

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第7期

Vol.33 No.7

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

三峡库首秭归地区大气降水硫同位素组成及示踪研究 吴起鑫, 韩贵琳 (2145)

成都春季生物质燃烧和沙尘期间气溶胶散射特征及其重建 岳建华, 陶俊, 林泽健, 朱李华, 曹军骥, 罗磊 (2151)

太湖上空大气气溶胶光学厚度及其特征分析 饶加旺, 马荣华, 段洪涛, 姜广甲, 尚琳琳, 周琳 (2158)

环上海地区干霾气溶胶垂直分布的季节变化特征 徐婷婷, 秦艳, 耿福海, 陈勇航, 张华, 刘琼, 马晓骏 (2165)

南京冬季市区和郊区气溶胶中 PAHs 浓度的昼夜特征及粒径分布 张红亮, 樊曙先, 顾凯华, 朱彬, 范洋, 祖繁, 李红双, 孟庆紫, 何佳宝 (2172)

青岛大气气溶胶水溶性无机离子研究: 季节分布特征 刘臻, 祁建华, 王琳, 陈晓静, 石金辉, 高会旺 (2180)

城市污水处理厂生成的微生物气溶胶的污染特性 邱雄辉, 李彦鹏, 牛铁军, 李美玲, 马智慧, 苗莹, 王湘君 (2191)

基于 WEPS 模型的天津郊区土壤风蚀起尘及对中心城区迁移量估算 陈莉, 韩婷婷, 李涛, 姬亚芹, 白志鹏, 王斌 (2197)

浒苔绿潮与苏北近岸海域营养盐浓度的关系研究 高嵩, 石晓勇, 王婷 (2204)

福建沿海近 10 a 赤潮基本特征分析 李雪丁 (2210)

HSPF 水文水质模型应用研究综述 李兆富, 刘红玉, 李燕 (2217)

城市降雨径流模拟的参数不确定性分析 黄金良, 林杰, 杜鹏飞 (2224)

利用 CDOM 吸收系数估算太湖水体表层 DOC 浓度 姜广甲, 马荣华, 段洪涛 (2235)

嘉善地区水环境敏感点水质影响权重分析及风险等级判定 谢蓉蓉, 逢勇, 张倩, 陈可, 孙明园 (2244)

重庆市盘溪河水质不同季节日变化规律及水质评价 张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强, 张烨 (2251)

南京市湿地水质对城市化影响强度的响应研究 郝敬锋, 刘红玉, 胡和兵, 安静, 张小红 (2259)

宁夏沙湖浮游植物与水环境因子关系的研究 邱小琼, 赵红雪, 孙晓雪 (2265)

影响太子河流域鱼类空间分布的不同尺度环境因子分析 丁森, 张远, 渠晓东, 孔维静, 刘思思, 孟伟 (2272)

大型底栖动物生物评价指数比较与应用 耿世伟, 渠晓东, 张远, 林坤德 (2281)

青藏高原纳木错流域水体总汞的时空分布特征 王康, 康世昌, 郭军明, 张强弓, 黄杰, 郑伟 (2288)

青藏高原纳木错湖水主要化学离子的时空变化特征 郭军明, 康世昌, 张强弓, 黄杰, 王康 (2295)

用物理-生态集成技术局部控制富营养化 李秋华, 夏品华, 吴红, 林陶, 张友春, 李存雄, 陈丽丽, 杨帆 (2303)

太湖氮素出入湖通量与自净能力研究 陈小锋, 揣小明, 曾巾, 刘涛, 杨柳燕 (2309)

富营养湖泊沉积物中磷组分对硫酸盐的响应 袁探, 华玉妹, 朱端卫, 赵建伟, 蔡建波 (2315)

巢湖表层沉积物磷的空间分布差异性研究 温胜芳, 单保庆, 张洪 (2322)

南京地区典型有机污染物长距离输送潜力研究 方利江, 吴有方, 丁中原, 马子龙, 柳敏, 高宏 (2330)

东海内陆架沉积物中黑碳分布及其与持久性有机污染物的相关性研究 林田, 方引, 陈颖军, 胡利民, 郭志刚, 张干 (2335)

嘉陵江重庆段表层水体多环芳烃的污染特征 蔡文良, 罗固源, 许晓毅, 杜炯 (2341)

电子废物拆解区河流沉积物中多氯联苯的污染水平、分布及来源 王学彤, 李元成, 缪绎, 张媛, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (2347)

基于梯形模糊数的沉积物重金属污染风险评价模型与实例研究 李飞, 黄瑾辉, 曾光明, 唐晓娇, 白兵, 蔡青, 祝慧娜, 梁婕 (2352)

渤海湾海岸带开发对近岸沉积物重金属的影响 秦延文, 郑丙辉, 李小宝, 张雷, 时瑶, 曹伟 (2359)

崇明东滩表层沉积物重金属空间分布特征及其污染评价 李雅娟, 杨世伦, 侯立军, 周菊珍, 刘英文 (2368)

白洋淀底泥重金属形态及竖向分布 李必才, 何连生, 杨敏, 孟睿, 袁冬海, 席北斗, 舒俭民 (2376)

西南涌酸挥发硫化物浓度水平及影响因素研究 刘晓冰, 温琰茂, 利锋, 吴昌华, 段志鹏 (2384)

氨氮在饮用水生物滤池内的去除机制 刘冰, 范辉, 余国忠, 于鑫, 赵承美, 李清飞, 张舒婷, 魏博 (2394)

Cu(II) 印迹壳聚糖交联膜的表征及其吸附热力学特性 张玉红, 张爱丽, 周集体, 孙筱雨 (2403)

声电氧化处理扑热息痛的研究 戴启洲, 马文姣, 沈宏, 陈浚, 陈建孟 (2410)

粉煤灰吸附-Fenton 及热再生处理亚甲基蓝废水的特性研究 白玉洁, 张爱丽, 周集体 (2419)

利用双室微生物燃料电池处理模拟废水的产电特性研究 张永娟, 李永峰, 刘春研, 王艺璇, 李龙, 王籽人, 董义兴 (2427)

Zn/Cr 型阴离子黏土的制备、表征及其对活性艳橙 X-GN 的去除性能研究 王小蓉, 吴平霄 (2432)

核电站低放射性废水在封闭水体中的输移规律研究 武国正, 徐宗学 (2438)

A + OSA 污泥减量工艺碳元素平衡与减量机制研究 翟小敏, 高旭, 张曼曼, 贾丽, 郭劲松 (2444)

系列混合碳源在 EBPR 系统颗粒化进程中的影响研究 蒋涛, 孙培德, 徐少娟 (2451)

氧化还原介体催化强化 *Paracoccus versutus* 菌株 GW1 反硝化特性研究 李海波, 廉静, 郭延凯, 赵丽君, 杜海峰, 杨景亮, 郭建博 (2458)

1 株转座子插入突变菌株 TB34 的筛选及产氢分析 刘洪艳, 王广策, 侍浏洋, 朱大玲 (2464)

蜜环菌漆酶对氯酚类污染物催化降解条件优化 秦仁炳, 朱显峰, 吴珂, 张晶晶, 赵海康 (2470)

