

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第6期

Vol.34 No.6

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2008 ~ 2010 年北京城区大气 BTEX 的浓度水平及其 O ₃ 生成潜势	曹函玉, 潘月鹏, 王辉, 谭吉华, 王跃思 (2065)
利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态	牟莹莹, 楼晟荣, 陈长虹, 周敏, 王红丽, 周振, 乔利平, 黄成, 李梅, 李莉, 王倩, 黄海英, 邹兰军 (2071)
沈阳市降水化学成分及来源分析	张林静, 张秀英, 江洪, 张清新 (2081)
秦皇岛大气污染物浓度变化特征	刘鲁宁, 申雨璇, 辛金元, 吉东生, 王跃思 (2089)
笼养鸡生长过程 NH ₃ 、N ₂ O、CH ₄ 和 CO ₂ 的排放	周忠凯, 朱志平, 董红敏, 陈永杏, 尚斌 (2098)
碳化硅协同分子筛负载型催化微波辅助催化氧化甲苯性能	王晓晖, 卜龙利, 刘海楠, 张浩, 孙剑宇, 杨力, 蔡力栋 (2107)
生物滴滤塔净化多组分废气的研究	张定丰, 房俊逸, 叶杰旭, 邱松凯, 钱东升, 戴启洲, 陈东之 (2116)
在氧化和还原氛围下脉冲电晕法降解二硫化碳废气	金圣, 黄立维, 李国平 (2121)
模拟大气 CO ₂ 水平升高对春季太湖浮游植物生理特性的影响	赵旭辉, 汤龙升, 史小丽, 杨州, 孔繁翔 (2126)
一种确定湖泊水质基准参照状态浓度的新方法	华祖林, 汪靛 (2134)
HSPF 径流模拟参数敏感性分析与模型适用性研究	李燕, 李兆富, 席庆 (2139)
基于非点源污染的水质监测方案研究	吴喜军, 李怀恩, 李家科, 李强坤, 董雯 (2146)
不同雨强下黄棕壤坡耕地径流养分输出机制研究	陈玲, 刘德富, 宋林旭, 崔玉洁, 张革 (2151)
春季东海赤潮发生前后营养盐及溶解氧的平面分布特征	李鸿妹, 石晓勇, 陈鹏, 张传松 (2159)
三峡库区大宁河枯水期藻细胞的时空分布	张永生, 郑丙辉, 王坤, 姜霞, 郑浩 (2166)
湖泊沉积物溶解性有机氮组分的藻类可利用性	冯伟莹, 张生, 焦立新, 王圣瑞, 李畅游, 崔凤丽, 付绪金, 甄志磊 (2176)
刚毛藻分解对上覆水磷含量及赋存形态的影响	侯金枝, 魏权, 高丽, 孙卫明 (2184)
反复扰动下磷在沉积物和悬浮物以及上覆水间的交换	李大鹏, 王晶, 黄勇 (2191)
三峡库区主要支流表层沉积物多溴联苯醚的分布特征	李昆, 赵高峰, 周怀东, 刘晓茹, 余丽琴, 文武, 张盼伟 (2198)
UV 和 H ₂ O ₂ 联合消毒灭活饮用水中大肠杆菌研究	张一清, 周玲玲, 张永吉 (2205)
臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素	于丽, 张培龙, 侯甲才, 庞立飞, 李越, 贾寿华 (2210)
硝酸根对水体中甲基汞光化学降解的影响	毛雯, 孙荣国, 王定勇, 马明, 张成 (2218)
快雌醇氯化反应的动力学和机制研究	王斌楠, 刘国强, 孔德洋, 陆勇鹤 (2225)
金属离子对 δ-MnO ₂ 去除对叔辛基酚抑制作用的研究	李非里, 牟华倩 (2232)
核-壳表面磁性印迹聚合物的制备及其对水中双酚 A 的特异性去除	刘建明, 李红, 熊振湖 (2240)
有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究	闫梦玥, 庞志华, 李小明, 迟建宇, 罗隽 (2249)
纳滤预处理测定景观水体中溶解性有机氮质量浓度及其分布特征	于红蕾, 霍守亮, 杨周生, 席北斗, 咎逢宇, 张靖天 (2256)
改性水凝胶的制备及其对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 吸附性能研究	吴宁梅, 李正魁 (2263)
直接大红 4BE 的磷钨酸均相光催化还原脱色	魏红, 李克斌, 李娟, 陈经涛, 张涛 (2271)
基于微气泡曝气的生物膜反应器处理废水研究	张磊, 刘平, 马锦, 张静, 张明, 吴根 (2277)
Fenton 法处理竹制品废水生化出水出水的研究	郭庆稳, 张敏, 王炜, 杨治中, 吴东雷 (2283)
二价铁离子对 UASB 反应器厌氧发酵产氢效能的影响	李永峰, 王艺璇, 程国玲, 刘春妍 (2290)
进水底物浓度对蔗糖废水产酸合成 PHA 影响研究	陈志强, 邓毅, 黄龙, 温沁雪, 郭子瑞 (2295)
接种好氧颗粒污泥快速启动硝化工艺的过程研究	刘文如, 沈耀良, 丁玲玲, 丁敏 (2302)
聚磷污泥去除高浓度铅的影响因素研究	杨敏, 卢龙, 冯涌, 方超, 李雄清 (2309)
体积溶氧传递系数在好氧颗粒污泥系统中的变化特性初步分析	李志华, 范长青, 王晓昌 (2314)
我国淡水水体中双酚 A (BPA) 的生态风险评价	汪浩, 冯承莲, 郭广慧, 张瑞卿, 刘跃丹, 吴丰昌 (2319)
麦穗鱼物种敏感性评价	王晓南, 刘征涛, 闫振广, 张聪, 何丽, 孟双双 (2329)
不同评估方法得出的五氯酚的 PNEC 值的比较研究	雷炳莉, 文育, 王艺陪, 康佳, 刘倩 (2335)
桂林市交警头发 Hg、Pb 含量及分布研究	钱建平, 张力, 李成超, 黄栋 (2344)
直流电场处理后降线藻趋光性对 Cu ²⁺ 和 Hg ²⁺ 的响应	王飞祥, 袁玲, 黄建国 (2350)
UV-B 辐射对青冈凋落叶化学组成和分解的影响	宋新章, 卜涛, 张水奎, 江洪, 王志坤, 赵明水, 刘永军 (2355)
7 种树木的叶片微形态与空气悬浮颗粒吸附及重金属累积特征	刘玲, 方炎明, 王顺昌, 谢影, 杨聘聘 (2361)
溶解氧对碳氮硫共脱除工艺中微生物群落影响解析	于皓, 陈川, 张莉, 王爱杰 (2368)
不同耕地利用方式下土壤微生物活性及群落结构特性分析: 基于 PLFA 和 MicroResp TM 方法	陈晓娟, 吴小红, 刘守龙, 袁红朝, 李苗苗, 朱捍华, 葛体达, 童成立, 吴金水 (2375)
典型滨海湿地干湿交替过程氮素动态的模拟研究	韩建刚, 曹雪 (2383)
三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究	刘意章, 肖唐付, 宁增平, 贾彦龙, 黎华军, 杨菲, 姜涛, 孙旻 (2390)
北京市不同区位耕作土壤中重金属总量与形态分布特征	陈志凡, 赵焯, 郭廷忠, 王永峰, 田青 (2399)
季节变化对贵阳市不同功能区地表灰土重金属的影响	李晓燕 (2407)
东营市孤岛地区土壤中类二噁英类 PCBs 的污染特征	王登阁, 崔兆杰, 傅晓文, 殷永泉, 许宏宇 (2416)
模拟氮沉降对森林土壤有机物淋溶的影响	段雷, 马萧萧, 余德祥, 谭炳全 (2422)
甲基 β 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究	孙明明, 滕应, 骆永明, 李振高, 贾仲君, 张满云 (2428)
胶质芽孢杆菌对印度芥菜根际土壤镉含量及土壤酶活性影响	杨榕, 李博文, 刘微 (2436)
长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征	吴小莲, 向垒, 莫测辉, 姜元能, 严青云, 李彦文, 黄献培, 苏青云, 王纪阳 (2442)
有机废弃物堆肥培肥土壤的氮矿化特性研究	张旭, 席北斗, 赵越, 魏自民, 李洋, 赵昕宇 (2448)
北京市生活垃圾转运站耗能和排污特征及其影响因素分析	王昭, 李振山, 冯亚斌, 焦安英, 薛安 (2456)
氨对垃圾焚烧飞灰浸出特性的影响及地球化学模拟	官贞珍, 陈德珍, Thomas Astrup (2464)
焚烧飞灰预处理工艺及其无机氯盐的行为研究	朱芬芬, 高冈昌辉, 大下和傲, 姜惠民, 北岛義典 (2473)
富含中孔与酸性基团的生物炭的制备与吸附性能	李坤彬, 李辉, 郑正, 张雨轩 (2479)
生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估	姜志翔, 郑浩, 李锋民, 王震宇 (2486)
基于物质流分析的钾素流动与循环研究	白桦, 曾思育, 董欣, 陈吉宁 (2493)
《环境科学》征订启事 (2115) 《环境科学》征稿简则 (2224) 信息 (2217, 2289, 2349, 2398) 专辑征稿通知 (2478)	

