

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第6期

Vol.37 No.6

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

双级虚拟撞击采样器应用于固定污染源 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 排放测量 蒋靖坤, 邓建国, 李振, 马子珍, 周伟, 张强, 段雷, 郝吉明 (2003)

黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合 陈卉, 杨素英, 李艳伟, 银燕, 张泽锋, 于兴娜, 康娜, 严殊祺, 夏航 (2008)

沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子的观测研究 苗红妍, 温天雪, 王璐, 徐慧 (2017)

南京夏秋季节大气干沉降水溶性离子特征及来源分析 秦阳, 朱彬, 邹嘉南, 庞博 (2025)

太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征 曹润芳, 闫雨龙, 郭利利, 郭文帝, 何秋生, 王新明 (2034)

2014 年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系 程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 王欣, 邹宁, 陈晨, 孟凡 (2041)

机动车尾气烟尘中烷烃和有机酸的组成 袁佳雯, 刘刚, 李久海, 徐慧 (2052)

DOC/CCRT 老化对柴油公交车气态物排放特性的影响 楼狄明, 贺南, 谭丕强, 胡志远 (2059)

紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附 李桥, 雍毅, 丁文川, 侯江, 高屿涛, 曾晓岚 (2065)

三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征 江韬, 卢松, 王齐磊, 白薇扬, 张成, 王定勇, 梁俭 (2073)

三峡库区典型农业小流域水体中溶解性有机质的光谱特征 王齐磊, 江韬, 赵铮, 梁俭, 木志坚, 魏世强, 陈雪霜 (2082)

高分辨率降水氧氮同位素变化及洞穴水响应: 以河南鸡冠洞为例 孙喆, 杨琰, 张萍, 刘肖, 梁沙, 张娜, 聂旭东, 梁胜利, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (2093)

不同雨强条件下河流水质对流域土地利用类型与格局空间响应 季香, 刘红玉, 李玉凤, 皋鹏飞, 孙一鸣, 李玉玲 (2101)

丹江口水库沉积物重金属背景值的确定及潜在生态风险评估 赵丽, 王雯雯, 姜霞, 王书航, 李佳璐, 陈俊伊 (2113)

滴水湖及其环湖水系沉积物、土壤中多氯联苯的空间分布特征及风险评价 王薛平, 黄星, 毕春娟, 贾晋璞, 郭雪, 陈振楼 (2121)

粤桂水源地有机氯农药的污染特征及生态风险 阳宇翔, 刘昕宇, 詹志薇, 解启来, 汤嘉骏, 欧阳培毓, 陈镇新, 徐晨 (2131)

鄱阳湖浮游植物叶绿素 a 及营养盐浓度对水位波动的响应 刘霞, 刘宝贵, 陈宇炜, 高俊峰 (2141)

周期性的温度扰动对藻类群落结构演替的影响 贡丹丹, 刘德富, 张佳磊, 杨正健, 朱晓明, 谭纤茹 (2149)

溴酸盐对普通小球藻的生长以及生理特性的影响 王执伟, 刘冬梅, 张文娟, 崔福义 (2158)

微囊藻水华对水体中氮转化及微生物的影响 李洁, 张思凡, 肖琳 (2164)

城市污染河道沉积物碳氮赋存对有机质分解的影响 唐千, 刘波, 王文林, 邢鹏, 袁婧雯, 嵇玮, 沈晓宇, 季家乐 (2171)

两亲性共聚物共混 PVDF 超滤膜的界面性质与抗蛋白质污染的研究 孟晓荣, 鲁冰雪, 付东会, 辛晓强, 唐卫婷 (2179)

巯基改性海泡石吸附水中的 Hg(II) 谢婧如, 陈本寿, 张进忠, 刘江 (2187)

改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征 唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 胡洁丽, 张聪 (2195)

UiO-66 对废水中二氯苯氧乙酸的吸附特性 任天昊, 杨智临, 郭琳, 陈海, 杨琦 (2202)

对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附机制及表面形研究 王哲, 黄国和, 安春江, 陈莉荣, 张思思 (2211)

高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的吸附特性 牛鹏举, 魏世勇, 方敦, 但悠梦 (2220)

硫铁比对再生水深度脱氮除磷的影响 周彦卿, 郝瑞霞, 王珍, 朱晓霞, 万京京 (2229)

单质硫颗粒尺寸及反应器类型对硫自养反硝化反应器启动的影响 马航, 朱强, 朱亮, 李祥, 黄勇, 魏凡凯, 杨朋兵 (2235)

钛盐混凝剂调理对活性污泥絮体理化性质的影响作用机制 王彩霞, 张伟军, 王东升, 王庆飞, 喻德忠 (2243)

城市污水管网中产甲烷菌的分布特性规律 孙光溪, 金鹏康, 宋吉娜, 王先宝, 杨柯瑶 (2252)

低 DO 下 AGS-SBR 处理低 COD/N 生活污水长期运行特征及种群分析 信欣, 管蕾, 姚艺朵, 羊依金, 郭俊元, 程庆锋 (2259)

微丝菌 (*Microthrix parvicella*) 原位荧光杂交 (FISH) 定量过程的条件优化 王润芳, 张红, 王琴, 王娟, 顾剑, 齐嵘, 杨敏 (2266)

基于高通量测序解析碳化温度对麻杆电极微生物群落影响 吴义诚, 贺光华, 郑越, 陈水亮, 王泽杰, 赵峰 (2271)

1 株高效去除氨氮的红假单胞菌的分离鉴定及特性 黄雪娇, 杨冲, 倪九派, 李振刚 (2276)

长期保护性耕作制度下紫色土剖面无机磷变化特征 韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳 (2284)

有机物料对两种紫色土氮素矿化的影响 张名蒙, 卢吉文, 赵秀兰 (2291)

生物质炭和秸秆配合施用对土壤有机碳转化的影响 张婷, 王旭东, 逢萌雯, 刘思新, 白如霞, 黎妮, 王钰莹 (2298)

多元统计与铅同位素示踪解析旱地垂直剖面土壤中重金属来源 孙境蔚, 胡恭任, 于瑞莲, 苏光明, 王晓明 (2304)

苏南某镇土壤重金属污染的景观格局特征 陈昕, 潘剑君, 王文勇, 李炳亚 (2313)

河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价 刘亚纳, 朱书法, 魏学锋, 苗娟, 周鸣, 关凤杰 (2322)

杭州蔬菜基地重金属污染及风险评价 龚丹丹, 朱维琴, 顾燕青, 李淑英, 加那提·吐尼克 (2329)

土壤溶解性有机质荧光特征及其与铜的络合能力 田雨, 王学东, 陈潇霖, 华珞 (2338)

添加稳定剂对尾矿土中砷形态及转换机制的影响 陈志良, 赵述华, 钟松雄, 桑燕鸿, 蒋晓璐, 戴玉, 王欣 (2345)

应用 SHIME 模型研究肠道微生物对土壤中镉、铬、镍生物可给性的影响 尹乃毅, 都慧丽, 张震南, 蔡晓琳, 李泽烽, 孙国新, 崔岩山 (2353)

不同基因型杨树的光合特征与臭氧剂量的响应关系 辛月, 高峰, 冯兆忠 (2359)

芘胁迫对 5 种羊茅属植物根系分泌的几类低分子量有机物的影响 潘声旺, 袁馨, 刘灿, 李亚闾, 杨婷, 唐海云, 黄方玉 (2368)

维管束植物樟树和马尾松叶组织氮、硫含量指示贵阳地区大气氮、硫沉降的空间变化 徐宇, 肖化云, 郑能建, 张忠义, 瞿玲露, 赵晶晶 (2376)