双季稻田 CH₄ 和 N₂O 排放特征及品种筛选研究 傅志强, 朱华武, 陈灿, 黄璜 (2475)

闽江河口短叶茳芰湿地 CH₄ 和 N₂O 排放对氮输入的短期响应 牟晓杰, 刘兴土, 仝川, 孙志高 (2482)

青海三江源地区退化草地土壤全氮的时空分异特征 彭景涛, 李国胜, 傅瓦利, 易湘生, 蓝家程, 袁波 (2490)

不同降雨条件下侵蚀泥沙黏粒含量的变化规律 吴凤至, 史志华, 方怒放, 岳本江 (2497)

土壤性质对单一及复合污染下外源镉稳定化过程的影响 吴曼, 徐明岗, 张文菊, 武海雯 (2503)

多氯联苯污染农田土壤的原位生态调控修复效应 潘澄, 滕应, 骆永明, 涂晨, 李秀芬, 马婷婷, 张满云, 李振高, 宋静 (2510)

不同作物根系多环芳烃吸收特征差异的比较研究 梁宵, 占新华, 周立祥 (2516)

废气和废渣协同作用脱钠反应特性及机制研究 伊元荣, 韩敏芳 (2522)

中国第三产业能源碳排放影响要素指数分解及实证分析 卢愿清, 史军 (2528)

《环境科学》征稿简则(2431) 《环境科学》征订启事(2532) 信息(2157, 2271, 2367, 2418)

Cu(II) 印迹壳聚糖交联膜的表征及其吸附热力学特性

张玉红, 张爱丽*, 周集体, 孙筱雨

(大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: 为处理低浓度重金属废水, 采用分子印迹、化学预交联及交联方法, 制备了一种新型的 Cu(II) 印迹壳聚糖交联膜 (IM_{Cu(II)}-E-CTS), 对该膜的孔隙率、溶胀率、氨基含量、表面形态、官能团以及结晶性等性能进行了表征。考察了该膜对低浓度 (20~70 mg·L⁻¹) Cu(II) 的吸附热力学特性。结果表明, IM_{Cu(II)}-E-CTS 孔隙率、溶胀率和氨基含量分别为 76.9%、109%、4.26 mmol·g⁻¹; 与壳聚糖膜 (CTS) 相比, IM_{Cu(II)}-E-CTS 溶胀率降低了 44.0%、孔隙率升高了 528%、氨基含量降低了 16.5%; 与壳聚糖交联膜 (E-CTS) 相比, 其氨基含量升高了 24.6%; 与 CTS 和 E-CTS 相比, IM_{Cu(II)}-E-CTS 的表面形态发生了显著的变化, 内部结构变得疏松; 与 CTS 相比, IM_{Cu(II)}-E-CTS 分子链具有不规整性, 结晶能力降低。在含等浓度 Cu(II)、Ni(II)、Zn(II) 混合溶液中, IM_{Cu(II)}-E-CTS 对 Cu(II) 表现出具有良好的选择性。IM_{Cu(II)}-E-CTS 对 Cu(II) 浓度为 20~70 mg·L⁻¹ 的吸附符合 Freundlich 等温曲线 ($R^2 > 0.99$), 该吸附是自发、放热、熵减小的过程。

关键词: 印迹交联壳聚糖膜; 表征; 吸附; 热力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)07-2403-07

Characterization and Thermodynamic Properties of Cu(II) Imprinted Chitosan Crosslinked Membrane

ZHANG Yu-hong, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti, SUN Xiao-yu

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A new type of Cu(II)-imprinted chitosan crosslinked membrane (IM_{Cu(II)}-E-CTS) was prepared via molecular imprinting technology, chemical pre-crosslinking and crosslinking methods for treatment of wastewater containing low concentration of copper ion. IM_{Cu(II)}-E-CTS was characterized by porosity, swelling ratio, amino group content, surface morphology, functional group and crystallinity. The thermodynamic properties of Cu(II) adsorption on the as-synthesized membrane at the low concentration (20-70 mg·L⁻¹) were studied. It is found that porosity, swelling ratio and amino group contents of IM_{Cu(II)}-E-CTS are 76.9%, 109% and 4.26 mmol·g⁻¹, respectively. Compared to the pristine chitosan membrane (CTS), 44.0% lower swelling ratio, 528% higher of porosity, 16.5% lower of amino group content are found with IM_{Cu(II)}-E-CTS. Compared to crosslinked chitosan membranes (E-CTS), 24.6% higher amino group content is found with IM_{Cu(II)}-E-CTS. Compared to CTS and E-CTS, the membrane morphology of IM_{Cu(II)}-E-CTS has undergone significant changes, and the internal structure became loose. Compared with CTS, molecular chain of IM_{Cu(II)}-E-CTS is irregular and its crystallinity ability is lowered. IM_{Cu(II)}-E-CTS adsorbs more Cu(II) than that of the other two metal cations [Ni(II) and Zn(II)]. The adsorption of copper ion on IM_{Cu(II)}-E-CTS for 20-70 mg·L⁻¹ of initial Cu(II) concentration follows the Freundlich adsorption isotherm ($R^2 > 0.99$). The adsorption is a spontaneous, exothermic, and entropy-decreased process.

Key words: imprinted chitosan crosslinked membrane; characterization; adsorption; thermodynamics

壳聚糖 (CTS) 是一种性能优良的天然高分子材料, 因分子中有大量的羟基和氨基, 对许多金属离子具有良好的螯合作用, 能有效地吸附或捕集水体中的金属离子^[1]。但 CTS 为弱碱性高分子聚合物, 在酸性条件下会软化流失甚至溶解, 不利于回收再利用, 因而限制了其实际应用。文献多采用戊二醛、环氧氯丙烷等交联剂与 CTS 作用以改善其酸溶性^[2]。但由于交联占用了大量的羟基和氨基等活性基团, 导致交联后的 CTS 吸附性大大降低。近年来分子印迹技术^[3]运用到壳聚糖吸附剂的制备中, 得到一种新的壳聚糖衍生物——“交联印迹壳聚糖”吸附剂, 可以解决上述问题, 同时增大吸附剂的选择吸附性,

因而“交联印迹壳聚糖”吸附剂受到了重视^[4]。

据报道^[5], 以金属离子为模板制备的壳聚糖树脂对多元金属离子溶液的吸附, 与未印迹的壳聚糖相比, 其对目标离子的选择吸附性大大提高。柯仁怀等^[6]采用分子印迹和化学交联相结合的方法, 以环氧氯丙烷 (ECH) 为交联剂, 制得的 Zn²⁺ 印迹交联壳聚糖膜与非印迹交联壳聚糖膜相比, 提高了膜的抗酸性, 但对 Zn²⁺ 的吸附能力却降低了。为了提高抗

收稿日期: 2011-09-27; 修订日期: 2012-01-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21077021, 50978040)

作者简介: 张玉红 (1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境工程水处理技术, E-mail: yuhongwp@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zal58@163.com