改性水凝胶的制备及其对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附性能研究

吴宁梅, 李正魁*

(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, 南京 210023)

摘要: 采用 ^{60}Co - γ 射线低温辐射技术, 以丙烯酸羟乙酯(HEA)和 N -乙烯基甲酰胺(NVF)为共聚单体, 合成了一种新型共聚物水凝胶: 聚(丙烯酸羟乙酯/ N -乙烯基甲酰胺)[$p(\text{HEA}/\text{NVF})$], 并采用三乙烯四胺(TETA)对其进行胺化改性, 制得一改性水凝胶: 聚(丙烯酸羟乙酯/ N -乙烯基甲酰胺)-三乙烯四胺[$p(\text{H}/\text{V})$ -T]. 对制备的 $p(\text{HEA}/\text{NVF})$ 凝胶进行了SEM分析和FTIR分析, 并对改性后的 $p(\text{H}/\text{V})$ -T进行XPS分析及FTIR分析. 研究了改性前后水凝胶对重金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附性能, 改性后水凝胶对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附动力学, 以及重金属离子初始浓度、pH值等对改性凝胶吸附性能的影响, 并对吸附重金属前后的水凝胶进行电子能谱分析. SEM分析表明, $p(\text{HEA}/\text{NVF})$ 水凝胶是一种具有多孔结构的高分子材料; 吸附实验结果表明, 相比较 $p(\text{HEA}/\text{NVF})$, $p(\text{H}/\text{V})$ -T对 Pb^{2+} 的吸附量增加了700%, 对 Cd^{2+} 的吸附量增加了600%; $p(\text{H}/\text{V})$ -T对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量随着pH的升高而增加, 吸附过程满足准二级动力学方程, 并均能较好地符合Freundlich和Langmuir等温吸附模型($R^2 > 0.95$); 红外分析证实, HEA和NVF已成功聚合为一新型共聚物水凝胶, 且多胺基团已被成功地接于共聚物水凝胶表面; XPS分析得出, 改性后水凝胶 $p(\text{H}/\text{V})$ -T对重金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附机制为两者之间的螯合作用.

