

四环素在 CuY 分子筛上的吸附行为研究

刘景亮 郑寿荣 许昭怡*

(南京大学环境学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,
江苏省机动车尾气污染控制重点实验室,南京 210046)

摘要: 采用离子交换法制备了不同交换量的 CuY 分子筛吸附剂。分别使用扫描电子显微镜(SEM)和 X-射线衍射(XRD)对其进行表征,并研究了其对四环素的吸附性能。XRD 结果表明,交换上的 Cu^{2+} 不影响 Y 分子筛的晶型和骨架结构。四环素在 CuY 分子筛上吸附动力学符合伪二级动力学模型。吸附实验结果表明:四环素在 CuY 分子筛的吸附明显强于 Y 分子筛,并且其吸附量随着 Cu^{2+} 交换量增加以及温度的升高而增大;溶液的 pH 值对 CuY 分子筛吸附四环素的影响较大,其吸附大小顺序为中性>碱性>酸性。

关键词: 四环素; CuY 分子筛; 吸附

中图分类号: O647.33; O614.121; TQ424.27

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0453-06

Adsorption of Tetracycline on Cu Exchanged Y-Zeolite

LIU Jing-Liang ZHENG Shou-Rong XU Zhao-Yi*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, and School of the Environment,
Nanjing University, and Jiangsu Province Key Laboratory of Exhaust Pollution and Control Nanjing 210046, China)

Abstract: The CuY-zeolites were prepared by ion-exchange method, and characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Then the adsorption of tetracycline on CuY-zeolites was investigated. The exchanged copper does not affect the crystalline phase and skeleton of the Y-zeolite. Adsorption kinetic of tetracycline on CuY-zeolite could be well described by the pseudo-second order kinetic model. Adsorption experimental results show that tetracycline adsorption on CuY-zeolite is much stronger than adsorption on Y-zeolite. Additionally, the adsorption increases with increasing copper content and temperature. The pH value of the solution significantly affects the tetracycline adsorption on CuY-zeolite, in an order of neutral > alkaline > acidic.

Key words: tetracycline; CuY-zeolite; adsorption

0 引 言

抗生素类药物被广泛应用于疾病防治和养殖业,研究表明大部分用于畜牧和水产业的抗生素药物随尿液和粪便以原物形态排泄到环境中,只有很少一部分被代谢掉^[1-2]。环境中残留的抗生素可诱导微生物抗药性的增强,并可通过地表径流、淋溶等各种途径进入地表水和地下水,从而可能对人类的健

康产生威胁^[3-5]。四环素是我国目前使用量最大的一类抗生素^[6],其结构如图 1 所示。四环素分子含有两性官能团,其形态随环境 pH 值而变化,分别呈现阳离子、两性离子和阴离子三种形态^[7-8]。四环素具有供电子基团,易于与 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 等二价金属离子发生配位作用^[9-12]。

Y 型分子筛是一种常用的吸附剂,由硅氧四面体和铝氧四面体经氧原子连接而成,具有规整的三

收稿日期:2011-09-15。收修稿日期:2011-11-14。

国家自然科学基金(No.21077050)、科技部国际科技合作(No.2010DFA91910)和江苏省自然科学基金(No.BK2010051)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhaoyixu@nju.edu.cn, Tel: (025)89680370

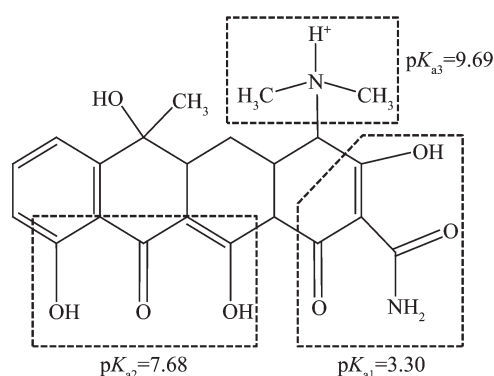


图 1 四环素化学结构图,虚线框中的区域代表了三个酸解离常数所对应的结构部分

Fig.1 Chemical structure of tetracycline; Regions framed by dashed lines represent the structural moieties associated with the three acidic dissociation constants (pK_a)