酸性的同时提高吸附能力,本研究在分子印迹的基础上,首先进行化学预交联,然后进行化学交联,制备了一种新型Cu(II)印迹壳聚糖交联膜。

铜是水中典型的重金属污染物。文献[7]报道壳聚糖吸附剂所处理的含铜废水一般都是高浓度废水,均在 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之上。由于吸附法处理废水的成本较高,一般较适于处理低浓度废水。目前对于低浓度Cu(II)废水采用壳聚糖吸附处理的报道较少。因此,本研究以低浓度($20\sim 70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)Cu(II)废水为处理对象,在对Cu(II)印迹壳聚糖交联膜的基本性能和结构特性进行表征的基础上,考察了该膜吸附Cu(II)的热力学特性,以其应用于低浓度重金属废水的处理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

壳聚糖(脱乙酰度89%)为生化试剂,国药集团化学试剂有限公司;硫酸铜、冰醋酸、甲醛、环氧氯丙烷等其他试剂为分析纯。

水浴恒温振荡器(HZS-HA,哈尔滨市东联电子技术开发有限公司);空气浴振荡器(HZQ-C,哈尔滨市东明医疗仪器厂);真空干燥箱(DZF-6020,上海一恒科学仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 不同壳聚糖膜的制备

Cu(II)印迹壳聚糖交联膜的制备:此膜根据预实验中制膜优化实验得到的最佳条件而制备的。①分子印迹膜:将 0.1141 g 的 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入 50 mL 质量分数为2.5%壳聚糖醋酸溶液中,用磁力搅拌使其完全溶解;将完全溶解的制膜液用离心机离心,以去除其中的气泡及杂质等;将 20 g 脱泡后的制膜液倒入内径为 9 cm 的培养皿中流延成膜,自然风干后,加入 20 mL 的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液浸泡 12 h 使膜自动脱落,同时中和多余的醋酸,将脱落后的印迹膜用去离子水洗至中性,得到络合Cu(II)的CTS,记为Cu(II)-CTS。②保护氨基膜:称取 1.5 g 的Cu(II)-CTS湿膜于 50 mL 的去离子水中,加入 $323\text{ }\mu\text{L}$ 37%甲醛溶液,在 65°C 、转速为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的水浴恒温振荡器中反应 1 h ,得到保护氨基的络合Cu(II)CTS膜,记为Cu(II)-H-CTS。③交联膜:用 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液调体系pH值至10,加入 $456\text{ }\mu\text{L}$ 环氧氯丙烷(ECH)溶液,水浴降温至 40°C ,反应 2 h ,并用 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH保持体系pH值始终在10,水洗至中性后,得到保护氨基的络合

Cu(II)CTS交联膜,记为Cu(II)-H-E-CTS。④脱甲醛保护和印迹离子:将Cu(II)-H-E-CTS于 100 mL $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸中, 80°C 反应 7 h 。将反应后的膜用 10 mL $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH浸泡 30 min 后,用去离子水洗至中性,并用 Na_2S 法检测是否将膜表面Cu(II)冲洗干净,然后将膜在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸中浸泡 30 min ,再次用 Na_2S 法检测浸泡后的盐酸中是否有Cu(II)。在真空干燥箱中烘干(35°C , -0.1 MPa),即制成Cu(II)印迹交联壳聚糖膜,记为 $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 。

$\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 的2种对照膜:(1)非印迹膜。如上所述①~④,只是①中没有 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的加入,所制备的膜记为E-CTS。(2)单纯壳聚糖膜。如上所述①,只是没有 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的加入,所制备的膜记为CTS。

1.2.2 吸附选择性实验

分别将 0.02 g $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 和E-CTS膜置于 100 mL 浓度均为 $0.78\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),pH为4.0的Cu(II)、Zn(II)、Ni(II)混合盐水溶液中,在 25°C 下于恒温摇床中振荡吸附 24 h (预实验证明已达到平衡),转速为 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。测定上清液各金属离子浓度,计算平衡吸附量,评价吸附选择性:

$$Q_e = \frac{V \times (c_0 - c_e)}{m} \quad (1)$$

式中, V 为水样的体积(L); c_0 、 c_e 分别为溶液中金属离子的初始和吸附平衡浓度($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$); m 为吸附膜的质量(g); Q_e 为平衡吸附量($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)。

1.2.3 吸附等温曲线的测定

改变Cu(II)溶液浓度从 $0.3125\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)到 $1.09\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($70\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),调节溶液pH均为4,称取 0.02 g 的片状 $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 于不同浓度的 100 mL Cu(II)溶液中,分别在 25 、 30 、 35°C 下,于转速为 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温摇床中振荡吸附 24 h (预实验证明已达到平衡),测定Cu(II)的残余浓度。按照(1)式计算平衡吸附量。

由吸附平衡浓度和平衡吸附量拟合吸附等温线,得到不同温度下的吸附等温线方程,计算 ΔS 、 ΔH 、 ΔG 等热力学参数。

1.3 分析方法

使用Quanta 450 FEG电子扫描电镜(捷克FEI公司)观察膜的表面形态。

使用EQUINOX55衰减全反射-傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克光谱仪器公司)表征膜官能团的变化。

用 D/Max 2400 型 X 射线衍射仪(日本理学电机株式会社)测定膜的 X 射线衍射强度曲线,以 Cu 为靶标,扫描角度 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。

溶胀率 S_w 采用质量法^[8]测定;氨基含量 E 用中和滴定法^[9]测定;孔隙率 ε 采用通过测量孔中水的质量^[10]的方法测定。

吸附选择性实验中 Cu(II)、Zn(II) 和 Ni(II) 浓度用 Optima 2000DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(Perkin Elmer)测定。

吸附等温曲线的测定中 Cu(II) 浓度用 AAnalyst700 原子吸收光度计(PerkinElmer)测定,测定波长为 324nm。

2 结果与讨论

2.1 $IM_{Cu(II)}$ -E-CTS 的基本特性和结构特点

2.1.1 $IM_{Cu(II)}$ -E-CTS 的基本特性与外观

对比了 3 种不同壳聚糖膜的基本特性,见表 1。各参数值是 5 个平行样品($n=5$)测定的平均值,标准偏差 $<2\%$ 。与 CTS 相比,E-CTS 和 $IM_{Cu(II)}$ -E-CTS 溶胀率减小了 36.5% 和 44.0%;氨基含量分别降低了 33.0% 和 16.5%。溶胀率减小是由于交联作用为壳聚糖提供一定的骨架结构,使其具有一定的立体构象和刚性特点,不致过度吸水膨胀。氨基含量降

低是由于甲醛保护氨基不完全,环氧氯丙烷会和氨基交联使之有部分损失。但是与 E-CTS 相比, $IM_{Cu(II)}$ -E-CTS 氨基含量升高了 24.6%,这是由于 Cu(II) 与 CTS 络合除了起到印迹作用外,也可以起到保护氨基的作用^[11]。与其他 2 膜相比, $IM_{Cu(II)}$ -E-CTS 孔隙率分别增大了 424% 和 528%,说明 Cu(II) 起到了致孔剂的作用。