苏北潮滩温室气体排放的时空变化及影响因素 许鑫王豪, 邹欣庆, 刘晶茹 (2383)

g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物的制备及可见光催化降解 MO 张志贝, 李小明, 陈飞, 杨麒, 钟宇, 徐秋翔, 杨伟强, 李志军, 陈寻峰, 谢伟强 (2393)

海南省淘汰落后产能政策的污染物协同减排效应评价 耿静, 任丙南, 吕永龙, 王铁宇 (2401)

《环境科学》征订启事(2130) 《环境科学》征稿简则(2251) 信息(2178,2344)

1 材料与方法

1.1 实验仪器

恒温水浴振荡器 (SHA-B), 分析天平 (FA1004), 高速冷冻离心机 (TDL-5, TGL-16M), 纯水机 (Aquelix5), 三频数控超声波清洗器 (KQ-500VDE), 高温烘箱 (D1-101-2), 循环水式多用真空泵 (SHB-III S), pH 计 (A211), X-射线衍射仪 (D8 Advance), 扫描电镜 (Supra55), 高效液相色谱仪 (泵型号为 waters1525, 检测器型号为 waters2487)。

1.2 实验试剂

四氯化锆 (分析纯), 对苯二甲酸 (分析纯), *N,N*-二甲基甲酰胺 (分析纯), 冰乙酸 (色谱纯), 2,4-D (分析纯), 氢氧化钠 (优级纯), 盐酸 (优级纯), 甲醇 (色谱纯)。

1.3 材料合成及溶液配制

1.3.1 UiO-66 的合成与表征

UiO-66 的合成采用溶剂热法, 在 100 mL 水

热反应釜中进行反应。首先将 $ZrCl_4$ 、对苯二甲酸、乙酸以一定物质的量比例 ($ZrCl_4$: 对苯二甲酸: 乙酸 = 1: 1: 30) 溶解在二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 超声助溶。然后, 将水热反应釜盖子拧紧, 放入 120℃ 的烘箱中反应 24 h。再以 $6^\circ C \cdot h^{-1}$ 速率降温至室温后取出反应釜, 将反应液离心, 取上清液, 室温干燥, 得白色粉末。之后对合成样品进行溶剂置换: 将干燥后的样品浸泡在甲醇中, 每 12 h 更换一次溶剂, 共更换 3 次。室温下抽真空 24 h 后, 80℃ 过夜烘干。对所制得的样品进行 XRD 表征, 表征结果如图 1。

将图 1 与文献 [19, 20] 中 UiO-66 的 XRD 谱图对比可知, 所合成的样品在峰位置及强度上均与已有报道基本一致, 说明所合成的样品是 UiO-66。

1.3.2 2,4-D 溶液的配制

称取 1.0 g 2,4-D 粉末, 以甲醇溶解, 移至 50 mL 棕色容量瓶定容, 配制成浓度为 $20.0 g \cdot L^{-1}$ 的 2,4-D 储备溶液。

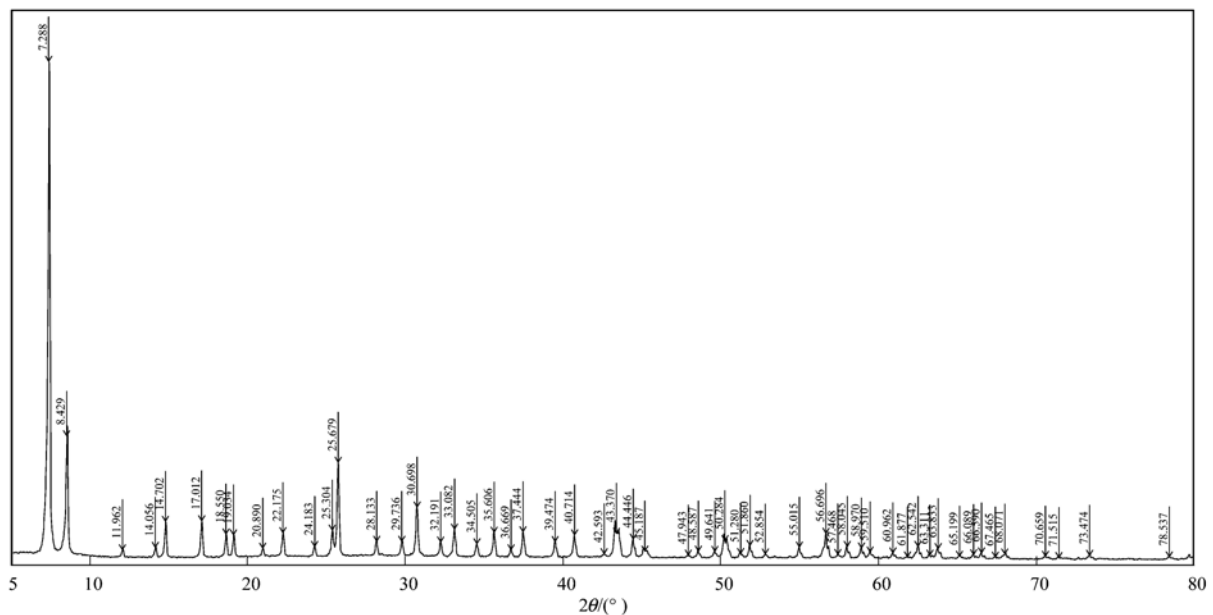


图 1 UiO-66 的 X 射线衍射

Fig. 1 X-ray pattern of UiO-66

1.4 实验方法

准确称取一定质量的吸附剂置于反应瓶中, 并加入一定浓度的 2,4-D 溶液后密封, 将反应瓶置于水浴振荡器中, 按照预设的不同实验参数进行吸附实验; 每隔一定时间, 取样 2 mL 过 0.22 μm 聚四氟乙烯滤膜, 使用高效液相色谱仪测定溶液中 2,4-D 剩余浓度, 计算样品的吸附容量等数据。

1.5 检测方法

通过高效液相色谱仪定量测定 2,4-D 浓度, 色谱柱为 C-18 反相色谱柱, 紫外检测波长 284 nm。流动相体积比甲醇: 水 = 90: 10, 以 $1.0 mL \cdot min^{-1}$ 的流速等速淋洗。

以 D8 Advance 型 X-射线衍射仪对样品进行表征, 设定 $KV = 40$, $MA = 40$ 的工作条件, 以 Cu 靶为辐射线源。

以 Supra55 型扫描电镜对样品进行表征,显微镜的加速电压为 0.1 ~ 30 kV,放大倍数为 5 000 和 15 000 倍,分辨率为 1.0 nm.

1.6 吸附等温线

Langmuir 吸附等温式:

$$\lg q_e = \lg K_L + n \lg c_e \quad (1)$$

Freundlich 吸附等温式:

$$\lg q_e = \lg K_F + n \lg c_e \quad (2)$$

Temkin 吸附等温式:

$$q_e = B \lg K_T + B \lg c_e \quad (3)$$

Dubinin-Radushkevich 吸附等温式:

$$\ln q_e = \ln q_m - B \varepsilon^2 \quad (4)$$

式中, c_e 为平衡时溶液浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), q_e 为平衡时的吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m 为理论饱和吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_F 为 Freundlich 常数,与吸附容量相关, n 与吸附强度相关; K_L 为吸附的平衡常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), R 是理想气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]; T 是绝对温度 (K), q_m 为理论饱和吸附容量 ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), B 是表征吸附自由能的吸附常数; ε 是 Polanyi 电位^[21].