关键词: 低温辐射; 共聚物水凝胶; 胺化改性; 重金属离子; 吸附机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)06-2263-08

Preparation of a Novel Modified Hydrogel and Study of Its Adsorption Performance

WU Ning-mei, LI Zheng-kui

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: A novel copolymer hydrogel poly(Hydroxyethyl methacrylate/ N -Vinylformamide) [$p(\text{HEA}/\text{NVF})$] was prepared by ^{60}Co - γ induced copolymerization, using low-temperature radiation technique. Triethylenetetramine(TETA) was applied to modify the prepared hydrogel into an ammoniated hydrogel poly(Hydroxyethyl methacrylate/ N -Vinylformamide)-TETA [$p(\text{H}/\text{V})$ -T]. The two hydrogels prepared were characterized by using FTIR spectrometry and the $p(\text{HEA}/\text{NVF})$ was scanned by SEM. Moreover, the $p(\text{H}/\text{V})$ -T hydrogels were analyzed by XPS before and after adsorption. The adsorption capacities of Pb^{2+} , Cd^{2+} on $p(\text{HEA}/\text{NVF})$ and $p(\text{H}/\text{V})$ -T were investigated. And the effects of pH, time and initial metal ion concentration on the adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} by $p(\text{H}/\text{V})$ -T were examined in batch experiments. SEM photos showed that $p(\text{HEA}/\text{NVF})$ hydrogel is a macroporous polymer material. Compared to the $p(\text{HEA}/\text{NVF})$ hydrogel, the adsorption capacities of Pb^{2+} , Cd^{2+} on $p(\text{H}/\text{V})$ -T increased by 700% and 600%, respectively. The adsorption behaviors for Pb^{2+} and Cd^{2+} confirmed that the adsorption on $p(\text{H}/\text{V})$ -T followed the pseudo-second-order rate equation and was fitted to both Langmuir and Freundlich adsorption model ($R^2 > 0.95$). Besides, the adsorption capacities of $p(\text{H}/\text{V})$ -T increased with increasing pH values. The FTIR spectra verified that $p(\text{HEA}/\text{NVF})$ was indeed a copolymer of HEA and NVF monomers, and the multi-amine groups have been successfully grafted to the surface of the copolymer hydrogel. The XPS analysis concluded that the mechanism of Pb^{2+} and Cd^{2+} by $p(\text{HEA}/\text{MALA})$ could be the chelation between $-\text{NH}_2$ and metal ions.

Key words: low-temperature radiation; copolymer hydrogel; amination modification; heavy metal ions; adsorption mechanism

水凝胶是一种经适度交联而具有三维网络结构的高分子材料, 因其具有独特的吸水、保水及仿生特性, 被广泛应用于工业、农业、医药和生物工程材料等领域^[1]. 近年来, 水凝胶在环境水处理领域的研究愈来愈多. 多数研究表明, 水凝胶作为一种吸附材料, 被用于吸附去除废水中有机污染物^[2~4]、无机污染物^[5,6]以及重金属离子^[7~9]等.

重金属作为一类危害很大的环境污染物质, 可以通过水体积累等方式对水环境及整个生态系统产生

危害, 并可能通过直接接触或食物链间接危及人类的身体健康^[10]. 近年来, 重金属污染问题日趋严重, 且污染事件频发, 如广西的镉污染事件、江苏血铅中毒事件和陕西铅中毒事件等. 因此, 采用水凝

收稿日期: 2012-09-22; 修订日期: 2012-12-24

基金项目: 江苏省环境保护科研基金项目(201108); 江苏省自然科学基金重点项目(BK2010056); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07101-006, 2013ZX07101-014)

作者简介: 吴宁梅(1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水体重金属污染去除技术, E-mail: wuningmei@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhkuili@nju.edu.cn

胶这一新型材料吸附去除水体中重金属的研究具有重要的实际意义。

常见的水凝胶制备方法主要有辐射法和化学法。辐射法主要包括紫外光法、微波法及高能射线辐射法;化学法主要包括乳液法、反向乳液法、反向悬浮法和分散聚合法等^[11]。但是化学法因操作过程中需添加引发剂、交联剂,易引入杂质,而辐射法操作过程中无需添加其他物质,方法较为简洁。

本实验以丙烯酸羟乙酯(HEA)、*N*-乙基甲基酰胺(NVF)为共聚单体,在低温条件下,采用⁶⁰Co- γ 高能射线诱导辐射共聚,制备出一种新型共聚物水凝胶 p(HEA/NVF),并以三乙烯四胺(TETA)作为改性剂,对水凝胶进行胺化改性,制得一改性水凝胶 p(H/V)-T。本研究分析了改性前后水凝胶对重金属 Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附性能,并探讨了改性后水凝胶 p(H/V)-T 对 Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附行为。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

丙烯酸羟乙酯(HEA)、*N*-乙基甲基酰胺(NVF)购自美国 Sigma-Aldrich 公司;硝酸铅[Pb(NO₃)₂],分析纯,购自西陇化工有限公司;硝酸镉[Cd(NO₃)₂·4H₂O],分析纯,购自上海金山亭新化工试剂厂;硝酸(HNO₃),化学纯,购自上海凌峰化学试剂有限公司;三乙烯四胺(C₆H₁₈N₄,TETA),分析纯,购自西陇化工股份有限公司。

电子天平,日本岛津 AY120;超声清洗仪 XO-5200DT,南京先欧仪器制造有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技 DHG-9145A;恒温振荡器,上海知楚仪器 ZQTY-70;原子吸收仪,日本 Hitachi Z-8100;红外光谱仪,美国 Nicolet 公司 NEXUS 870;扫描电子显微镜,日本 HITACHI S-3400N。

1.2 p(HEA/NVF)水凝胶的制备

将 HEA 23.3 mL、NVF 6.7 mL(HEA/NVF = 7:3,摩尔比)、去离子水 70 mL 置于 125 mL 棕色试剂瓶中,混合后经 10 min 超声波处理;向混合物中充入氮气,以保证无氧状态;在保温桶中加入适量的干冰、乙醇,维持 -78℃ 温度,采用⁶⁰Co- γ 射线辐照聚合形成 p(HEA/NVF)水凝胶,总辐照剂量为 10 kGy。在南京辐照中心⁶⁰Co- γ 辐射源进行辐照。

将制备好的聚合物水凝胶切成 0.5 cm × 0.5 cm × 0.5 cm 小块,接着用去离子水多次洗涤去除表面杂质;将洗涤后的水凝胶在 45℃ 下烘干备用。

1.3 p(HEA/NVF)的扫描电镜研究

将制备好的小块状 p(HEA/NVF)水凝胶置于冰箱中冷冻,当水凝结为冰后,将冻结的水凝胶取出并再放入超低温冰箱中(以减小水凝胶的形变),使之内部分水完全冷冻。将完全冷冻的水凝胶放到冷冻干燥仪中,低温冻干。将冷冻干燥的聚合物载体,经喷金处理后在扫描电子显微镜下观察并拍照。