CTS、E-CTS 及 $IM_{Cu(II)}$ -E-CTS 的颜色分别为白色透明、淡黄色半透明和黄色不透明。CTS 和 E-CTS 内部都是均匀紧密体系,对自然光是各向同性,所以呈现透明和半透明。 $IM_{Cu(II)}$ -E-CTS 内部有空隙,体系疏松杂乱,取向不规则,入射光线杂乱折射,不能连续通过,肉眼观察呈现黄色不透明。所以膜由白色透明过渡到黄色不透明是孔隙增多、孔径增大的标志^[12]。3 种膜的扫描电镜见图 1。可以看出,与 CTS 和 E-CTS 相比, $IM_{Cu(II)}$ -E-CTS 表面颗粒排列比较松散,能明显观察到颗粒之间的空隙,这是由于 Cu(II) 先印迹后洗脱留下了空穴,致使膜内部结构变的疏松,这样使更多的氨基暴露出来^[13]。

对比了 3 种膜的平衡吸附量 Q_e ,可以看出其变化趋势与氨基含量是一致的。由于壳聚糖吸附 Cu(II) 主要是依靠氨基的络合,所以 Q_e 的大小主要取决于膜氨基含量。

表 1 壳聚糖吸附膜物化性能的比较($n=5$)

Table 1 Comparison of the physical characteristics of the chitosan adsorption membrane

膜种类	$S_w/\%$	$\varepsilon/\%$	$E/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	外观	$Q_e/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
$IM_{Cu(II)}$ -E-CTS	109	76.9	4.26	黄色不透明	0.89
E-CTS	123	14.7	3.42	淡黄色半透明	0.72
CTS	195	12.2	5.10	白色透明	0.95

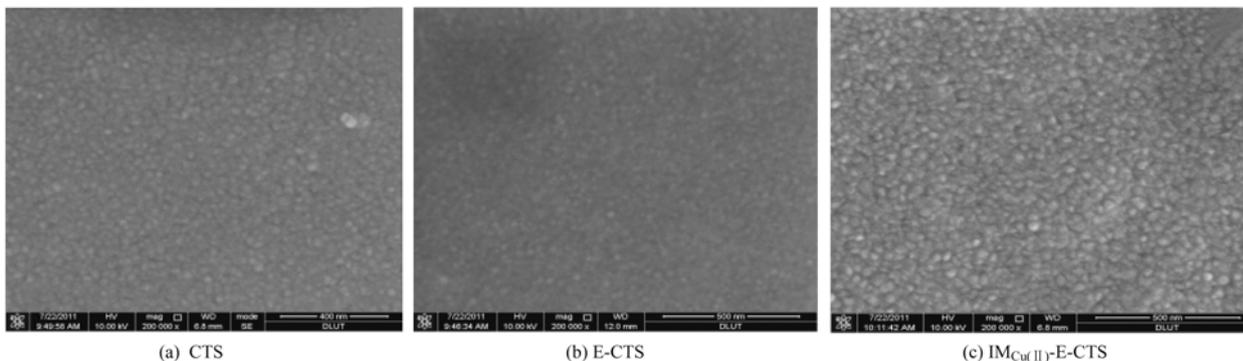


图 1 吸附膜的扫描电镜图

Fig. 1 SEM of the adsorption membrane

2.1.2 $IM_{Cu(II)}$ -E-CTS 的红外光谱特性

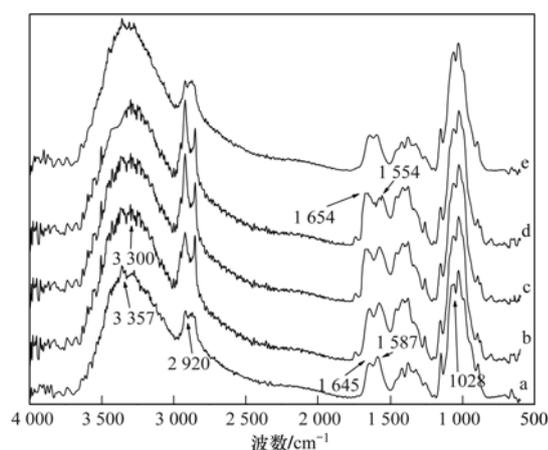
不同壳聚糖膜的红外光谱图见图 2。其中 a 为 CTS 的谱图、b ~ e 分别为 Cu(II)-CTS、Cu(II)-H-

CTS、Cu(II)-H-E-CTS 及 $IM_{Cu(II)}$ -E-CTS 的谱图。比较 a、e 两谱图可以看出, $IM_{Cu(II)}$ -E-CTS 与 CTS 在 3 357、2 920、1 587、1 028 cm^{-1} 处的特征峰^[12]位置

基本一样,这是由于2种膜的主要成分均为CTS.由此说明印迹和交联过程对CTS中官能团影响不大.

a 谱图中, $3\,357\text{ cm}^{-1}$ 左右是形成氢键缔合的一OH伸缩振动吸收峰与 —NH_2 的N—H伸缩振动特征吸收峰耦合而增宽的多重吸收峰^[14]; $1\,587\text{ cm}^{-1}$ 处归属于 —NH_2 的变形振动特征峰; $2\,920$ 和 $2\,880\text{ cm}^{-1}$ 处分别是残糖基上的甲基或亚甲基伸缩振动特征吸收峰; $1\,420\text{ cm}^{-1}$ 处为甲基和亚甲基变形振动特征吸收峰; $1\,645\text{ cm}^{-1}$ 处为乙酰氨基中羰基伸缩振动特征吸收峰(酰胺 I 带)^[14]; $1\,028$ 和 $1\,076\text{ cm}^{-1}$ 处分别为 C_6 上的一级羟基和 C_3 上二级羟基的C—O键伸缩振动特征吸收峰^[26].

由 b 谱图知,与 a 谱图相比,加入 Cu(II) 后, $1\,587\text{ cm}^{-1}$ 处的 NH_2 的变形振动峰移至 $1\,575\text{ cm}^{-1}$, $3\,357\text{ cm}^{-1}$ 左右—OH 伸缩振动吸收峰与 —NH_2 的伸缩振动吸收耦合峰移至 $3\,300\text{ cm}^{-1}$, 与 CTS 的谱图比较后,说明 CTS 中的 —NH_2 或 —OH 参与 Cu(II) 的配位反应.



a. CTS; b. Cu(II) -CTS; c. Cu(II) -H-CTS;
d. Cu(II) -H-E-CTS; e. $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$

图2 吸附膜傅里叶红外波谱图

Fig. 2 FTIR-ATR spectra of adsorption membrane

由图2中c谱图知,与b谱图相比,甲醛交联后,氨基伸缩振动吸收峰位置几乎没有变化,相对强度明显减弱,氨基参与了反应,可以证明络合态下的氨基仍可以被交联^[16]. $2\,920$ 、 $2\,880\text{ cm}^{-1}$ 处特征吸收峰显著增强,说明产物中有较多的亚甲基生成,尤其是 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 处特征吸收峰变化更为明显,另外,在 $1\,654\text{ cm}^{-1}$ 处特征吸收峰变宽,强度有所增加,说明产物中有西佛碱生成^[15].