维孔道结构和优良的阳离子交换性能,可与 Cu^{2+} 进行离子交换^[14-15]。Wang 等^[13]研究了不同 pH 值下 Cu^{2+} 和四环素在蒙脱土表面的吸附,结果表明 Cu^{2+} 能在较宽的 pH 值范围内增强四环素在蒙脱土上的吸附。因此本论文通过离子交换法制备 CuY 分子筛吸附剂,对水中的四环素进行吸附去除。结合 CuY 分子筛自身的特点来研究 Cu^{2+} 交换量、吸附温度以及 pH 值对材料吸附四环素性能的影响,并剖析其吸附作用机制。通过论文的研究结果为开发高性能吸附材料提供了理论依据和技术支撑。

1 实验部分

1.1 化学试剂

四环素 (Tetracycline, Sigma-Aldrich 公司); Y 分子筛(硅铝比为 2.43), 购自南京化工集团催化剂公司; HCl , NaOH , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯 (AR), 购自南京化学试剂有限公司。

1.2 CuY 分子筛的制备

采用离子交换法制备 CuY 分子筛吸附剂^[14-15]。称取定量硝酸铜溶于 250 mL 圆底烧瓶中; 另取一定量 Y 分子筛加入到上述溶液中, 80 °C 下剧烈搅拌 3 h。冷却至室温后, 过滤, 去离子水反复洗涤至溶液中不再检出 Cu^{2+} , 然后置于 50 °C 烘箱内烘干得到 CuY 分子筛。通过改变分子筛与硝酸铜的物质的量比, 得到不同交换量的 CuY 分子筛。Cu 含量由 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测定。

1.3 材料结构表征

CuY 分子筛样品形貌、晶体结构分别用扫描电

子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 进行分析。SEM 分析采用日本 Hitachi 公司 S-3400N II 型扫描电子显微镜。XRD 分析采用日本理学 RigaKu 公司 D/max-RA 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 ($K\alpha$, $\lambda=0.154\ 056\ 2\ \text{nm}$), 操作条件: 40 kV、40 mA, 扫描范围: 3°~60°。

1.4 吸附实验

吸附动力学: 准确称取 200 mg Cu^{2+} 交换量为 $14.5\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 CuY 分子筛吸附剂, 加入到初始浓度为 $40\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的四环素水溶液中, 其初始 pH 值为 7, 温度为 25 °C, 避光条件下进行吸附。磁力搅拌器快速搅拌以确保体系混合均匀, 于不同时间间隔取样。样品用 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 测定滤液中四环素浓度。

吸附等温线: 准确称取 20 mg 不同交换量的 CuY 分子筛吸附剂置于 50 mL 比色管中, 加入初始浓度为 $8\sim 80\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的四环素水溶液。避光条件下, 25 °C 恒温振荡 24 h, 实验采用 2 组平行样。根据动力学实验结果选取 24 h 作为吸附平衡时间。吸附平衡后, 离心分离, 测定上清液四环素浓度, 同时测定平衡时溶液的 pH 值。

pH 值对吸附的影响: 实验所用 CuY 分子筛为 $50.2\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 实验初始 pH 值用 $0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{HCl}$ 和 $0.1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{NaOH}$ 溶液调节至 2~11 之间。按前述吸附等温线方法进行吸附实验, 采用 2 组平行样, 吸附平衡时测定溶液 pH 值。

温度对吸附的影响: 实验所用 CuY 分子筛为 $30.4\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 吸附实验分别置于 15、25 和 35 °C 恒温振荡, 实验采用 2 组平行样, 吸附平衡时测定溶液 pH 值。

1.5 分析方法

四环素浓度测定用 Unico UV-2000 分光光度计, 测定波长为 360 nm。溶液中 Cu^{2+} 的测定采用 Thermo Elemental SolarM6 原子吸收光谱仪。

2 结果与讨论

2.1 分子筛结构表征

Y 分子筛和 CuY 分子筛的扫描电镜图 (SEM) 如图 2 所示。图 2a 显示 Y 分子筛的颗粒直径在 $0.5\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 之间, 粒径分布比较均匀。将图 2b 中 Cu^{2+} 含量为 $80.4\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 CuY 分子筛的 SEM 照片, 与图 2a 对照, 可知交换到 Y 分子筛上的 Cu^{2+} 不影响 Y 分子筛的粒径分布。图 3 为 Y 分子筛和不同 Cu^{2+} 含量的 CuY 分子筛样品的 XRD 图。由图 3 可见, 所有的谱图均以 Y 分子筛的特征峰为主, 分子筛的骨架结