1.7 吸附动力学

拟一级动力学:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t \quad (5)$$

拟二级动力学:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

式中, t 为吸附时间, q_e 为平衡时的吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t 为在反应 t 时刻吸附剂对吸附质的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_2 为拟一级吸附动力学常数^[22].

1.8 吸附热力学

$$K_c = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \times \frac{V}{m} \quad (7)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (8)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

式中, K_c 为固液分配系数; c_0 为初始溶液浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_e 为平衡时溶液浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液体积 (mL); m 为吸附剂质量 (g); T 为吸附溶液温度 (K); R 为理想气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]^[23].

2 结果与分析

2.1 吸附时间对 UiO-66 吸附性能影响

本实验研究了 30℃ 下, 0.015 g UiO-66 对 100

mL 初始浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 2,4-D 溶液的吸附行为. 图 2 是 UiO-66 在不同时间对 2,4-D 溶液的吸附结果. 可见,在最初的 4 h 内吸附速度很快,2,4-D 的去除率达到 83%,18 h 后吸附曲线几乎不发生变化,吸附达到平衡,2,4-D 的去除率可达 98%.

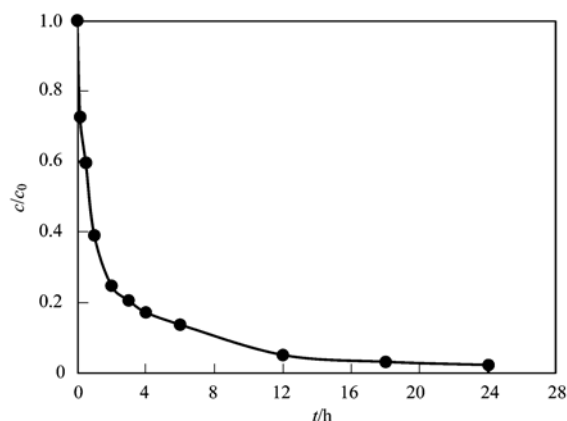


图 2 吸附时间对 UiO-66 吸附性能影响

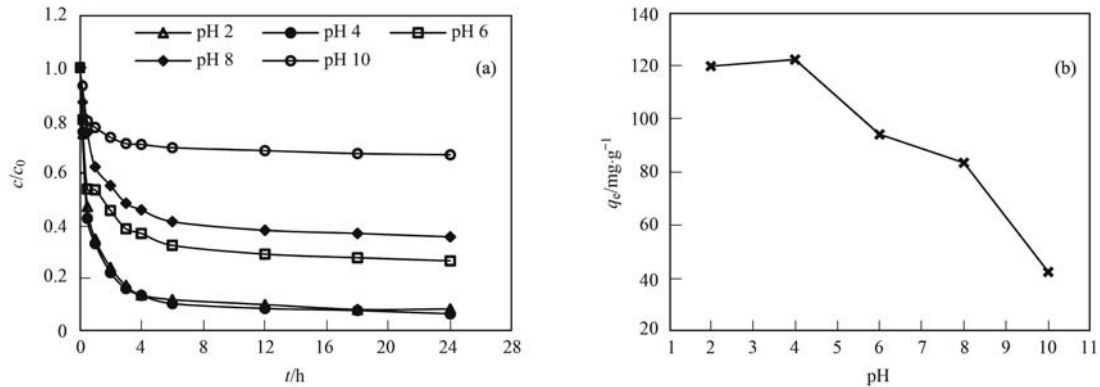
Fig. 2 Effect of adsorption time on the adsorption performance of UiO-66

2.2 pH 值对 UiO-66 吸附性能影响

反应液 pH 值是吸附反应的重要影响因素,本实验研究了在 $0.15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ UiO-66、 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 2,4-D,初始 pH 值分别为 2、4、6、8 和 10,反应时间 24 h,温度 30℃ 条件下,pH 值对 UiO-66 吸附 2,4-D 的影响,如图 3 所示. 从中可以看出,pH 值对 UiO-66 的吸附性能影响很大,当 pH 值为 4.0 时吸附效果最好,随着 pH 的增加,2,4-D 的去除效率逐渐下降,反应平衡时 UiO-66 上的吸附容量也呈明显下降趋势. 当 pH 值为 4,吸附平衡时 2,4-D 的去除率可达 95%,UiO-66 上的吸附容量为 $122.13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. pH 对 UiO-66 吸附 2,4-D 性能影响很大. 首先,pH 会影响 UiO-66 的表面性质,一般来说,当 pH 低于吸附剂的零点电荷时,吸附剂表面会带正电荷,当 pH 高于吸附剂的零点电荷时,吸附剂表面会带负电荷^[25]. 其次,pH 会改变 2,4-D 分子形态的比例,从而影响 UiO-66 对 2,4-D 的吸附效果. 有研究表明,2,4-D 的 $\text{p}K_a$ 值为 2.64^[23]. 当 pH 较低时,2,4-D 主要以分子态存在;而随着 pH 的升高,离子态的 2,4-D 所占比例逐渐升高,UiO-66 对于 2,4-D 的吸附量降低,同时 UiO-66 表面聚集的负电荷也阻碍了其对于 2,4-D 的吸附^[26].

2.3 温度对 UiO-66 吸附性能影响

吸附剂 UiO-66 浓度为 $0.15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 固定不变,2,4-D 溶液初始浓度分别为 10、20、40、60 和 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,初始 pH 值为 4,反应时间为 24 h,反应温



(a)pH 值对 2,4-D 去除率的影响; (b)pH 值对 UiO-66 吸附容量的影响

图 3 pH 值对 UiO-66 吸附性能影响

Fig. 3 Effect of pH on the adsorption performance of UiO-66

度分别为 10、20、30 和 40℃.

温度对 UiO-66 吸附不同溶液浓度 2,4-D 的影响见图 4. 可知,在 10~40℃ 内,对于不同初始浓度的 2,4-D,UiO-66 上的平衡吸附量均随温度的升高而增加,说明吸附反应为吸热反应,升高温度有利于吸附的进行. 但温度从 20℃ 上升到 40℃,吸附量增加不明显,实验最佳温度应控制在 30℃. 温度升高加速了分子热运动,从而提高了 UiO-66 对 2,4-D 的物理吸附速率,此外,温度升高为反应过程提供了更多的能量,促进了 UiO-66 表面与有机物之间稳定化学键的形成,从而提高了吸附效果.

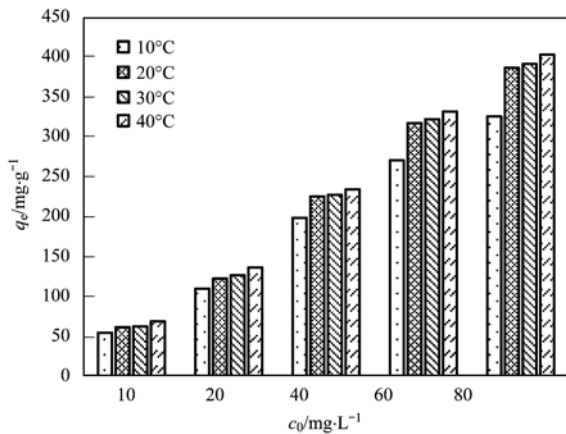


图 4 温度对 UiO-66 吸附性能影响

Fig. 4 Effect of temperature on the adsorption performance of UiO-66

2.4 UiO-66 吸附动力学

2,4-D 溶液的初始浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 4.0, 反应温度为 10、20、30、40℃, 吸附剂 UiO-66 浓度为 $0.15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 取样时间点设置为 10、30、60、120、180、240、360、720、1 080、1 440 min.