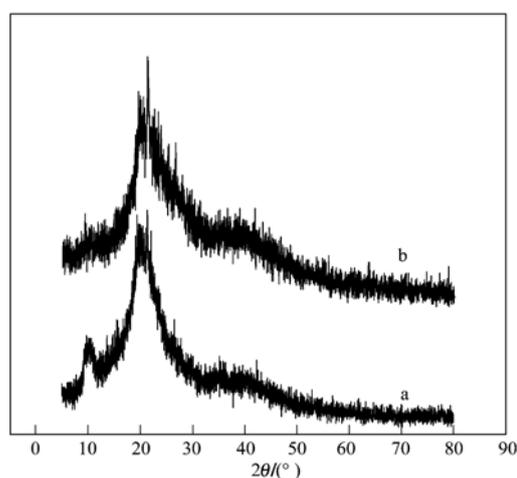
图2中d谱图与c谱图相比,膜经环氧氯丙烷交联后, $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 左右处羟基伸缩振动吸收峰基

本消失, $1\,587\text{ cm}^{-1}$ 处的伯氨基吸收峰相对减弱,而 $1\,554\text{ cm}^{-1}$ 处仲氨基的变形振动吸收峰强度相对有所增强,说明未被保护的部分氨基参与了交联反应^[15].

由图2中e谱图知,印迹交联后的壳聚糖膜经盐酸溶液处理后,氨基的伸缩振动吸收峰明显增强,与d谱图相比, $1\,587\text{ cm}^{-1}$ 处的变形振动吸收峰强度增加,且向高波数移动,移至 $1\,595\text{ cm}^{-1}$,而 $1\,654\text{ cm}^{-1}$ 处西佛碱的吸收峰被氨基的吸收峰掩盖,说明交联膜经盐酸溶液处理可以除去大部分西佛碱.

2.1.3 $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 的结晶特性

图3为CTS和 $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 的X射线衍射(XRD)谱图.CTS分别在 2θ 为 10.1° 和 19.7° 处显示出2个主要结晶峰^[16],由于壳聚糖中存在 —NH_2 和 —OH ,可以形成较强的氢键作用,因而发生结晶.与CTS相比, $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 在 10.1° 的衍射峰完全消失, 19.7° 左右的衍射峰相对强度明显降低,无定形面积相对增加.制备 $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 的过程中,壳聚糖要经历醋酸溶解、络合和交联作用,用盐酸处理时还可能伴随降解反应,这些作用都会破坏壳聚糖分子链之间存在的较强氢键作用,破坏了分子链的规整性,同时交联会限制高聚物分子的活动能力,从而导致高聚物结晶能力降低^[17].



a. CTS; b. $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$

图3 吸附膜X射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction for the adsorption membrane

2.2 $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 的吸附选择性

采用 Cu(II) 、 Zn(II) 和 Ni(II) 三元吸附质混合水溶液,考察了 $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 膜对 Cu(II) 的吸附选择性.图4给出了印迹膜 $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 和非印迹膜E-CTS的吸附选择性.

从图4可以看出,非印迹膜E-CTS对3种离子均

有吸附能力,并且三者的吸附量相差不大,其原因为膜对金属离子的吸附机制是壳聚糖表面部分 $-NH_2$ 提供孤对电子和具有空 d 轨道的金属离子形成配位键,引起吸附. 但印迹膜 $IM_{Cu(II)}-E-CTS$ 对 $Cu(II)$ 的吸附能力则明显高于其它 2 种离子, $Cu(II)$ 的平衡吸附量占总吸附量的比例从 40.27% 提高到 71.44%, 提高了 77.37%. 这可能是由于 $IM_{Cu(II)}-E-CTS$ 先与 $Cu(II)$ 络合然后洗脱的过程中,在膜中留下较多的与 $Cu(II)$ 大小和构型相匹配的空穴,空穴内功能单体与 $Cu(II)$ 以最佳的结合方式排列^[18,19],这些空穴优先选择与 $Cu(II)$ 结合,从而使得 $IM_{Cu(II)}-E-CTS$ 对 $Cu(II)$ 的吸附量高于其他离子.

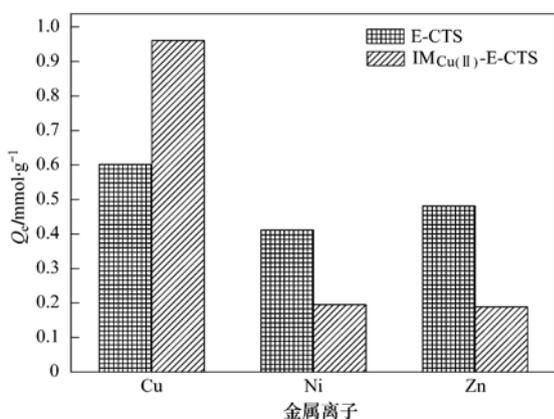


图 4 $IM_{Cu(II)}-E-CTS$ 吸附选择性

Fig. 4 Selective adsorption properties of $IM_{Cu(II)}-E-CTS$

2.3 $IM_{Cu(II)}-E-CTS$ 对低浓度 $Cu(II)$ 的吸附热力学特性

2.3.1 吸附等温线

图 5 是不同温度下平衡吸附量 (Q_e) 和平衡浓度 (c_e) 的关系. Q_e 和 c_e 分别为 3 次平行实验的平均值,相对平均偏差 $<5\%$. 对 Q_e 和 c_e 数据分别通过 Langmuir 吸附和 Freundlich 吸附等温模型进行拟合. 对 Langmuir 吸附等温模型进行线性拟合, R^2 在 0.87~0.96 之间,而对 Freundlich 吸附等温模型的拟合,相关系数 R^2 均大于 0.99,由此可知 Freundlich 吸附等温模型更适合描述 $IM_{Cu(II)}-E-CTS$ 对浓度为 20~70 $mg \cdot L^{-1}$ $Cu(II)$ 的吸附过程.

Freundlich 吸附等温式是一个经验式,该式与不均匀表面吸附理论所得到的吸附量与吸附热的关系相符. Freundlich 方程为:

$$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (2)$$

式中, k_f 和 n 为模型参数,是吸附容量和吸附强度的参量,反映了体系的吸附特性. k_f 为吸附能力的标

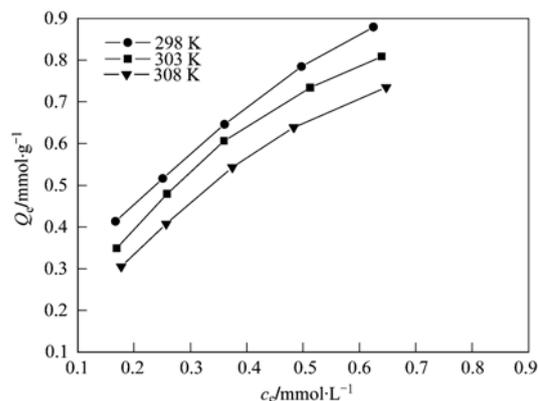


图 5 $IM_{Cu(II)}-E-CTS$ 对 $Cu(II)$ 吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of $Cu(II)$ on $IM_{Cu(II)}-E-CTS$

志,对于同一种吸附剂, k_f 越大则吸附能力就越大^[20]. n 是与温度有关的常数,反映了吸附驱动力的大小及吸附位点能量分配的大小^[21],可判断反应的难易程度,在 $n > 1$ 时,表明为“优惠吸附”,即吸附较易进行. 该等温线不能给出饱和吸附量.

通过 Freundlich 等温吸附模型拟合后的相关系数及方程中的参数值见表 2.