1.4 水凝胶的胺化改性

在 250 mL 三角烧瓶中,加入 2 g 烘干的 p(HEA/NVF)凝胶和 200 mL、5 g·L⁻¹的 TETA 溶液,在 80℃ 下搅拌反应 4 h。反应结束后,过滤得改性后凝胶 p(H/V)-T,并用去离子水洗涤数次去除表面杂质,在 45℃ 下烘干备用。重复上述步骤数次,以得到足量的改性水凝胶。

1.5 水凝胶的吸附性能实验

1.5.1 改性前后水凝胶的吸附能力实验

取改性前后水凝胶各 0.1 g,分别置于 100 mL 锥形瓶中,分别加入 50 mL、1 mmol·L⁻¹的 Pb²⁺(pH = 5.16)或 Cd²⁺(pH = 5.57)金属溶液,在 25℃ 下振荡反应 24 h。另各取 50 mL Pb²⁺或 Cd²⁺金属溶液于 100 mL 锥形瓶中,作为空白水样,反应条件如上。反应后取上清液稀释,用日本 Hitachi Z-8100 原子吸收仪测定溶液中金属浓度。吸附量计算公式如下:

$$q = V(c_0 - c_e)/(M \cdot m) \quad (1)$$

式中, V 为加入的金属溶液体积(L); m 为加入的吸附剂质量(g); M 为金属的相对原子质量(g·mol⁻¹); c_0 、 c_e 为吸附前后溶液中金属浓度(mg·L⁻¹); q 为吸附量(mmol·g⁻¹)。

1.5.2 水凝胶的吸附动力学、等温线实验

吸附动力学实验:取一系列 100 mL 锥形瓶,分别加入水凝胶 0.1 g 和 50 mL、1 mmol·L⁻¹的 Pb²⁺或 Cd²⁺重金属溶液,在 25℃ 下振荡反应,在不同时间(6 min、15 min、30 min、1 h、2 h、4 h、8 h、12 h、24 h、36 h、48 h 和 72 h)各取出一个锥形瓶,反应结束后,分别取出反应后金属上层溶液,稀释后,用火焰原子吸收仪分别测出相应金属溶液浓度,计算对应的吸附量。

等温线实验:取一系列 100 mL 锥形瓶,分别加入水凝胶 0.1 g 和 50 mL 不同初始浓度(0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 和 1.2 mmol·L⁻¹)的 Pb²⁺或 Cd²⁺金属溶液在 25℃ 下振荡反应 72 h,反应结束后,分别取出反应后金属上层溶液,稀释后,用火焰原子吸收仪分别测出相应金属溶液浓度,计算对应的吸附量。

1.6 电子能谱分析

采用日本 Ulvac-Phi 公司 PHI-5000 VersaProbe X 射线电子能谱仪, 对吸附重金属前后的 $\text{p}(\text{H/V})$ -T 水凝胶进行电子能谱分析, 取值范围为 $0 \sim 4\,000$ eV. 单色化 $\text{Al K}\alpha$, 清洁 Ag 样, $\text{Ag}3\text{d}_{5/2}$; 大面积 XPS, $\text{FWHM} \leq 1.0$ eV 时, 灵敏度 $\geq 1\,000\,000$ cps; $20\ \mu\text{m}$, $\text{FWHM} \leq 0.60$ eV 时, 灵敏度 $\geq 15\,000$ cps; 成像 XPS, 最佳空间分辨率 $\leq 10\ \mu\text{m}$; 真空度: $\leq 6.7 \times 10^{-10}$ mbar.

2 结果与讨论

2.1 $\text{p}(\text{HEA/NVF})$ 的 SEM 分析

$\text{p}(\text{HEA/NVF})$ 水凝胶是一种具有三维结构的

聚合物, 其表面形貌和结构会对其应用性能产生一定的影响. 因此, 对 $\text{p}(\text{HEA/NVF})$ 水凝胶进行了 SEM 分析, 结果如图 1 所示, 其分别显示了 200 倍和 1 500 倍下 $\text{p}(\text{HEA/NVF})$ 的 SEM 照片. 由图 1 可以看出, $\text{p}(\text{HEA/NVF})$ 具有多孔结构, 表面及内部分布着各种大小的孔道. 根据图 1(b) 中的标尺可以计算出水凝胶 $\text{p}(\text{HEA/NVF})$ 的孔径范围约在 $8 \sim 30\ \mu\text{m}$ 之间. 通过 SEM 表征可知, $\text{p}(\text{HEA/NVF})$ 水凝胶是一种具有多孔结构的高分子材料.

2.2 改性前后水凝胶吸附性能对比

经三乙烯四胺 (TETA) 改性后的 $\text{p}(\text{H/V})$ -T 水凝胶与原 $\text{p}(\text{HEA/NVF})$ 水凝胶对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量如图 2 所示. 从中可知, 相比较原水凝胶 $\text{p}(\text{HEA/}$

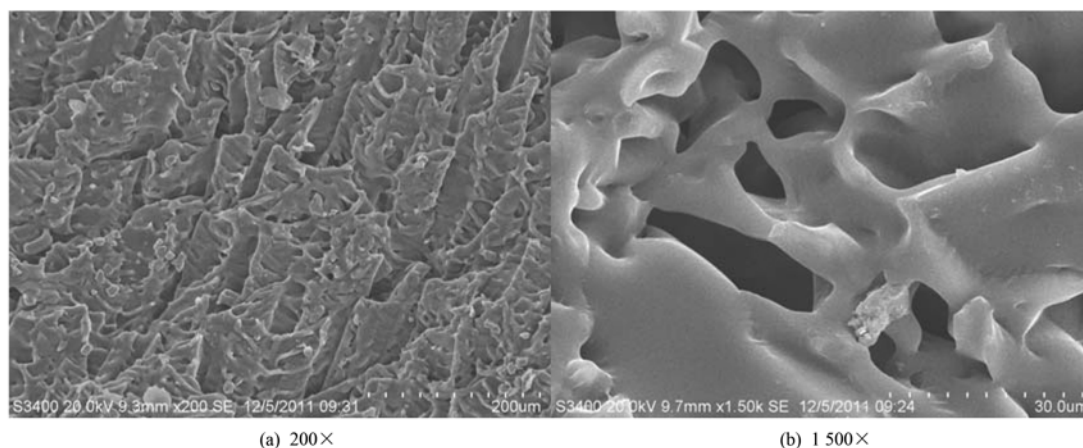


图 1 $\text{p}(\text{HEA/NVF})$ 水凝胶的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of $\text{p}(\text{HEA/NVF})$ hydrogel

