries Bay Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir	WANG Yong-yan, WEN An-bang, SHI Zhong-lin, <i>et al.</i> (935)
Pollution Characteristics Analysis and Risk Assessment of Total Mercury and Methylmercury in Aquatic Products of the Haihe Stem River	TONG Yin-dong, ZHANG Wei, DENG Chun-yan, <i>et al.</i> (942)
Distribution and Content of Transferable Nitrogen in the Soil of Water Level Fluctuating Zones of Mainstream and Its Tributary of Three Gorges Reservoir Areas During the Dry Period	HE Li-ping, LIU Dan, YU Zhi-guo, <i>et al.</i> (950)
Effect of Soil and Dominant Plants on Mercury Speciation in Soil and Water System of Water-Level-Fluctuation Zone in the Three Gorges Area	LIANG Li, WANG Yong-min, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (955)
Runoff Pollution Experiments of Paddy Fields Under Different Irrigation Patterns	ZHOU Jing-wen, SU Bao-lin, HUANG Ning-bo, <i>et al.</i> (963)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Eutrophic Urban Landscape Water Body	GONG Dan-yan, PAN Yang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (970)
Effect of Intermittent Aeration on Nitrogen Removal Efficiency in Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland	WANG Jian, LI Huai-zheng, ZHEN Bao-chong, <i>et al.</i> (980)
Effect of Non-dissolved Quinone on Perchlorate Reduction by Strain GWF	ZHANG Yuan-yuan, GUO Yan-kai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (988)
Effects of UV Radiation on the Physicochemical Properties and Coagulation Properties of Humic Acid Solution	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (994)
Removal of Sulfate Ions from Aqueous Solution by Adsorption with Hydrotalcite-like Composite	GU Yi-bing, MA Yong-wen, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (1000)
Effects of Fulvic Acid on Adsorption and Form Distribution of Heavy Metals on Sediments	LI Yu-qing, HE Jiang, LÜ Chang-wei, <i>et al.</i> (1008)
Rapid Synthesis of Metal Organic Framework and Its Adsorption Properties on Anionic Dyes	SUN De-shuai, LIU Ya-li, ZHANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (1016)
Adsorption Properties of Fluorine onto Fulvic Acid-Bentonite Complex	FANG Dun, TIAN Hua-jing, YE Xin, <i>et al.</i> (1023)
Influence of Three Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Adsorption of Phenanthrene in Purple Soil	XIE Li, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (1032)
Adsorptive Stabilization of Soil Cr(VI) Using HDTMA Modified Montmorillonite	JIANG Ting-ting, YU Kai, LUO Qi-shi, <i>et al.</i> (1039)
Effects of Hydrothermal Treatment Time on the Transformations of N, P, K and Heavy Metals in Sewage Sludge	WANG Xing-dong, LIN Jing-jiang, LI Zhi-wei, <i>et al.</i> (1048)
Inhibition of Denitrification by Total Phenol Load of Coal Gasification Wastewater	ZHANG Yu-ying, CHEN Xiu-rong, WANG Lu, <i>et al.</i> (1055)
Element Sulfur Autotrophic Denitrification Combined Anaerobic Ammonia Oxidation	ZHOU Jian, HUANG Yong, LIU Xin, <i>et al.</i> (1061)
Changes of Microbial Community Structure in Activated Sludge Bulking at Low Temperature	DUAN Zheng-hua, PAN Liu-ming, CHEN Xiao-ou, <i>et al.</i> (1070)
Synergetic Inhibitory Effect of Free Ammonia and Aeration Phase Length Control on the Activity of Nitrifying Bacteria	SUN Hong-wei, LÜ Xin-tao, WEI Xue-fen, <i>et al.</i> (1075)
Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification of the Hypothermia Aerobic Denitrification Bacterium: <i>Arthrobacter arilaitensis</i>	HE Teng-xia, NI Jiu-pai, LI Zhen-lun, <i>et al.</i> (1082)
Isolation, Identification and Nitrogen Removal Characteristics of a Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Strain y3 Isolated from Marine Environment	SUN Qing-hua, YU De-shuang, ZHANG Pei-yu, <i>et al.</i> (1089)
Estimation of Topsoil Carbon Sequestration Potential of Cropland Through Different Methods: A Case Study in Zhuanglang County, Gansu Province	SHI Chen-di, XU Ming-xiang, QIU Yu-jie (1098)
Priming Effects of Soil Moisture on Soil Respiration Under Different Tillage Practices	ZHANG Yan, LIANG Ai-zhen, ZHANG Xiao-ping, <i>et al.</i> (1106)
Effects of Green Manure Intercropping and Straw Mulching on Winter Rape Rhizosphere Soil Organic Carbon and Soil Respiration	ZHOU Quan, WANG Long-chang, XIONG Ying, <i>et al.</i> (1114)
Heidaigou Opencast Coal Mine: Soil Enzyme Activities and Soil Physical and Chemical Properties Under Different Vegetation Restoration	FANG Ying, MA Ren-tian, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1121)
C, N, P, K Stoichiometric Characteristic of Leaves, Root and Soil in Different Abandoned Years in Loess Plateau	ZHANG Hai-dong, RU Hai-li, JIAO Feng, <i>et al.</i> (1128)
Soil Heavy Metal Spatial Distribution and Source Analysis Around an Aluminum Plant in Baotou	ZHANG Lian-ke, LI Hai-peng, HUANG Xue-min, <i>et al.</i> (1139)
Mixture Leaching Remediation Technology of Arsenic Contaminated Soil	CHEN Xun-feng, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (1147)
Performance of Electricity Generation and Feasibility of Discontinuous Power Supply of MFC by Using Pretreated Excess Sludge as Fuel	ZHAO Yan-hui, ZHAO Yang-guo, GUO Liang (1156)
Correlation of Persistent Free Radicals, PCDD/Fs and Metals in Waste Incineration Fly Ash	WANG Tian-jiao, CHEN Tong, ZHAN Ming-xiu, <i>et al.</i> (1163)
Effects of Eliminating Backward Production Capacities on Reduction of Dioxin Emissions in Key Industries	GENG Jing, LÜ Yong-long, REN Bing-nan, <i>et al.</i> (1171)

《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3月15日 第37卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 3 Mar. 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