表 2 Freundlich 等温方程拟合结果

Table 2 Regression equations for Freundlich isotherms					
T/K	拟合 Freundlich 方程	k_f	n	R^2	
298	$\ln Q_e = 0.6218 \ln c_e + 0.2071$	1.23	1.61	0.9952	
303	$\ln Q_e = 0.6867 \ln c_e + 0.1655$	1.18	1.46	0.9971	
308	$\ln Q_e = 0.7326 \ln c_e + 0.0582$	1.06	1.37	0.9923	

由表 2 可见,相关系数 R^2 均大于 0.99,表明 $IM_{Cu(II)}-E-CTS$ 对水中低浓度 $Cu(II)$ 的吸附和对 Freundlich 吸附模型有较好的符合性. k_f 随温度的升高逐渐减小,说明吸附膜随着温度的升高吸附能力降低,吸附反应为放热反应. 其可能的原因见文中 2.3.2 节关于吸附焓变 ΔH 的解释. n 值也有相同的趋势,但是 $n > 1$,说明 $IM_{Cu(II)}-E-CTS$ 对 $Cu(II)$ 的吸附属“优惠型”吸附,吸附较易进行,因而适合于对低浓度 $Cu(II)$ 废水的处理.

2.3.2 吸附热力学参数

(1) 吸附焓变 ΔH

吸附焓变 ΔH 可以根据 Clausius-Clapeyron 方程计算:

$$\ln c_e = - \ln b + \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

其中, R 为气体常数 [$8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$], T 为绝对温度 (K), b 为方程常数.

据图 5,给定一定温度下的平衡吸附量 Q_e ,再根

据表 2 中拟合的 Freundlich 方程求得该温度下的 $\ln c_e$, 得出 $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 吸附 Cu(II) 不同平衡吸附量的等量线 $\ln c_e - 1000/T$, 如图 6 所示, 根据直线的斜率可以计算出对应于不同吸附水平的吸附焓变, 结果见表 3 所示. Q_e 取值在 $0.5 \sim 0.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的范围内, 随 Q_e 的不断增大 ΔH 不断增大. ΔH 均为负值, 表明吸附为放热反应, 降低温度有利于吸附的进行.

壳聚糖衍生物对高浓度 Cu(II) 的吸附过程多为吸热反应^[17,22]. 在本实验中由于 Cu(II) 溶液浓度较低, 膜上吸附位点相对较多, Cu(II) 吸附到活性较高的位点上, 形成的键能较强, 键越强越多, 放出的热量也越多^[15]. 所以在低浓度 Cu(II) 溶液吸附时, 放热效应大于吸热效应, ΔH 为负值, 吸附为

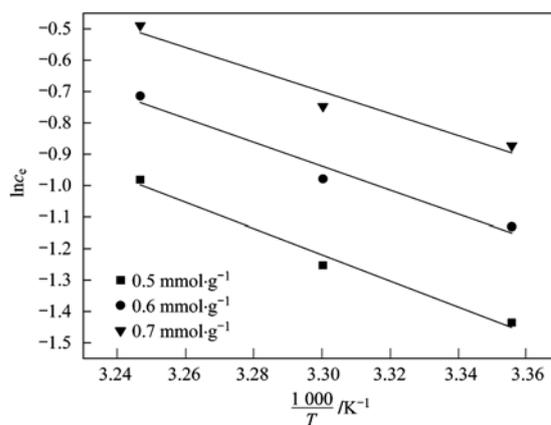


图 6 $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 吸附 Cu(II) 等量线

Fig. 6 Adsorption equal quantity curves of Cu(II) on $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$

表 3 $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 吸附 Cu(II) 的热力学参数

Table 3 Adsorption thermodynamics parameters of Cu(II) on $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$

Q_e / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	ΔH / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			$\Delta S / \text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$		
		298 K	303 K	308 K	298 K	303 K	308 K
0.5	-34.61	-1.84	-1.41	-0.74	-109.97	-109.57	-109.97
0.6	-31.68	-1.54	-1.18	-0.52	-101.14	-100.66	-101.17
0.7	-29.20	-1.28	-0.99	-0.34	-93.69	-93.10	-93.70

放热过程. 这里所得出的结论与根据拟合方程中 k_f 变化趋势所得到的结论是一致的.

(2) 吸附自由能变 ΔG

吸附过程的自由能变 ΔG 的计算方法^[23]:

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

式中, R 、 T 同式 (3), $K_d = Q_e/c_e$ 为平衡吸附常数 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

由表 3 数据可以看到, ΔG 均为负值, 说明吸附过程均为自发不可逆过程; 同一吸附量下, 随温度升高, ΔG 绝对值逐渐减小, 表明温度越高吸附过程自发趋势越小, 说明升高温度不利于吸附反应的进行. 同一温度下, 随着平衡吸附量的增大, ΔG 绝对值逐渐减小, 说明平衡吸附量越大, 自发趋势越小.

(3) 吸附熵变 ΔS

吸附熵变 ΔS 可按 Gibbs-Helmholtz 方程计算:

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

不同实验温度和吸附量下的熵变 ΔS 见表 3. 数据显示, ΔS 均为负值, 同一温度下随吸附量的不断增加而相应增大. 影响吸附过程熵变的因素主要有溶质吸附、溶剂脱附、溶质部分电离、溶质分子在吸附膜表面存在不同的取向状态以及与吸附膜上的各种氨基、乙酰氨基、羟基等基团之间存在强度不同的作用力等^[24]. 当较低浓度的 Cu(II) 溶液中, 吸附过

程熵变 ΔS 为负, 显然对吸附不利^[25], 故对低浓度的 Cu(II) 吸附时, 吸附驱动力主要取决于焓变.

3 结论

(1) 与 CTS 相比, $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 溶胀率降低了 44.0%、孔隙率升高了 528%、氨基含量降低了 16.5%, 吸附容量降低了 9.5%; 但相对 E-CTS, 其氨基含量升高了 24.6%, 有利于 Cu(II) 的吸附, 使吸附容量升高了 23.6%. 与 CTS 和 E-CTS 相比, $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 表面颗粒排列比较松散, 能明显观察到颗粒之间的空隙, 内部结构变得疏松.

(2) 红外光谱图表明, $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 制备过程中, 甲醛起到了氨基保护的作用, 环氧氯丙烷可以和羟基或氨基反应, HCl 可以洗脱 Cu(II) 并释放氨基. XRD 结果表明, $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 分子链具有不规整性, 结晶能力降低.

(3) 在含等浓度 Cu(II) 、 Ni(II) 、 Zn(II) 混合溶液中, $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 对 Cu(II) 表现出具有良好的选择性.

(4) 吸附热力学表明, $\text{IM}_{\text{Cu(II)}}\text{-E-CTS}$ 对浓度为 $20 \sim 70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu(II) 的吸附符合 Freundlich 吸附等温线模型. 吸附是自发、放热、熵减小的过程. 对低浓度的 Cu(II) 吸附时, 吸附驱动力主要取决于焓变.