对不同温度下 UiO-66 吸附 2,4-D 的实验数据

分别以拟一级动力学模型、拟二级动力学模型和 Elovich 模型进行拟合, 拟合结果如图 5 所示. 3 种

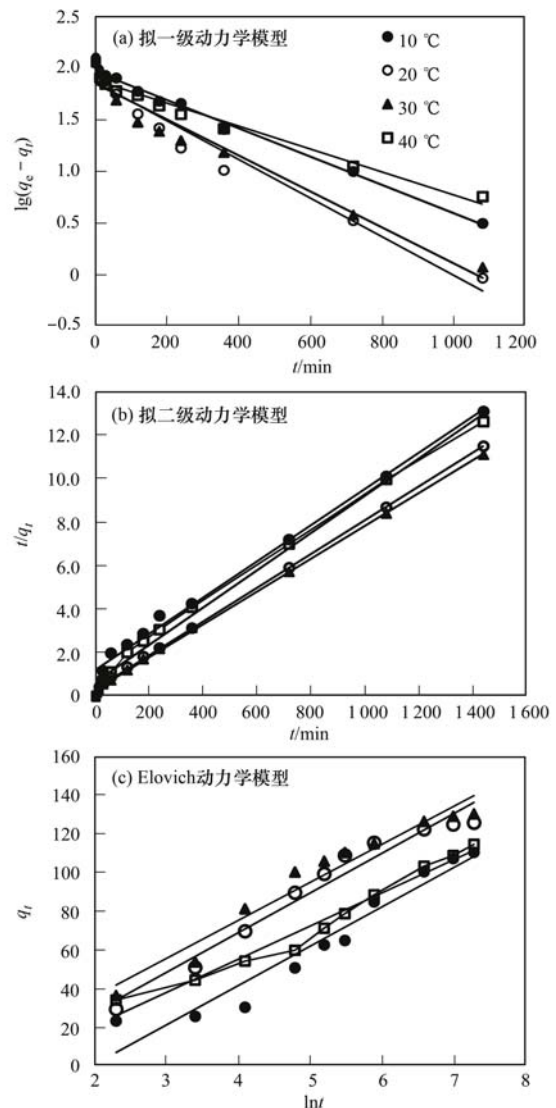


图 5 UiO-66 吸附 2,4-D 动力学拟合曲线

Fig. 5 Kinetics curves of the adsorption of 2,4-D on UiO-66

动力学模型拟合相关性系数 R^2 均在 0.90 以上,其中,拟二级动力学模型的拟合效果最好,相关性系数 R^2 均高于 0.99,并且实验测定的吸附量与计算所得最大吸附量非常接近,表明 UiO-66 吸附 2,4-D 的过程最符合拟二级动力学。

2.5 UiO-66 内扩散模型

采用 Weber-Morris 内扩散模型来描述 10、20、30 和 40℃ 下,UiO-66 吸附 2,4-D 的内扩散行为。内扩散拟合曲线如图 6 所示。从中可以看出,曲线不通过原点,大致可分为两个阶段,第一阶段可认为是膜扩散过程,第二阶段可认为是颗粒内扩散过程,说明在 UiO-66 吸附 2,4-D 的过程中,颗粒内扩散过程是吸附速率的控制步骤,但不是唯一的控制步骤,同时还受颗粒外扩散过程(如表面吸附和液膜扩散)的影响。根据拟合直线的斜率可以求得内扩散速率常数 K_{ip1} 和 K_{ip2} (分别为第一阶段和第二阶段的速率常数),见表 1, K_{ip1} 值比 K_{ip2} 值大,说明第一阶段吸附速率比第二阶段快^[28-31]。这是由于吸附初始阶段吸附剂表面有大量的吸附空位,可以使吸附质在较短时间内快速被吸附,随着时间的延长,吸附剂表面

所吸附的吸附质会增大扩散阻力,使得吸附速率变慢。截距值 c 代表了吸附剂周围边界层对吸附过程的影响,由拟合参数结果可见,随着温度的升高 c 值增加,说明温度升高,边界层对吸附的影响变大,并且 c_2 大于 c_1 ,表明吸附第二阶段边界层的影响要大于第一阶段。

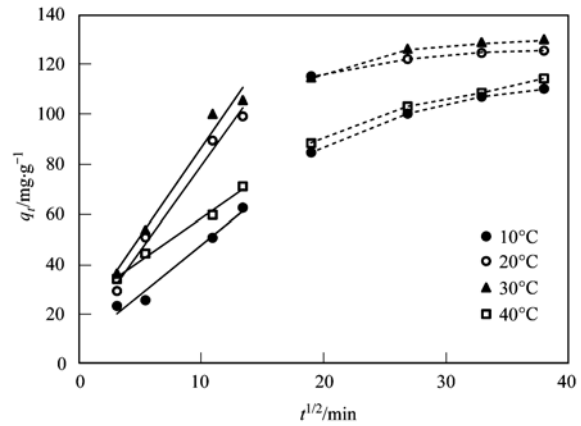


图 6 UiO-66 吸附 2,4-D 内扩散拟合结果

Fig. 6 Internal diffusion fitting results of adsorption of 2,4-D on UiO-66

表 1 UiO-66 吸附 2,4-D 内扩散拟合结果

Table 1 Internal diffusion fitting results of adsorption of 2,4-D on UiO-66

温度/℃	$K_{ip1}/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$	R_1^2	c_1	$K_{ip2}/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{min}^{1/2})^{-1}$	R_2^2	c_2
10	3.991 8	0.976 1	7.687 5	1.356 8	0.949 5	61.057 0
20	6.849 7	0.987 1	10.729 0	0.544 9	0.916 5	106.020 0
30	7.124 3	0.978 4	15.215 0	0.797 5	0.872 4	101.760 0
40	3.425 7	0.990 8	24.123 0	1.344 5	0.971 5	64.466 0

2.6 UiO-66 等温吸附性能

当吸附剂 UiO-66 浓度为 $0.15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 2,4-D 反应液初始浓度分别为 5、10、20、40、60、80 和 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 4.0 时,对不同温度(10、20、30 和 40℃)下 UiO-66 对 2,4-D 的等温吸附过程进行研究,为更好地说明吸附剂和吸附反应的特性,吸附实验数据以线性 Langmuir、Freundlich、Tempkin 和 Dubinin-Radushkevich 等温吸附模型进行拟合。

对 4 个温度下 UiO-66 对 2,4-D 等温数据进行模型拟合,如图 7 所示,模型拟合参数见表 2。从中可以看出,Langmuir 等温吸附模型在不同温度下拟合的相关性系数 R^2 值均大于 0.99,高于其他 3 种模型。对 Langmuir 模型进行显著性检验,所得 P 值远小于 0.05,故以 Langmuir 等温吸附模型对吸附效果进行模拟是具有统计学意义的。一般认为 n 小于 1 有利于吸附,从表 2 中可以看出 UiO-66 对于 2,4-D 的吸附过程容易发生^[32]。吸附过程符合 Langmuir

表 2 UiO-66 吸附 2,4-D 的 4 种等温吸附模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters for four kinds of isothermal adsorption models of adsorption of 2,4-D on UiO-66