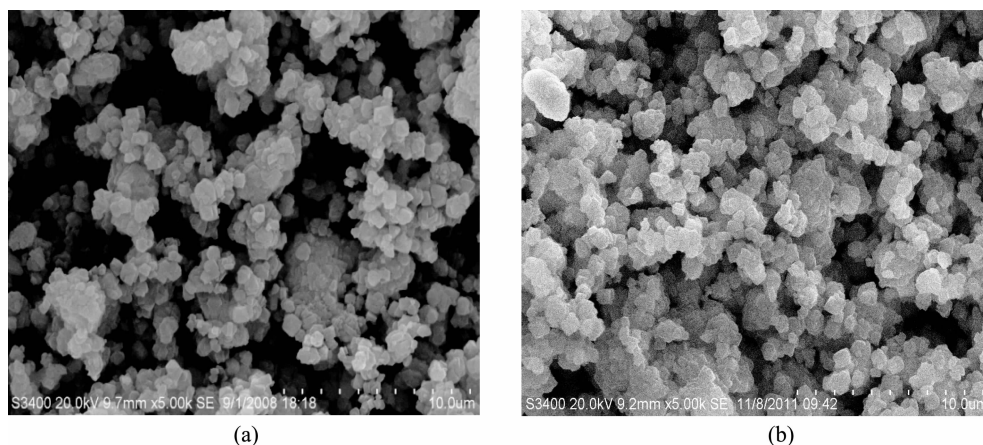


图2 Y分子筛(a)和CuY分子筛(b)的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of Y-zeolite (a) and CuY-zeolite (b)

构仍保持较好。两种 CuY 分子筛的 XRD 图均只有 Y 分子筛的特征峰,未出现铜的衍射峰,说明样品制备过程中, Cu^{2+} 基本上全部与 Y 分子筛进行了离子交换。已有研究表明^[16],通过离子交换法制备的 CuY 催化剂, Cu 高度分散于分子筛骨架结构中,较好地保持了分子筛晶体结构,对甲醇有较强的吸附能力,而且有较高催化活性。由以上结果分析可知本研究中的 Cu^{2+} 交换量适宜,交换到分子筛上的 Cu^{2+} 不影响其骨架结构。

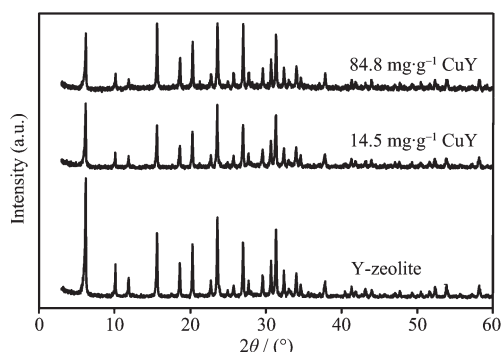
图3 Y分子筛和不同 Cu^{2+} 量 CuY 分子筛的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Y-zeolite and CuY-zeolite

2.2 吸附动力学

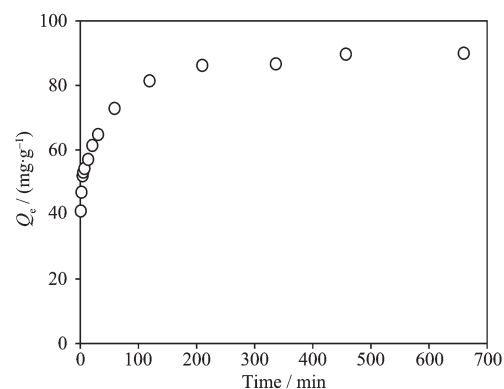
CuY 分子筛对四环素的吸附动力学曲线如图 4 所示。由图可见,在吸附初期,四环素的吸附量随吸附时间推移而快速增加。在 0~200 min 内,吸附速率较快;继续延长吸附时间,吸附量增加缓慢,在 460

min 左右 CuY 分子筛对四环素的吸附达到平衡。吸附过程分别用伪一级动力学方程(式 1)和伪二级动力学方程(式 2)进行拟合,

$$\lg(Q_{\text{exp}} - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t / 2.303 \quad (1)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) \quad (2)$$

式中, Q_{exp} 为平衡吸附量的实验值, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_t 是 t 时间时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; Q_e 为平衡吸附量的拟合值, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; t 为时间, min; k_1 和 k_2 分别为伪一级动力学和伪二级动力学速率常数。

图4 CuY分子筛($14.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)吸附四环素的动力学曲线Fig.4 Adsorption kinetics of tetracycline on CuY-zeolite (CuY: $14.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