参考文献:

- [1] Qu R J, Sun C M, Wang M H, *et al.* Adsorption of Au(III) from aqueous solution using cotton fiber/chitosan composite adsorbents[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, **100**(1-2): 65-71.
- [2] Ding S M, Zhang X Y, Feng X H, *et al.* Synthesis of *N,N'*-diallyl dibenzo 18-crown-6 crown ether crosslinked chitosan and their adsorption properties for metal ions [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2006, **66**(3): 357-363.
- [3] Su H J, Wang Z X, Tan T W. Preparation of a surface molecular-imprinted adsorbent for Ni²⁺ based on *Penicillium chrysogenum* [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2005, **80**(4): 439-444.
- [4] Li Q, Su H J, Li J, *et al.* Application of surface molecular imprinting adsorbent in expanded bed for the adsorption of Ni²⁺ and adsorption model [J]. *Journal of Environmental Management*, 2007, **85**(4): 900-907.
- [5] Sun S L, Wang A Q. Adsorption properties of carboxymethyl-chitosan and cross-linked carboxymethyl-chitosan resin with Cu(II) as template [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, **49**(3): 197-204.
- [6] 柯仁怀, 关怀民, 林妹, 等. 离子印迹交联壳聚糖的制备及其对 Zn²⁺ 的吸附作用[J]. *福建医科大学学报*, 2007, **41**(5): 440-443.
- [7] Chao A C, Yu S H, Guo S C, *et al.* Using NaCl particles as porogen to prepare a highly adsorbent chitosan membranes[J]. *Membrane Science*, 2006, **280**(7): 163-174.
- [8] Wu F C, Tseng R L, Juang R S. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals [J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, **91**(4): 798-806.
- [9] 柳玉肖. 壳聚糖的制备及其用于吸附 NO₃⁻ 的改性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006. 24.
- [10] Zeng X F, Ruckenstein E. Control of pore sizes in macroporous chitosan and chitin membranes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, **35**(11): 4169-4175.
- [11] 侯莹, 魏丽乔, 张利, 等. 壳聚糖改性及抗菌胶乳制备[J]. *材料热处理学报*, 2010, **31**(5): 36-39.
- [12] 钱庭宝, 刘维琳, 李金和. 吸附树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990. 136.
- [13] 吴根, 宋存义, 赵秀梅. HAc/H₂O₂ 协同氧化制备水溶性壳聚糖的实验研究[J]. *化学世界*, 2003, **44**(3): 143-146.
- [14] 曲荣君, 阮文举. FTIR 研究非完全脱乙酰壳质对金属离子的吸附机理[J]. *环境化学*, 1997, **16**(5): 435-441.
- [15] 袁彦超, 陈炳稔, 王瑞香. 甲醛、环氧氯丙烷交联壳聚糖树脂的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, **20**(1): 53-58.
- [16] 蒋廷大. 壳聚糖[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 15-19.
- [17] 于丽娜, 汪东风, 胡维胜, 等. 球状壳聚糖树脂的制备及其吸附热力学研究[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2008, **38**(1): 27-32.
- [18] 叶连斌, 陶玉贵, 汪耀明, 等. Cu²⁺ 印迹杂化膜的制备、表征及其吸附特性优化[J]. *安徽工程科技学院学报(自然科学版)*, 2007, **22**(4): 33-37.
- [19] Andac M, Say R, Denizli A. Molecular recognition based cadmium removal from human plasma [J]. *Journal of Chromatography B*, 2004, **811**(2): 119-126.
- [20] Hameed B H. Equilibrium and kinetics studies of 2, 4, 6-trichlorophenol adsorption onto activated clay [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, **307**(1-3): 45-52.
- [21] Xie X F, Gao L, Sun J. Thermodynamic study on aniline adsorption on chemical modified multi-walled carbon nanotubes [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, **308**(1-3): 54-59.
- [22] Netoa C G T, Giacometti J A, Jobb A E, *et al.* Thermal analysis of chitosan based networks [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, **62**(2): 97-103.
- [23] 付庆灵, 邓雅丽, 李慧姝, 等. Bt 毒蛋白在土壤表面吸附的动力学和热力学研究 [A]. 见: 中国土壤学会第十一届全国会员代表大会暨第七届海峡两岸土壤肥料学术交流研讨会论文集 [C]. 北京: 中国农业大学出版社, 2008. 142-149.
- [24] Malkoe E, Nuhoglu Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis* [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2007, **46**(10): 1020-1029.
- [25] Chang Y C, Chen D H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **283**(2): 446-451.