模型	参数	10℃	20℃	30℃	40℃
Langmuir	q_m	454.545	476.190	476.190	555.560
	K_L	0.084	0.241	0.288	0.072
	R^2	0.994	0.995	0.992	0.999
Freundlich	K_F	5.038	6.890	7.265	5.029
	n	0.617	0.512	0.482	0.678
	R^2	0.982	0.966	0.965	0.981
Tempkin	K_T	1.152	1.919	2.187	1.105
	B	193.170	188.680	180.610	226.650
	R^2	0.965	0.983	0.978	0.968
Dubinin-Radushkevich	q_m	213.727	273.910	274.541	238.818
	B	0.454	0.144	0.099	0.462
	E	1.049	1.863	2.247	1.040
	R^2	0.720	0.831	0.813	0.774

等温吸附模型,对于样品吸附前后的形貌差异,本研究通过扫描电镜在不同的放大倍数下进行观测。从

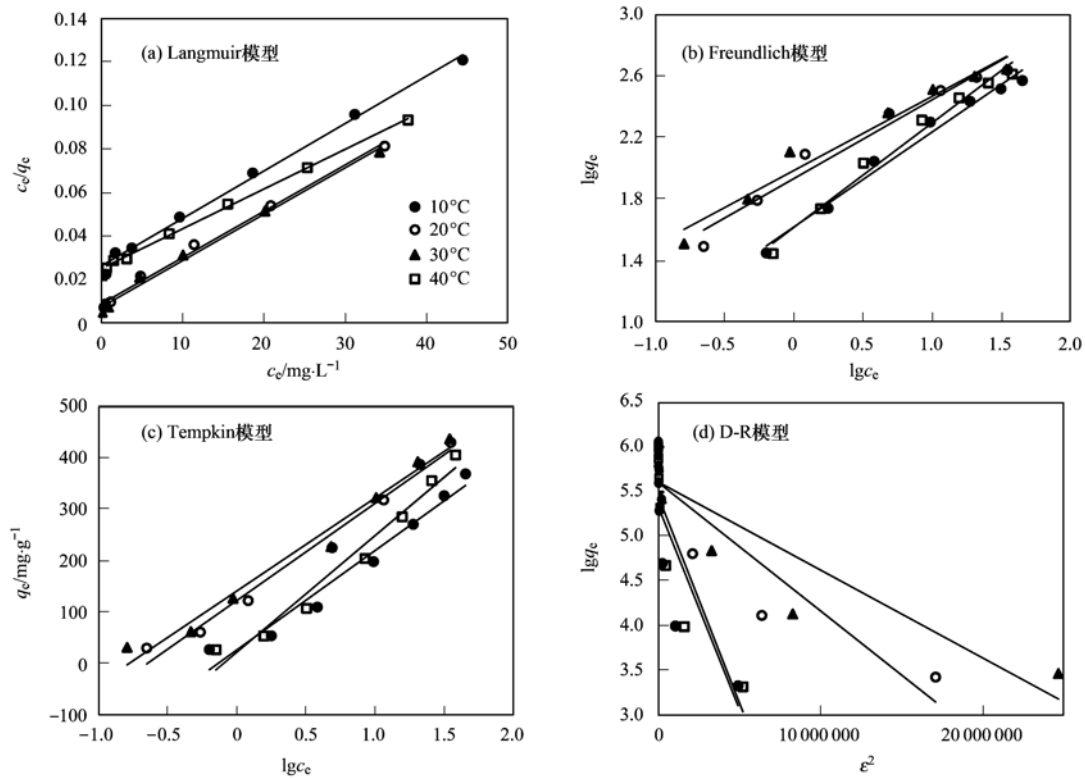


图7 UiO-66 吸附 2,4-D 等温吸附模型拟合曲线

Fig. 7 Fitting curves of isothermal adsorption models for adsorption of 2,4-D on UiO-66

图8中可以看出,UiO-66样品在吸附2,4-D前后形貌较为规则,大部分呈球状,粒径分布较大;吸附后,样品颗粒有少许聚集变大,且吸附剂表面粗糙程度变大,其他形貌特征并无差异.表明吸附发生在吸附剂表面,吸附质在吸附剂表面形成单分子层吸附,同时吸附质彼此间也不发生相互作用.

不同温度下,计算的 R_L 值均在0~1.0之间,表明UiO-66对2,4-D的吸附是容易进行的^[33].当温度为10、20、30和40℃时,实验所得平衡吸附容量值为368.134、428.855、435.769和404.565 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,以Langmuir等温吸附模型拟合出的最大吸附容量 q_m 为454.545、476.190、476.190和555.560 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,与实验值所得平衡吸附容量接近.

2.7 UiO-66 吸附热力学

2,4-D溶液的初始浓度为20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,初始pH为4.0,反应温度为10、20、30℃,称取0.0150 g UiO-66,反应时间24 h,待吸附平衡取样测2,4-D溶液平衡浓度.

考察了10、20和30℃下UiO-66对2,4-D的吸附热力学行为.以 $\ln K_c$ 对 $1/T$ 作图,热力学计算曲线如图9所示,热力学参数计算结果如表3所示.可见, $\Delta G < 0$,说明吸附反应是自发的,且

随着温度的升高, ΔG 绝对值增大,表明升高温度易于吸附进行. $\Delta H > 0$,说明UiO-66对2,4-D的吸附是吸热反应,其绝对值大于20.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,可以推断吸附以化学吸附为主. $\Delta S > 0$,说明UiO-66吸附2,4-D的过程中,无序度增大.在本研究中2,4-D溶液是一个以水为溶剂的溶液,2,4-D分子体积远大于水,这样在2,4-D分子吸附的同时会有大量的水分子脱附,结果水分子解吸引起的熵增加远大于2,4-D分子吸附引起的熵减小,因此导致 $\Delta S > 0$ ^[34,35].

根据阿伦尼乌斯公式,对10、20和30℃下吸附数据进行处理,以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图,结果如图10,通过直线公式的斜率求得UiO-66对2,4-D的吸附活化能为41.17 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.故UiO-66对2,4-D的吸附以化学吸附为主.

表3 UiO-66 吸附 2,4-D 热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of adsorption of 2,4-D on UiO-66

温度 /℃	K_c / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	ΔG / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔH / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS / $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
10	7.18	-4.64	75.56	283.67
20	23.79	-7.72	75.56	283.67
30	59.65	-10.30	75.56	283.67
40	161.15	-13.23	75.56	283.67