NVF), 经 TETA 改性后的水凝胶 $\text{p}(\text{H/V})$ -T 的吸附量有了较大的提高: $\text{p}(\text{H/V})$ -T 对 Pb^{2+} 的吸附量增加了 700%, 对 Cd^{2+} 的吸附量增加了 600%. 这是因为, 水凝胶经胺化处理后, 凝胶表面增加了大量的多胺基团, 这些多胺基团可与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 生成稳定的螯合物^[12], 从而将金属离子从溶液中去掉.

2.3 $\text{p}(\text{H/V})$ -T 水凝胶对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附动力学

为研究改性后水凝胶 $\text{p}(\text{H/V})$ -T 对重金属离子的吸附速率, 对其进行了吸附动力学实验. $\text{p}(\text{H/V})$ -T 水凝胶分别对初始浓度为 $1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附动力学结果如图 3 所示. 从中可以看出, 在吸附初期 ($0 \sim 5\ \text{h}$) 内, $\text{p}(\text{H/V})$ -T 对两种重金属的吸附量迅速增加 (Pb^{2+} 吸附量约达到平衡吸附量的 60%、 Cd^{2+} 吸附量约达到平衡吸附量的 65%), 在 24 h 时, $\text{p}(\text{H/V})$ -T 对 Cd^{2+} 的吸附基本达到平衡; 在 36 h 时, $\text{p}(\text{H/V})$ -T 对 Pb^{2+} 的吸附基本达到平衡.

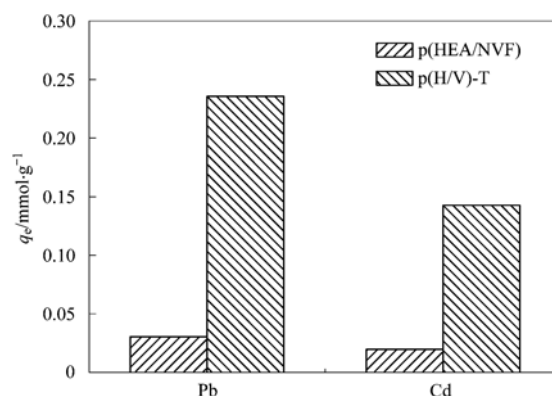


图 2 $\text{p}(\text{HEA/NVF})$ 和 $\text{p}(\text{H/V})$ -T 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附量比较

Fig. 2 Comparison of Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption capacities of $\text{p}(\text{HEA/NVF})$ and $\text{p}(\text{H/V})$ -T

对 2 种重金属离子的吸附动力学结果进行准一级动力学和准二级动力学方程拟合. 准一级动力学、准二级动力学方程表达式分别为^[13]:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (2)$$

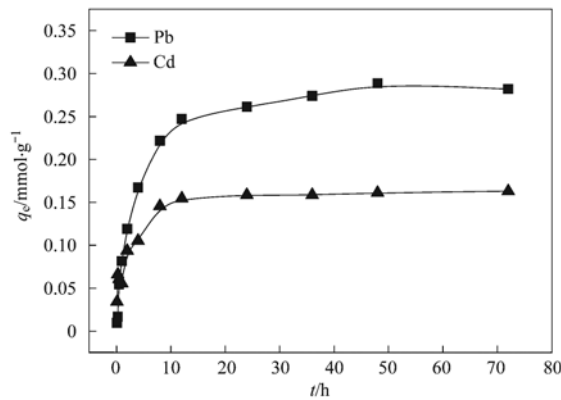


图3 p(H/V)-T对Pb²⁺、Cd²⁺(c₀=1 mmol·L⁻¹)的吸附动力学曲线

Fig. 3 Adsorption kinetics of Pb²⁺ and Cd²⁺ (c₀=1 mmol·L⁻¹) on p(H/V)-T

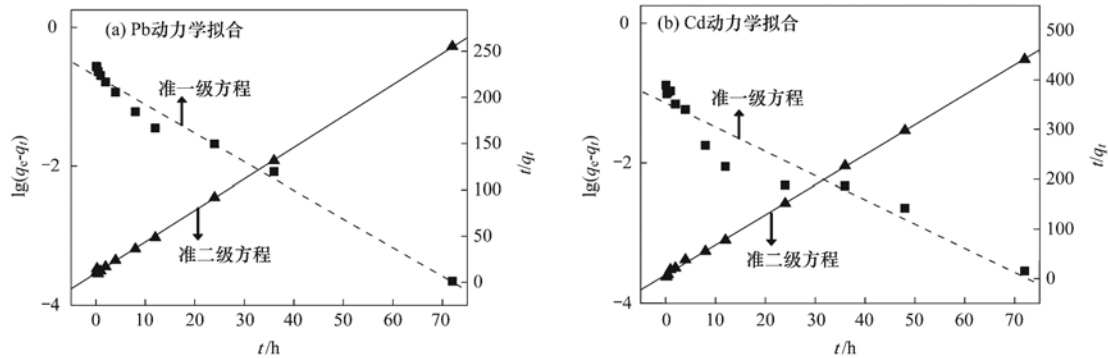


图4 p(H/V)-T对Pb²⁺、Cd²⁺的吸附动力学方程拟合结果

Fig. 4 Fitting curves of adsorption kinetics of Pb²⁺ and Cd²⁺ on p(H/V)-T

表1 p(H/V)-T水凝胶对Pb²⁺、Cd²⁺吸附动力学模型拟合结果

Table 1 Fitting results of adsorption kinetics of Pb²⁺ and Cd²⁺ on p(H/V)-T

金属离子	q _{e,测} /mmol·g ⁻¹	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		q _{e,理} /mmol·g ⁻¹	R ²	K ₁ /h ⁻¹	q _{e,理} /mmol·g ⁻¹	R ²	K ₂ /g·(mmol·h) ⁻¹
Pb ²⁺ (1 mmol·L ⁻¹)	0.282	0.199	0.980	0.094 4	0.294	0.999	1.195
Cd ²⁺ (1 mmol·L ⁻¹)	0.163	0.072 6	0.914	0.078 3	0.165	0.999	5.131