CONTENTS

Isotopic Composition and Isotope Tracing of Sulfur in Atmospheric Precipitation at the Head Area of the Three Gorges Reservoir, China	WU Qi-xin, HAN Gui-lin (2145)
Characterization and Reconstruction of Aerosol Light Scattering Coefficient at Chengdu During Biomass Burning and Dust Storm Period in Spring	YUE Jian-hua, TAO Jun, LIN Ze-jian, <i>et al.</i> (2151)
Aerosol Optical Thickness of the Atmospheric Aerosol over Taihu Lake and Its Features; Results of In-site Measurements	RAO Jia-wang, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao, <i>et al.</i> (2158)
Seasonal Variations in the Vertical Distribution of Aerosols During Dry Haze Periods in Regions Around Shanghai	XU Ting-ting, QING Yan, GENG Fu-hai, <i>et al.</i> (2165)
Size Distributions and Diurnal Variations in the Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Winter in Urban and Suburban Nanjing, China	ZHANG Hong-liang, FAN Shu-xian, GU Kai-hua, <i>et al.</i> (2172)
Seasonal Distribution of Water-Soluble Inorganic Ions in the Atmospheric Aerosol in Qingdao	LIU Zhen, QI Jian-hua, WANG Lin, <i>et al.</i> (2180)
Pollution Characteristics of Microbial Aerosols Generated from a Municipal Sewage Treatment Plant	QIU Xiong-hui, LI Yan-peng, NIU Tie-jun, <i>et al.</i> (2191)
Estimation of the Effect Derived from Wind Erosion of Soil and Dust Emission in Tianjin Suburbs on the Central District Based on WEPS Model	CHEN Li, HAN Ting-ting, LI Tao, <i>et al.</i> (2197)
Variation of Nutrient Concentrations at the Inshore Coastal Area of Northern Jiangsu Province and the Occurrence of Green Tide Caused by <i>Enteromorpha prolifera</i>	GAO Song, SHI Xiao-yong, WANG Ting (2204)
Analysis on Characteristics of Red Tide in Fujian Coastal Waters During the Last 10 Years	LI Xue-ding (2210)
Review on HSPF Model for Simulation of Hydrology and Water Quality Processes	LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Yan (2217)
Parameter Uncertainty Analysis for Urban Rainfall Runoff Modelling	HUANG Jin-liang, LIN Jie, DU Peng-fei (2224)
Estimation of DOC Concentrations Using CDOM Absorption Coefficients; A Case Study in Taihu Lake	JIANG Guang-jia, MA Rong-hua, DUAN Hong-tao (2235)
Weight Parameters of Water Quality Impact and Risk Grade Determination of Water Environmental Sensitive Spots in Jiashan	XIE Rong-rong, PANG Yong, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (2244)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality in Different Seasons of Panxi River in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (2251)
Responses of Wetland Water Quality to Influence the Strengthness of Urbanization in Nanjing, China	HAO Jing-feng, LIU Hong-yu, HU He-bing, <i>et al.</i> (2259)
Studies on Relationship of Phytoplankton and Water Environmental Factors in Shahu Lake	QIU Xiao-cong, ZHAO Hong-xue, SUN Xiao-xue (2265)
Influence on the Spatial Distribution of Fish in Taizi River Basin by Environmental Factors at Multiple Scales	DING Sen, ZHANG Yuan, QU Xiao-Dong, <i>et al.</i> (2272)
Comparison and Application of Biological Indices of Macroinvertebrates in River Health Assessment	GENG Shi-wei, QU Xiao-dong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2281)
Spatial and Temporal Distribution of Total Mercury (T-Hg) in Different Water Bodies of Nam Co, Tibetan Plateau	WANG Kang, KANG Shi-chang, GUO Jun-ming, <i>et al.</i> (2288)
Temporal and Spatial Variations of Major Ions in Nam Co Lake Water, Tibetan Plateau	GUO Jun-ming, KANG Shi-chang, ZHANG Qiang-gong, <i>et al.</i> (2295)
Eutrophication Control in Local Area by Physic-ecological Engineering	LI Qiu-hua, XIA Pin-hua, WU Hong, <i>et al.</i> (2303)
Nitrogenous Fluxes and Its Self-Purification Capacity in Lake Taihu	CHEN Xiao-feng, CHUAI Xiao-ming, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2309)
Response of Phosphorus Components in Sediments from Eutrophic Lake to External Sulfate	YUAN Tan, HUA Yu-mei, ZHU Duan-wei, <i>et al.</i> (2315)
Spatial Distribution Character of Phosphorus Fractions in Surface Sediment from Chaohu Lake	WEN Sheng-fang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong (2322)
Long-range Transport Potential of Typical Organic Pollutants in Nanjing	FANG Li-jiang, WU You-fang, DING Zhong-yuan, <i>et al.</i> (2330)
Distribution of Black Carbon in the Surface Sediments of the East China Sea and Their Correlations with Persistent Organic Pollutants	LIN Tian, FANG Yin, CHEN Ying-jun, <i>et al.</i> (2335)
Contamination Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Water from Jialing River in Chongqing	CAI Wen-liang, LUO Gu-yuan, XU Xiao-yi, <i>et al.</i> (2341)
Levels, Distribution and Possible Sources of Polychlorinated Biphenyls in River Sediments from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, MIAO Yi, <i>et al.</i> (2347)
Assessment Model for Heavy Metal Pollution in Sediment Based on Trapezoidal Fuzzy Numbers and Case Study	LI Fei, HUANG Jin-hui, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i> (2352)
Impact of Coastal Exploitation on the Heavy Metal Contents in the Sediment of Bohai Bay	QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (2359)
Spatial Distribution and Contamination Evaluation of Heavy Metals in the Intertidal Surface Sediments of Eastern Chongming	LI Ya-juan, YANG Shi-lun, HOU Li-jun, <i>et al.</i> (2368)
Speciation and Vertical Distribution of Heavy Metals in Sediments of Baiyangdian Lake	LI Bi-cai, HE Lian-sheng, YANG Min, <i>et al.</i> (2376)
AVS Concentrations in Xinan Creek and the Influencing Factors	LIU Xiao-bing, WEN Yan-mao, LI Feng, <i>et al.</i> (2384)
Mechanism of NH ₄ ⁺ -N Removal in Drinking Water Biofilter	LIU Bing, FAN Hui, YU Guo-zhong, <i>et al.</i> (2394)
Characterization and Thermodynamic Properties of Cu(II) Imprinted Chitosan Crosslinked Membrane	ZHANG Yu-hong, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti, <i>et al.</i> (2403)
Studies on the Degradation of Paracetamol in Sono-electrochemical Oxidation	DAI Qi-zhou, MA Wen-jiao, SHEN Hong, <i>et al.</i> (2410)
Study on Treatment of Methylene Blue Wastewater by Fly Ash Adsorption-Fenton and Thermal Regeneration	BAI Yu-jie, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti (2419)
Electricity Generation Performance of Two-Chamber Microbial Full Cell in the Treatment of Simulated Wastewater	ZHANG Yong-juan, LI Yong-feng, LIU Chun-yan, <i>et al.</i> (2427)
Preparation and Characterization of Zn/Cr-LDHs and Their Removal Performances of Reactive Brilliant Orange X-GN	WANG Xiao-rong, WU Ping-xiao (2432)
Transport Processes of Low-level Radioactive Liquid Effluent of Nuclear Power Station in Closed Water Body	WU Guo-zheng, XU Zong-xue (2438)
Analysis of Carbon Balance and Study on Mechanism in Anoxic-Oxic-Settling-Anaerobic Sludge Reduction Process	ZHAI Xiao-min, GAO Xu, ZHANG Man-man, <i>et al.</i> (2444)
Effect of Mixed Carbon Sources in the Granulation Process of EBPR System	JIANG Tao, SUN Pei-de, XU Shao-juan (2451)
Biocatalyst of Redox Mediators on the Denitrification by <i>Paracoccus versutus</i> Strain GW1	LI Hai-bo, LIAN Jing, GUO Yan-kai, <i>et al.</i> (2458)
Isolation of a High Hydrogen-producing Mutant TB34 Generated by Transposon Insertion and Analysis of Hydrogen Production	LIU Hong-yan, WANG Guang-ce, SHI Liu-yang, <i>et al.</i> (2464)
Condition Optimization for Degradation of Chlorophenols Using Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	QIN Ren-bing, ZHU Xian-feng, WU Ke, <i>et al.</i> (2470)
Characterization of CH ₄ , N ₂ O Emission and Selection of Rice Cultivars in Double Cropping Rice Fields	FU Zhi-qiang, ZHU Hua-wu, CHEN Can, <i>et al.</i> (2475)
Short-term Effects of Exogenous Nitrogen on CH ₄ and N ₂ O Effluxes from <i>Cyperus malaccensis</i> Marsh in the Min River Estuary	MOU Xiao-jie, LIU Xing-tu, TONG Chuan, <i>et al.</i> (2482)
Temporal-spatial Variations of Total Nitrogen in the Degraded Grassland of Three-River Headwaters Region in Qinghai Province	PENG Jing-tao, LI Guo-sheng, FU Wa-li, <i>et al.</i> (2490)
Temporal Variations of Clay Content in Eroded Sediment Under Different Rainfall Condition	WU Feng-zhi, SHI Zhi-hua, FANG Nu-fang, <i>et al.</i> (2497)
Effects of Soil Properties on the Stabilization Process of Cadmium in Cd Alone and Cd-Pb Contaminated Soils	WU Man, XU Ming-gang, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i> (2503)
<i>In-situ</i> Remediation of Polychlorinated Biphenyls Polluted Soil by Ecological Controlling Measures; A Field Trial	PAN Cheng, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2510)
Characterization Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Uptake by Roots of Different Crops	LIANG Xiao, ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang (2516)
Characteristics and Mechanism of Sodium Removal by the Synergistic Action of Flue Gas and Waste Solid	YI Yuan-rong, HAN Min-fang (2522)
Decomposition Model of Energy-Related Carbon Emissions in Tertiary Industry for China	LU Yuan-qing, SHI Jun (2528)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年7月15日 33卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 7 Jul. 15, 2012

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: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行