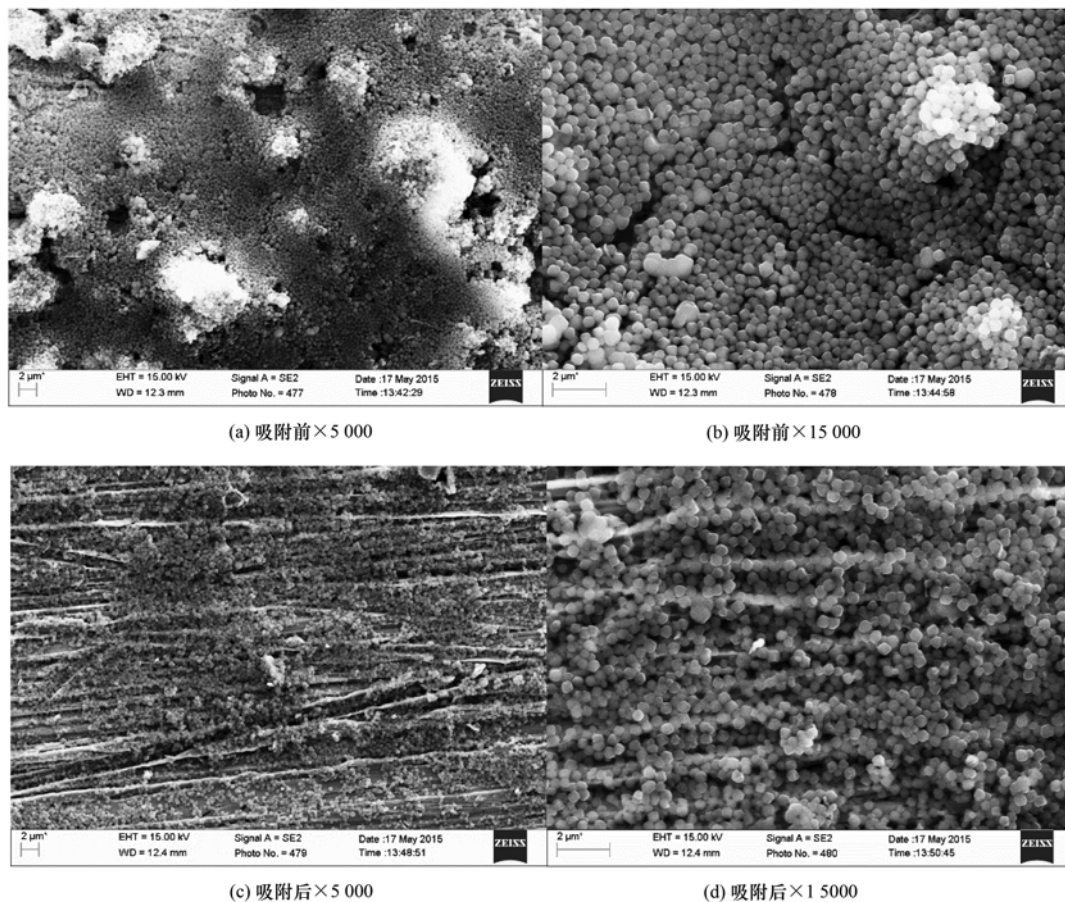


图 8 UiO-66 吸附 2,4-D 前后的 SEM 图

Fig. 8 SEM patterns of UiO-66 before and after the adsorption of 2,4-D

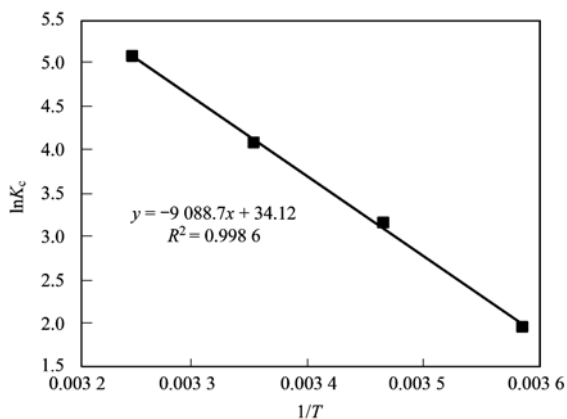


图 9 UiO-66 吸附 2,4-D 热力学拟合曲线

Fig. 9 Thermodynamic curve for adsorption of 2,4-D on UiO-66

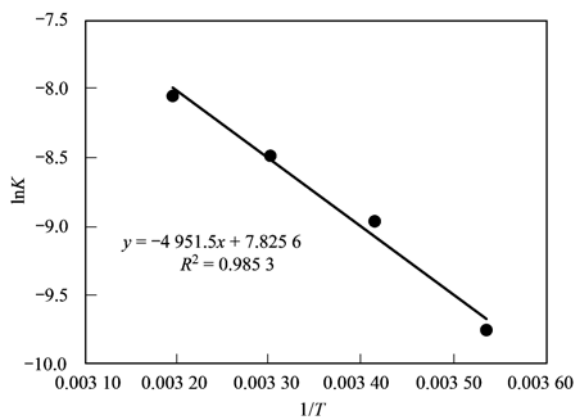


图 10 UiO-66 吸附 2,4-D 阿伦尼乌斯方程拟合结果

Fig. 10 Fitting result of Arrhenius equation for adsorption of 2,4-D on UiO-66

2.8 UiO-66 吸附 2,4-D 的吸附机制

一般来说,吸附质与吸附剂间的作用可以用以下 4 种机制来解释:范德华力、化学键力、氢键力、疏水键力、配位基交换和偶极间力等作用,可根据不同吸附热判断作用力类型,各种作用力的吸附热数据如表 4 所示;吸附剂表面含氧基团与吸附质之间发生的电子供体-受体作用;吸附质和吸附剂的

静电引力和斥力作用;石墨结构的离域 π 电子与吸附质之间发生的 π - π 色散作用^[36].

表 4 各种作用力引起的吸附热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Table 4 Adsorption heat caused by different interactions/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$					
范德华力	疏水键力	氢键力	配位基交换	偶极间力	化学键力
4~10	约 5	2~40	约 40	2~29	>60

图 11 中这种结合一共包含了 8 个无机 Zr^{4+} 金属单元. UiO-66 是晶态的, 由一个六元锆金属簇 $Zr_6O_4(OH)_4$ 与 12 个配体配位而成, 在三维空间网状结构当中, 一个中心八面体笼与 8 个四面体笼通过面面相接, 并形成三角形的窗口^[24].

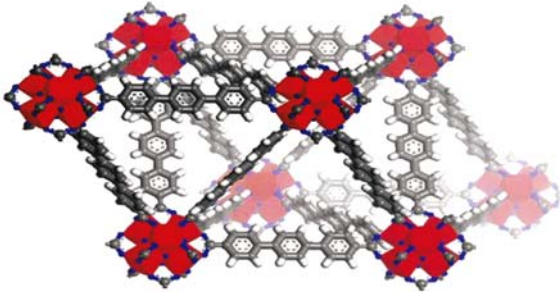


图 11 一个八面体笼与两个相邻的四面体笼相结合^[24]

Fig. 11 Combination of one octahedral cage and two adjacent tetrahedral cages form a cubic unit consisting of eight inorganic bricks

由于 UiO-66 中金属离子具有不饱和配位点, 故可发生吸附作用; 此外, 其规则的网状结构也为吸附提供了依据^[37,38]. 根据 UiO-66 的性质、吸附过程中影响因素的分析可推断 UiO-66 对 2,4-D 的吸附机制如下.

(1) 化学键力作用 吸附热力学计算得出吸附焓为 $75.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 可推断在本吸附体系中化学键力为吸附过程主要作用力. 吸附活化能研究也表明, UiO-66 对 2,4-D 的吸附以化学吸附为主, 则吸附过程中必存在化学键力作用.

(2) 静电力作用 根据吸附过程中 pH 值的影响分析, 可以判定在 UiO-66 吸附 2,4-D 的过程中存在静电力作用.

3 结论

(1) 自制 UiO-66 对水中 2,4-D 吸附有很好的吸附性能. 平衡时(24h)2,4-D 的去除率可达 98%; 吸附溶液最佳 pH 值为 4, UiO-66 上的吸附容量为 $122.13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; UiO-66 上的平衡吸附量均随温度的升高而增加, 说明吸附过程为吸热反应, 升高温度有利于吸附进行, 但温度从 20°C 上升到 40°C , 吸附量增加不明显, 实验最佳温度应控制在 30°C .

(2) 采用 Langmuir、Freundlich、Tempkin 及 Dubinin-Radushkevich 吸附等温模型对不同温度条件下的等温吸附数据进行拟合. 可知, Langmuir 吸附等温模型可以较好地描述 UiO-66 对 2,4-D 的吸附行为; 不同温度下 UiO-66 对 2,4-D 的吸附行为均遵循拟二级动力学规律; 颗粒内扩散过程是吸附

速率的控制步骤, 吸附过程同时还受颗粒外扩散过程的影响; 热力学研究表明, UiO-66 对 2,4-D 的吸附是自发的、吸热的、熵增加的化学吸附过程. UiO-66 对 2,4-D 的吸附机制为: 化学键力作用和静电力作用.