按上述两式拟合结果列于表 1。通过拟合发现,按照伪一级动力学方程拟合得到的相关系数 R^2 较

表1 动力学方程拟合结果

Table 1 Simulation results of tetracycline adsorption kinetics

$q_{\text{exp}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	Pseudofirst-order kinetics simulation			Pseudosecond-order kinetics simulation		
	$k_1 / (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{\text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{\text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
89.94	1.61×10^{-4}	37.84	0.953	2.43×10^{-5}	90.91	0.999

低,且计算得到的平衡吸附量与实验所得平衡吸附量相差甚远;而按照伪二级动力学拟合得到的相关系数 $R^2 > 0.999$,且拟合得到的平衡吸附量与实验数值非常接近,表明 CuY 分子筛吸附四环素符合伪二级动力学模型。

2.3 吸附等温线

图 5 是不同交换量 CuY 分子筛对四环素的吸附等温线。吸附平衡时的 pH 值均在 6.6~7.2 范围内。吸附等温线用 Freundlich 方程(式 3)拟合,拟合结果如表 2 所示。

$$Q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

式中, Q_e 为平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; C_e 为平衡浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; K 是 Freundlich 模型的吸附系数; n 是 Freundlich 模型的线性指数。通过表 2 中 Freundlich 模型拟合参数可以看出, Freundlich 模型可很好地对吸附数据进行拟合。Freundlich 方程中, K 值越大,表明吸附剂的吸附能力越强。由吸附等温线可见, CuY 分子筛对四环素的吸附量远远高于 Y 分子筛,尤其是低浓度 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时显得更为突出。并且随着 Cu^{2+} 交换量从 $14.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $84.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其最大吸

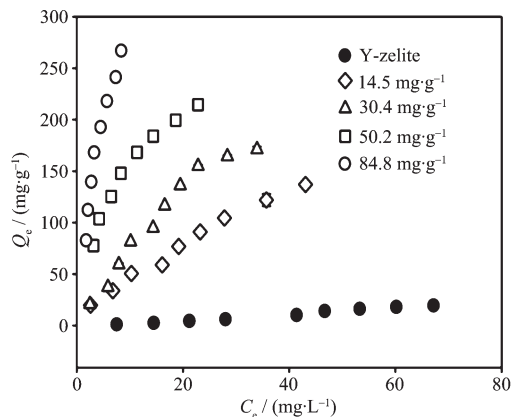


图 5 25 °C 下不同交换量的 CuY 分子筛对四环素的吸附等温线

Fig.5 Adsorption isotherms of tetracycline to different contents of CuY-zeolite at 25 °C

表 2 吸附等温线的 Freundlich 方程拟合参数

Table 2 Freundlich Simulation results of adsorption isotherms

	$K / (\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{kg}^{-1})$	$1/n$	R^2
Y-zeolite	0.042 ± 0.02	0.65 ± 0.04	0.991
$14.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ CuY	8.73 ± 0.92	0.73 ± 0.02	0.991
$30.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ CuY	11.01 ± 1.87	0.81 ± 0.057	0.974
$50.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ CuY	50.92 ± 4.02	0.47 ± 0.04	0.976
$84.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ CuY	66.52 ± 6.22	0.90 ± 0.04	0.96

附量从 $43 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到了 $266 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

由于四环素具有很多极性官能团,包括酚羟基、醇基、酮基和氨基,使得它的水溶性较强,因而疏水作用对吸附的贡献较小。研究发现四环素与土壤、粘土矿物和腐殖质等天然介质的作用机制主要为四环素与吸附剂表面的极性吸附位点发生的阴阳离子交换作用和表面络合作用^[17-19]。当金属离子(Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+})存在时可促进四环素在腐殖酸和粘土矿物上的吸附,主要是由于四环素可与吸附剂表面配体通过金属离子形成阳离子桥连作用^[20-22]。在本研究中 pH 值范围为 6.6~7.2,四环素存在形态以两性离子为主,其可与分子筛表面的官能团发生阳离子交换或表面络合作用,从而促进其吸附。同时,含有去质子化的羟基和氨基的四环素可以与 Cu^{2+} 络合,四环素可与吸附剂表面配体通过金属离子形成阳离子桥连作用。因此,四环素与 Cu^{2+} 和分子筛之间可能形成三元复合物,进而使得 Cu^{2+} 促进四环素在分子筛上的吸附^[23]。因此随着 CuY 分子筛上的 Cu^{2+} 含量的增加,其对吸附四环素的能力也越强。