2.4 p(H/V)-T水凝胶对Pb²⁺、Cd²⁺的吸附等温线

p(H/V)-T对不同初始浓度(c₀)的Pb²⁺、Cd²⁺溶液的吸附等温线如图5所示. 从中可以看出, p(H/V)-T对Pb²⁺、Cd²⁺的吸附量随着金属初始浓度的增加而增加, 整体呈上升趋势; 其中, 随着平衡浓度的增加, p(H/V)-T对Pb²⁺的吸附量快速上升, 对Cd²⁺的吸附量增加缓慢. 对两条曲线的平衡浓度及吸附量进行Langmuir和Freundlich等温线拟合^[16],

Langmuir线性方程如下:

1/q_e = 1/(q_mk₁c_e) + 1/q_m (4)

t/q_t = 1/(K₂q_e²) + t/q_e (3)

式中, q_e、q_t分别为吸附平衡和t时的吸附量, mmol·g⁻¹; K₁为准一级吸附速率常数, h⁻¹; K₂为准二级吸附速率常数, g·(mmol·h)⁻¹; t为吸附时间, h. 拟合曲线及结果见图4和表1. 从中可知, p(H/V)-T对Pb²⁺、Cd²⁺准一级动力学模型的相关系数的平方均小于相应的准二级吸附动力学模型, 并且由准二级动力学模型得到平衡吸附量与实验值较为接近. 因此, 可推测p(H/V)-T对2种金属的吸附动力学过程为准二级动力学吸附, 吸附速率被化学吸附所控制^[14]. 通过速率常数K₂(Cd²⁺)>K₂(Pb²⁺)也可以看出, p(H/V)-T对金属离子的吸附速率满足Cd²⁺>Pb²⁺^[15].

Freundlich线性方程如下:

lgq_e = 1/nlgc_e + lgk_f (5)

式中, c_e、q_e分别是金属溶液的平衡浓度和吸附量的实验值; q_m、K₁为Langmuir方程常数, n、K_f为Freundlich方程常数, 上述系数均可由拟合结果算出. 拟合结果如图6和表2所示. 相关性系数的平方表明, p(H/V)-T对Pb²⁺和Cd²⁺的吸附均能较好地符合Freundlich和Langmuir等温吸附模型(R²>0.95). 其中, p(H/V)-T对Pb²⁺的吸附用Langmuir等温线拟合较好, 可能为单分子层化学吸附^[17]; Cd²⁺的吸附数据用Freundlich等温线拟合较好, 可能为多分子层吸

附,且 n 值大于 2,说明 Cd²⁺ 易被吸附^[18].

由表 2 中 Langmuir 等温线拟合结果可知, $p(H/V)$ -T 对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的最大吸附量分别为 10.0 mmol·g⁻¹和 0.275 mmol·g⁻¹. 表 3 中列出了一些已报道的相关吸附剂的吸附效果,与本研究中的改性水凝胶的吸附效果进行了对比. 从表 3 可知,本研究中的改性水凝胶 $p(H/V)$ -T 对 Pb²⁺ 的最大吸附容量为一些已报道的水凝胶及胺基改性吸附剂的 3 ~ 100 倍^[19~22]; $p(H/V)$ -T 对 Cd²⁺ 的最大吸附容量优于类似的合成水凝胶^[22],但弱于一些胺基改性的吸附剂^[23,24]. 上述结果表明改性水凝胶 $p(H/V)$ -T 在去除水中的 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 离子方面具有一定的应用前景.

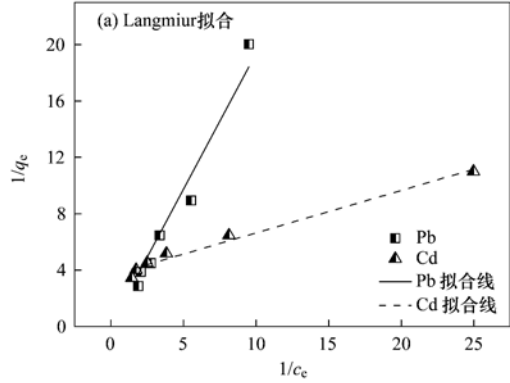


图 6 $p(H/V)$ -T 对 Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附等温线拟合图

Fig. 6 Fitting graph of adsorption isotherms of Pb²⁺ and Cd²⁺ on $p(H/V)$ -T

表 2 $p(H/V)$ -T 对 Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附等温式拟合结果

Table 2 Fitting results of adsorption isotherms of Pb²⁺ and Cd²⁺ on $p(H/V)$ -T

金属离子	Freundlich 等温式			Langmuir 等温式		
	R^2	n	K_f	R^2	$q_m/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	K_l
Pb ²⁺	0.971	0.899	0.652	0.983	10.0	0.0518
Cd ²⁺	0.986	2.62	0.322	0.976	0.275	12.1

表 3 $p(H/V)$ -T 水凝胶与其它吸附剂对 Pb²⁺、Cd²⁺ 吸附量比较

Table 3 Comparison of adsorption capacities of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by $p(H/V)$ -T and other adsorbents

吸附剂	最大吸附量 $q_m/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$		数据来源
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	
TETA 改性 $p(\text{HEA}/\text{NVP})$ 水凝胶	10.0	0.275	本研究
聚(异丙基性稀酰胺/苯并-18-冠-6-丙烯酰胺)水凝胶	0.690	—	[19]
壳聚糖接枝聚丙烯酸/海泡石	3.08	—	[20]
聚(丙烯酸酯/甲基丙烯酸钠)水凝胶	0.217	—	[21]
聚(乙烯基咪唑/丙烯酸/甲基丙烯酸羟乙酯)水凝胶	0.100	0.030	[22]
三乙烯四胺改性淀粉	0.830	0.740	[23]
胺基树脂	—	0.368	[24]