参考文献:

- [1] 肖维林, 董瑞斌. 农药废水处理方法研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(S1): 256-260.
- [2] 张玉红, 张英慧, 王莹莹. 有机农药在水环境中的迁移、转化及治理途径[J]. 西安文理学院学报(自然科学版), 2007, **10**(1): 28-32.
- [3] 肖慧萍. 我国有机农药污染现状与防治对策分析[J]. 科教导刊, 2011, (18): 102-103.
- [4] 黄顶成, 尤民生, 侯有明, 等. 化学除草剂对农田生物群落的影响[J]. 生态学报, 2005, **25**(6): 1451-1458.
- [5] Merini L J, Cuadrado V, Flocco C G, *et al.* Dissipation of 2, 4-D in soils of the Humid Pampa region, Argentina: a microcosm study[J]. Chemosphere, 2007, **68**(2): 259-265.
- [6] Boivin A, Amellal S, Schiavon M, *et al.* 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) sorption and degradation dynamics in three agricultural soils[J]. Environmental Pollution, 2005, **138**(1): 92-99.
- [7] Maleki N, Safavi A, Shahbaazi H R. Electrochemical determination of 2, 4-D at a mercury electrode[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, **530**(1): 69-74.
- [8] Pattanasupong A, Nagase H, Sugimoto E, *et al.* Degradation of carbendazim and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by immobilized consortium on loofa sponge [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2004, **98**(1): 28-33.
- [9] 韩丽珍, 赵德刚, 罗信旭. 除草剂 2,4-D 对土壤微生物类群的影响[J]. 贵州农业科学, 2014, **42**(2): 85-88.
- [10] 李昊, 周律, 李涛, 等. 臭氧氧化法深度处理印染废水生化处理出水[J]. 化工环保, 2012, **32**(1): 30-34.
- [11] 李治国, 董里, 史惠祥, 等. Fenton 试剂处理 2,4-D 废水研究[J]. 浙江大学学报(理学版), 2004, **31**(4): 442-445.
- [12] Alfano O M, Brandi R J, Cassano A E. Degradation kinetics of 2, 4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2001, **82**(1-3): 209-218.
- [13] Nejati K, Davary S, Saati M. Study of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution [J]. Applied Surface Science, 2013, **280**: 67-73.
- [14] 石宝珍. 新型金属有机骨架多孔材料的合成[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2014.
- [15] 郑飞. 金属有机骨架材料对亚甲基蓝吸附性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
- [16] 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.
- [17] Maes M, Schouteden S, Alaerts L, *et al.* Extracting organic

- contaminants from water using the metal-organic framework $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}) \cdot \{ \text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2 \}$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**(1): 5587-5589.
- [18] 张光菊. 多孔 MOFs 材料的合成及性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2014.
- [19] Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, *et al.* A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(42): 13850-13851.
- [20] Kandiah M, Nilsen M H, Usseglio S, *et al.* Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, **22**(24): 6632-6640.
- [21] 许端平, 冯雨鑫, 王道涵, 等. 不同粒级黑土胶体对铅的等温吸附特征[J]. *环境工程学报*, 2014, **8**(11): 5015-5021.
- [22] Chiou M S, Li H Y. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, **93**(2): 233-248.
- [23] 李荣华, 岳庆玲, 孟昭福, 等. 氨基改性 SBA-15 有序介孔材料对 Cd(II) 的吸附热力学特征研究[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(6): 1241-1247.
- [24] 黄钰婷. UiO-66 类型 MOFs 材料的合成及其气体吸附性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [25] 朱志良, 孔令刚, 马红梅, 等. 2 种羟基氧化铁对水中 Cr(VI) 的吸附性能[J]. *应用化学*, 2007, **24**(8): 933-936.
- [26] Bekbölet M, Yenigün O, Yücel I. Sorption studies of 2, 4-D on selected soils[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999, **111**(1-4): 75-88.
- [27] 应博, 林国林, 金兰淑, 等. 玉米芯生物炭对 2, 4-D 在土壤中吸附性能的研究[J]. *环境科学学报*, 2015, **35**(5): 1491-1497.
- [28] Hameed B H, El-Khaiary M I. Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**(1-3): 237-244.
- [29] Muthukumar M, Mohan D. Studies on polymer concretes based on optimized aggregate mix proportion [J]. *European Polymer Journal*, 2004, **40**(9): 2167-2177.
- [30] Aharoni C, Sparks D L. Kinetics of soil chemical reactions—a theoretical treatment [A]. In: D. Sparks L, Suarez D L (Eds.). *Rates of Soil Chemical Processes* [C]. Madison: SSSA, 1991. 1-18.
- [31] Wang X C, Li Z H, Wang Z, *et al.* Effectiveness of fluidized pellet bed for removing soluble contaminants [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(1): 13-17.
- [32] Mi X, Huang G B, Xie W S, *et al.* Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu^{2+} ions [J]. *Carbon*, 2012, **50**(13): 4856-4864.
- [33] Çolak F, Atar N, Olgun A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **150**(1): 122-130.
- [34] 何小超, 郑经堂, 于维钊, 等. 活性炭臭氧氧化改性及其对噻吩的吸附热力学和动力学[J]. *石油学报(石油加工)*, 2008, **24**(4): 426-432.
- [35] 刘福强, 陈金龙, 费正皓, 等. 复合功能超高交联吸附树脂对氨基萘酚磺酸的静态吸附热力学及动力学特征[J]. *应用化学*, 2003, **20**(12): 1123-1128.
- [36] 徐敏虹, 吕汪洋, 陈文兴. 活性碳纤维负载钴酞菁对 4-硝基苯酚的吸附特性[J]. *浙江理工大学学报*, 2010, **27**(3): 348-352.
- [37] Garibay S J, Cohen S M. Isoreticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 topology [J]. *Chemical Communications*, 2010, **46**(41): 7700-7702.
- [38] Hui W, Yong S C, Krungleviciute V, *et al.* Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(28): 10525-10532.