2.4 温度的影响

图 6 是交换量为 $30.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 CuY 分子筛在不同温度下对四环素的吸附等温线。结果显示,随着温度升高, CuY 分子筛对四环素的吸附量逐渐增加,按 Freundlich 等温吸附模式拟合得到的结果列于表 3。由表 3 可知,随着温度升高,吸附常数 K 逐渐增大。根据(4)、(5)两式,可以计算吸附过程的焓变 ΔH 、熵变 ΔS 、吉布斯自由能 ΔG 。

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta S - T \Delta H \quad (5)$$

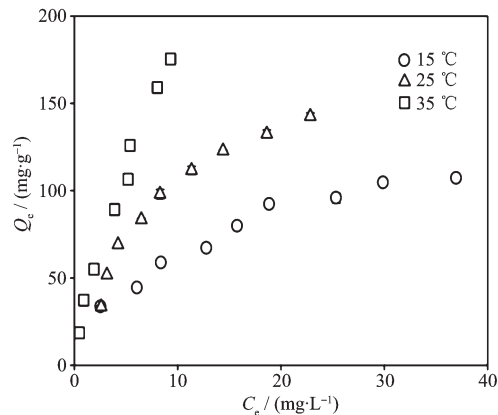


图 6 温度对 CuY 分子筛($30.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)四环素的影响

Fig.6 Effect of temperature for adsorption of tetracycline to CuY-zeolite ($30.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

计算得到的热力学结果列于表 4。 ΔG 为负值,

表3 不同温度下吸附等温线的 Freundlich 方程拟合参数

Table 3 Freundlich Simulation results of adsorption isotherms at different temperature

Temperature / °C	$K / (\text{mg}^{1-n} \cdot \text{L}^n \cdot \text{kg}^{-1})$	$1/n$	R^2
15	21.15 ± 1.87	0.46 ± 0.057	0.977
25	27.03 ± 3.72	0.55 ± 0.04	0.942
35	34.6 ± 1.94	0.72 ± 0.04	0.992

表4 CuY 分子筛吸附四环素的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for tetracycline adsorption on CuY-zeolite

K	T / K	$\Delta G / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
21.15	288.15	-13.5		
27.03	298.15	-14.1	88.42	18.1
34.6	308.15	-14.7		

表明四环素在 CuY 分子筛上的吸附是自发过程; ΔH 为正值, 说明 CuY 分子筛对四环素的吸附是一个吸热过程, CuY 分子筛对四环素的吸附随着温度的升高而增加; 而 ΔS 为正, 表明四环素吸附到 CuY 分子筛上后, 整个体系的无序度增加。

2.5 pH 的影响

不同 pH 值条件下 CuY 分子筛吸附四环素的结果示于图 7, pH 为吸附平衡时的 pH 值。由图可见, 四环素在 CuY 分子筛上的吸附量随着 pH 的变化而不同。当 $\text{pH} < 7$ 时, 随着 pH 增加, 四环素吸附量不断增加; 当 $\text{pH} > 7$ 时, 随着 pH 升高, 吸附量不断降低。

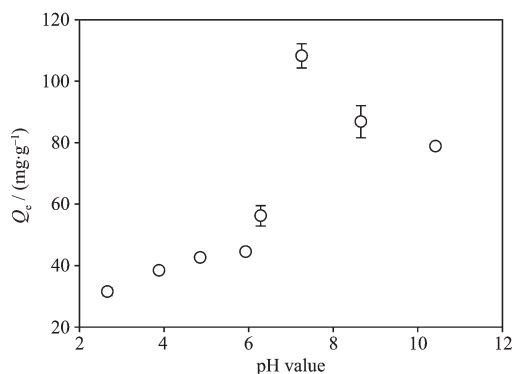


图7 不同 pH 值对 CuY 分子筛($50.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)吸附四环素的影响

Fig.7 Effect of pH value for single-point adsorption of tetracycline to CuY-zeolite ($50.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

当溶液 $\text{pH} < 5.5$ 时, 四环素主要以阳离子、两性离子形式存在, 其吸附机制主要是离子交换。交换到

分子筛上的 Cu^{2+} 与四环素存在静电斥力作用, 从而导致了四环素较低的吸附^[24]。

当 $5.5 < \text{pH} < 7.5$ 时, 四环素主要以两性离子和阴离子形式存在, 四环素与交换到分子筛上的 Cu^{2+} 之间存在强烈的配位作用, 有利于其在分子筛表面吸附。同时交换到 Y 分子筛上的 Cu^{2+} 可作为四环素和分子筛的“桥”^[20-22], 促进其吸附。