2.5 pH 值对 H/V-T 吸附效果的影响

考虑到金属离子的水解和沉淀作用,对相应金属离子选择不同的 pH 实验范围 (Pb²⁺: pH 1 ~ 5; Cd²⁺: pH 1 ~ 7). $p(H/V)$ -T 对不同 pH 值的 50 mL、

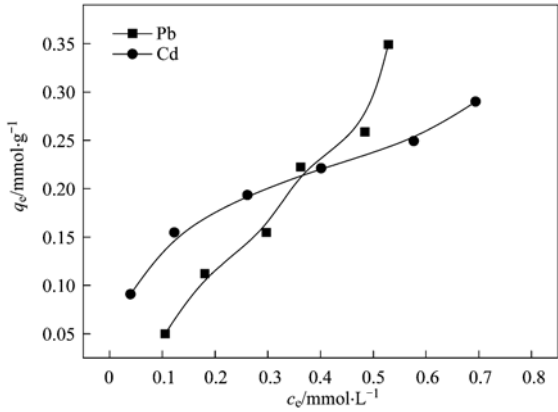
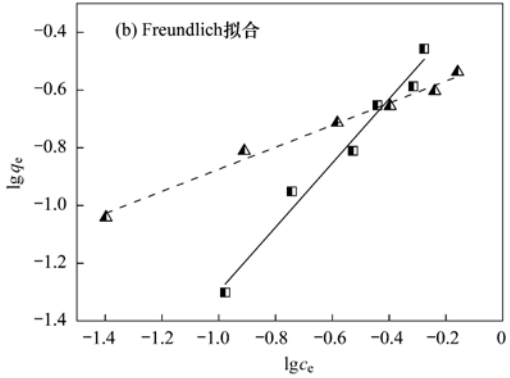


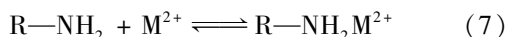
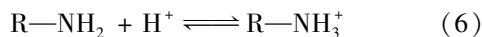
图 5 $p(H/V)$ -T 对 Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of Pb²⁺ and Cd²⁺ on $p(H/V)$ -T



1 mmol·L⁻¹ Pb²⁺、Cd²⁺ 溶液 (0.1 g 干凝胶, 振荡反应 24 h, 25℃) 的吸附结果如图 7 所示. 从中可知, 改性后水凝胶对 Pb²⁺、Cd²⁺ 的吸附量均随着 pH 值的增加有所增加. 这可能是因为, 当 pH 值越低时,

胺基上的质子化作用越明显, —NH_2 形成的 —NH_3^+ 越多, —NH_3^+ 与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 产生静电斥力, 从而降低了对金属离子的吸附能力; 随着 pH 值的增大, 胺基的质子化作用逐步减小, 较多的胺基与金属离子发生螯合作用, 从而吸附量逐渐增大^[25,26]; 而当胺基与金属离子的螯合作用达到饱和时, 随着 pH 值的增大, 吸附量趋于平缓(如 Cd^{2+})。具体反应式如下(Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 以 M^{2+} 表示):



综上所述, 在实际废水处理中, 可选择 pH = 5 作为改性水凝胶吸附重金属反应的最佳溶液 pH 值。

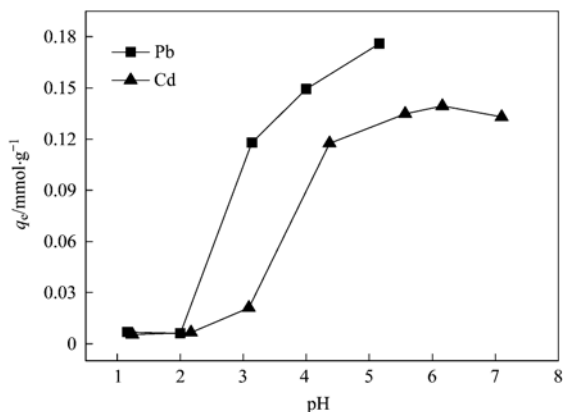


图7 不同溶液 pH 值对 p(H/V)-T 吸附量的影响

Fig. 7 Effects of different solution pH values on the adsorption capacities of p(H/V)-T

2.6 改性前后水凝胶的红外光谱分析

采用美国 Nicolet 公司 NEXUS 870 型傅立叶变换红外光谱仪, 分别对 p(HEA/NVF) 和 p(H/V)-T 水凝胶进行红外谱图分析, 结果见图 8。从 p(HEA/NVF) 水凝胶的红外谱图可以看出, 谱图中 3363.3 cm^{-1} 主要对应于水凝胶中 HEA 上的 —OH 振动峰以及 NVF 中 N—H 振动峰^[27,28], 是 HEA 的特征峰区; 2923.6 cm^{-1} 处对应于 p(HEA/NVF) 凝胶中 C—H 键的伸缩振动^[29]; 1727.9 cm^{-1} 处代表着 HEA 和 NVF 单体中的 —C=O 键伸缩振动峰; 1662.4 cm^{-1} 处和 1538.9 cm^{-1} 处分别代表的是 NVF 中 —NH—CO— 和 N—H 的伸缩振动峰^[30], 是 NVF 的特征峰区; 因此, 丙烯酸羟乙酯(HEA) 和乙烯基甲酰胺(NVF) 已成功聚合成一新型共聚水凝胶。对比 p(HEA/NVF) 谱图, 改性后水凝胶 p(H/V)-T 的红外谱图中 3344 cm^{-1} 处对应的键能明显减弱, 说明改性后凝胶中羟基减少^[23]; 1538.9 cm^{-1} 处的 N—H 峰移至 1577.5 cm^{-1} 处, 代表着

TETA 中 —NH_2 振动峰的存在^[30]; 1727.9 cm^{-1} 处 —C=O 键伸缩振动峰强度减小, 说明 p(H/V)-T 中的 —C=O 键含量降低, 其原因可能是 —C=O 键与改性剂 TETA 中的 —NH_2 发生了还原反应。因此对比谱图可知, TETA 基团已成功地被接入 p(HEA/NVF) 凝胶中。