CONTENTS

Application of a Two-stage Virtual Impactor in Measuring of PM ₁₀ and PM _{2.5} Emissions from Stationary Sources	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2003)
Hygroscopic Properties and Closure of Aerosol Chemical Composition in Mt. Huang in Summer	CHEN Hui, YANG Su-ying, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (2008)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Shenyang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Lu, <i>et al.</i> (2017)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in Dry Deposition in the Summer and Autumn of Nanjing	QIN Yang, ZHU Bin, ZOU Jia-nan, <i>et al.</i> (2025)
Distribution Characteristics of Water-soluble Ions in Size-segregated Particulate Matters in Taiyuan	CAO Run-fang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (2034)
Characteristics of Ozone over Standard and Its Relationships with Meteorological Conditions in Beijing City in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2041)
Chemical Composition of Alkanes and Organic Acids in Vehicle Exhaust	YUAN Jia-wen, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (2052)
Effect of DOC/CCRT Aging on Gaseous Emission Characteristics of an In-used Diesel Engine Bus	LOU Di-ming, HE Nan, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (2059)
Studies of Dynamic Adsorption Behavior of VOCs on Biochar Modified by Ultraviolet Irradiation	LI Qiao, YONG Yi, DING Wen-chuan, <i>et al.</i> (2065)
Absorption Spectral Characteristic Dynamics of Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake in Inland of Three Gorges Reservoir Areas: Implications for Hg Species in Waters	JIANG Tao, LU Song, WANG Qi-lei, <i>et al.</i> (2073)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Waters of Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Areas	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2082)
High-resolution Variations of Oxygen and Hydrogen Isotopes of Precipitation and Feedback from Cave Water: An Example of Jiguan Cave, Henan	SUN Zhe, YANG Yan, ZHANG Ping, <i>et al.</i> (2093)
Spatial Response of River Water Quality to Watershed Land Use Type and Pattern Under Different Rainfall Intensities	JI Xiang, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2101)
Determination of Background Value and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Danjiangkou Reservoir	ZHAO Li, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (2113)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Sediments and Soils from the Dishui Lake and Its River System	WANG Xue-ping, HUANG Xing, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (2121)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Water Source Areas of Guangdong and Guangxi	YANG Yu-xiang, LIU Xin-yu, ZHAN Zhi-wei, <i>et al.</i> (2131)
Responses of Nutrients and Chlorophyll a to Water Level Fluctuations in Poyang Lake	LIU Xia, LIU Bao-gui, CHEN Yu-wei, <i>et al.</i> (2141)
Influence of Periodic Temperature Disturbance on the Succession of Algal Community Structure	GONG Dan-dan, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (2149)
Effects of Bromate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Water Bloom on the Nitrogen Transformation and the Relevant Bacteria	LI Jie, ZHANG Si-fan, XIAO Lin (2164)
Effect of Carbon and Nitrogen Forms on Decomposition of Organic Matter in Sediments from Urban Polluted River	TANG Qian, LIU Bo, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (2171)
Interfacial Property of Amphiphilic Copolymer Blending PVDF UF Membrane and Protein Anti-fouling	MENG Xiao-rong, LU Bing-xue, FU Dong-hui, <i>et al.</i> (2179)
Adsorption of Hg(II) in Water by Sulfhydryl-Modified Sepiolite	XIE Jing-ru, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2187)
Adsorption Behavior of Low Concentration Phosphorus from Water onto Modified Reed Biochar	TANG Deng-yong, HUANG Yue, XU Rui-chen, HU Jie-li, <i>et al.</i> (2195)
Adsorption Characteristics of 2,4-D on UiO-66 from Wastewater	REN Tian-hao, YANG Zhi-lin, GUO Lin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism and Surface Fractal Characteristics for the Adsorption of <i>p</i> -nitrophenol on Water-quenched Blast Furnace Slag	WANG Zhe, HUANG Guo-he, AN Chun-jiang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption Characteristics for Humic Acid by Binary Systems Containing Kaolinite and Goethite	NIU Peng-ju, WEI Shi-yong, FANG Dun, <i>et al.</i> (2220)
Effects of Sulfur/sponge Iron Ratio for Deep Denitrification and Phosphorus Removal of Reclaimed Water	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2229)
Effect of Element Sulfur Particle Size and Type of the Reactor on Start-up of Sulfur-based Autotrophic Denitrification Reactor	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (2235)
Influencing Mechanism of Titanium Salt Coagulant Chemical Conditioning on the Physical and Chemical Properties of Activated Sludge Floes	WANG Cai-xia, ZHANG Wei-jun, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (2243)
Distribution Characteristics of Methanogens in Urban Sewer System	SUN Guang-xi, JIN Peng-kang, SONG Ji-na, <i>et al.</i> (2252)
Long-term Performance and Bacterial Community Composition Analysis of AGS-SBR Treating the Low COD/N Sewage at Low DO Concentration Condition	XIN Xin, GUAN Lei, YAO Yi-duo, <i>et al.</i> (2259)
Optimization for <i>Microthrix parvicella</i> Quantitative Processing of Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization (FISH)	WANG Run-fang, ZHANG Hong, WANG Qin, <i>et al.</i> (2266)
Influence of Carbonization Temperature on Bacterial Community of the Biological Carbon Electrode Based on High-throughput Sequencing Technology	WU Yi-cheng, HE Guang-hua, ZHENG Yue, <i>et al.</i> (2271)
Isolation, Identification and Characteristics of a <i>Rhodospseudomonas</i> with High Ammonia-nitrogen Removal Efficiency	HUANG Xue-jiao, YANG Chong, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (2276)
Variation Characteristics of Inorganic Phosphorus in Purple Soil Profile Under Different Conservation Tillage Treatments	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2284)
Effect of Different Organic Materials on Nitrogen Mineralization in Two Purple Soils	ZHANG Ming-hao, LU Ji-wen, ZHAO Xiu-lan (2291)
Impacts of Biochar and Straw Application on Soil Organic Carbon Transformation	ZHANG Ting, WANG Xu-dong, PANG Meng-wen, <i>et al.</i> (2298)
Tracing Sources of Heavy Metals in the Soil Profiles of Drylands by Multivariate Statistical Analysis and Lead Isotope	SUN Jing-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2304)
Landscape Patterns Characteristics of Soil Heavy Metal Pollution in a Town of Southern Jiangsu	CHEN Xin, PAN Jian-jun, WANG Wen-yong, <i>et al.</i> (2313)
Assessment and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Soil of Different Functional Areas in Luoyang	LIU Ya-na, ZHU Shu-fa, WEI Xue-feng, <i>et al.</i> (2322)
Evaluation on Heavy Metal Pollution and Its Risk in Soils from Vegetable Bases of Hangzhou	GONG Meng-dan, ZHU Wei-qin, GU Yan-qing, <i>et al.</i> (2329)
Fluorescence Spectroscopic Characteristics and Cu ²⁺ -complexing Ability of Soil Dissolved Organic Matter	TIAN Yu, WANG Xue-dong, CHEN Xiao-lin, <i>et al.</i> (2338)
Effect of Stabilizer Addition on Soil Arsenic Speciation and Investigation of Its Mechanism	CHEN Zhi-liang, ZHAO Shu-hua, ZHONG Song-xiong, <i>et al.</i> (2345)
Effects of Human Gut Microbiota on Bioaccessibility of Soil Cd, Cr and Ni Using SHIME Model	YIN Nai-yi, DU Hui-li, ZHANG Zhen-nan, <i>et al.</i> (2353)
Photosynthetic Characteristics and Ozone Dose-response Relationships for Different Genotypes of Poplar	XIN Yue, GAO Feng, FENG Zhao-zhong (2359)
Effects of Pyrene on Low Molecule Weight Organic Compounds in the Root Exudates of Five Species of <i>Festuca</i>	PAN Sheng-wang, YUAN Xin, LIU Can, <i>et al.</i> (2368)
N% and S% in Leaves of Vascular Plants <i>Cinnamomum camphora</i> and <i>Pinus massoniana</i> Lamb. for Indicating the Spatial Variation of Atmospheric Nitrogen and Sulfur Deposition	XU Yu, XIAO Hua-yun, ZHENG Neng-jian, <i>et al.</i> (2376)
Temporal and Spatial Dynamics of Greenhouse Gas Emissions and Its Controlling Factors in a Coastal Saline Wetland in North Jiangsu	XU Xin-wanghao, ZOU Xin-qing, LIU Jing-ru (2383)
Preparation of Visible-light-induced g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ Photocatalysts for the Efficient Degradation of Methyl Orange	ZHANG Zhi-bei, LI Xiao-ming, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2393)
Estimation of Co-benefits from Pollution Emission Reduction by Eliminating Backward Production Capacities in Hainan Province	GENG Jing, REN Bing-nan, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (2401)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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6月15日 第37卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 6 Jun. 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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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