当 $\text{pH} > 7.5$ 时, 四环素开始去质子化, 这也使得四环素与 Cu^{2+} 容易发生配位反应生成水溶性络合物, CuY 分子筛对四环素仍可保持较高的吸附^[25]。

3 结 论

本文采用离子交换法合成了不同交换量的 CuY 分子筛, 交换至 Y 分子筛上的 Cu^{2+} 对 Y 分子筛的晶型和骨架结构没有影响。CuY 分子筛对四环素有快速的吸附动力学, 在 460 min 内达到了吸附平衡。CuY 分子筛对四环素具有很好的吸附性能, 其吸附量远高于 Y 分子筛。这主要是由于四环素可与分子筛表面配体之间通过金属离子形成阳离子桥连作用, 并且随着 Cu^{2+} 交换量的增加, CuY 分子筛对四环素的吸附量明显增加。提高反应温度有利于四环素在 CuY 分子筛上的吸附。pH 对四环素的吸附影响较大, 这这要是由于四环素在不同 pH 条件下其存在形式不同, 从而导致吸附作用力的差异, 其不同 pH 下吸附能力顺序为中性>碱性>酸性。本文通过离子交换改性的方法, 用于去除水体中的四环素。尽管本文研究还存在不足, 但是通过本文实验结果表明对 Y 分子筛进行 Cu^{2+} 交换后, 可以改善 Y 分子筛的吸附能力, 对水体中四环素有强的吸附能力, 结合动力学、温度和 pH 的影响, 可以预见, CuY 分子筛在处理四环素类抗生素方面有很好的应用潜力。

参考文献:

- [1] Halling-Sorensen B. *Chemosphere*, **2000**, **40**:731-739
- [2] Sarmah A K, Meyer M T, Boxall A B A. *Chemosphere*, **2006**, **65**:725-759
- [3] Sengelov G, Agerso Y, Hailing-Sorensen B, et al. *Environ Int.*, **2003**, **28**:587-595
- [4] Boxall A B A, Kolpin D W, Halling-Sorensen B, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, **37**:286A-294A
- [5] Schmitt H, Stoob K, Hamscher G, et al. *Microb. Ecol.*, **2006**, **51**:267-276

- [6] XU Wen-Si (许文思). *Chin. J. Antibiotics. (Zhongguo Kangshengwu Zazhi)*, **1998**,**4**(23):92-99
- [7] Sassman S A, Lee L S. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**,**39**: 7452-7459
- [8] Parolo M E, Baschini M T, Avena M J, et al. *Appl Clay Sci.*, **2008**,**40**:179-186
- [9] Gu C, Karthekiyam K G. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**,**39**: 2660-2667
- [10] MacKay A A, Canterbury B. *J. Environ. Qual.*, **2005**,**4**:1964-1971
- [11] Figueroa R A, Mackay A A. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, **39**:6664-6671
- [12] Jin L H, Apel M E. *Biophy. Chem.*, **2007**,**128**:185-196
- [13] Wang Y, Jia A, Zhou D, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, **42**:3254-3259
- [14] Fathima N N, Aravindhan R, Rao J R, et al. *Chemosphere*, **2008**,**70**:1146-1151
- [15] Salama T M, Ahmed A H. *Micro.Meso. Mater.*, **2006**,**89**:251-259
- [16] LI Zhong(李忠), FU Yan-Jun(付延俊), ZHENG Hua-Yan(郑华艳). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(8):1483-1980
- [17] Kulshrestha P, Giese J R F, Aga D S. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**,**38**:4097-4105
- [18] Jones A D, Bruland G L, Agrawal S G, et al. *Environ. Toxic. Chem.*, **2005**,**24**:761-770
- [19] Gu C, Karthikeyan K G, Sibley S D, et al. *Chemosphere*, **2007**,**66**:1494-1501
- [20] Pils J R, Laird D A. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**,**41**:1928-1933
- [21] Wang Y, Jia D, Sun R, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, **42**:3254-3259
- [22] MacKay A A, Canterbury B J. *Environ. Qual.*, **2005**,**34**:1964-1971
- [23] Ji L, Chen W, Zhu D. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**,**43**:2322-2327
- [24] Figueroa R A, Leonard A, Mackay A A. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**,**38**:476-483
- [25] JIA De-An(姜德安). *Thesis for the Master's Degree of Nanjing Forestry University(南京林业大学硕士论文)*. **2008**.