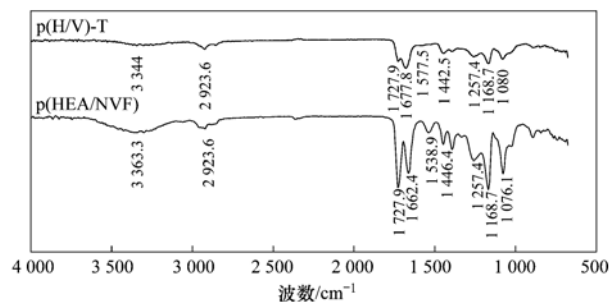


图8 p(HEA/NVF) 和 p(H/V)-T 的红外谱图

Fig. 8 FTIR spectra of p(HEA/NVF) and p(H/V)-T

2.7 电子能谱分析

为研究改性后水凝胶对重金属的吸附机制, 分别对 p(H/V)-T 及吸附重金属后的 p(H/V)-T-Pb、p(H/V)-T-Cd 进行电子能谱分析, 将得到的谱图使用 XPS Peak V4.1 进行了分峰处理, 并且用 $C = 284.6 \text{ eV}$ 对结合能进行了校正。宏观 XPS 结果及吸附前后凝胶中 N 元素的高分辨校正 XPS 结果分别如图 9、图 10 所示。

从宏观 XPS 谱图(图 9) 中可知, 除了检出 p(H/V)-T 中的 $\text{C}1s$ (285.2 eV)、 $\text{O}1s$ (532.2 eV)、 $\text{N}1s$ (399.7 eV) 的特征峰外, 在 p(H/V)-T-Pb 及 p(H/V)-T-Cd 中, 分别检测出 $\text{Pb}4f$ (137.6 eV) 的特征峰及 $\text{Cd}3d$ (411.8 eV) 的特征峰, 这说明 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 已成功吸附于 p(H/V)-T 的表面。在 $\text{N}1s$ 高分辨 XPS 图(图 10) 中, 除了 $\text{N}1s$ 峰 (399.3 eV 、 398.9 eV) 外, p(H/V)-T 吸附 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 后的 N-XPS 图中出现了新的峰形, 分别是 400.1 、 400.4 和 405.0 eV 。其中, 405.0 eV 处对应的是 Cd 原子的特征峰之一; 400.1 eV 和 400.4 eV 分别对应的是 $\text{—NH}_2\text{Pb}^{2+}$ 和 $\text{—NH}_2\text{Cd}^{2+}$ 中 N 的特征峰^[31], 其原因为 N 的外层电子的偏移, 使得 N 的电子云密度降低, 从而使 N 的电子结合能升高, 显示出高能态的峰形, 说明金属离子 (M^{2+}) 共用了 N 的一对电子, —NH_2 与 M^{2+} 之间结合作用为螯合作用^[31], 这也验证了公式(6) ~ (7)。

3 结论

(1) 采用低温辐射技术, 以丙烯酸羟乙酯和乙

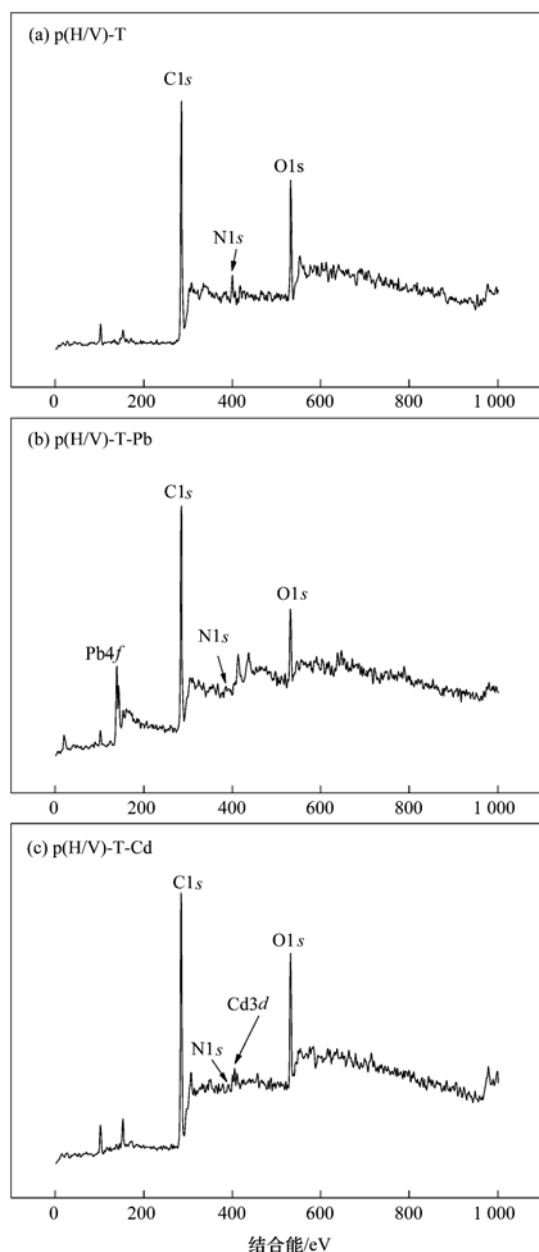


图9 吸附重金属前后的p(H/V)-T宏观XPS图

Fig. 9 Low-resolution XPS spectra of p(H/V)-T hydrogel before and after heavy metal adsorption

烯基甲酰胺为共聚单体、在低温条件下采用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线进行辐照,可合成一种新型共聚物水凝胶。

(2) SEM 分析表明, p(HEA/NVF) 水凝胶是一种具有一定比表面积的大孔材料。

(3) 对制得的共聚物水凝胶进行胺化改性后, 水凝胶对 Pb^{2+} 的吸附量增加了 700%, 对 Cd^{2+} 的吸附量增加了 600%; 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附满足准二级动力学方程, 吸附等温线均能较好地符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型 ($R^2 > 0.95$); 且随着 pH 的升高, 改性后水凝胶对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的

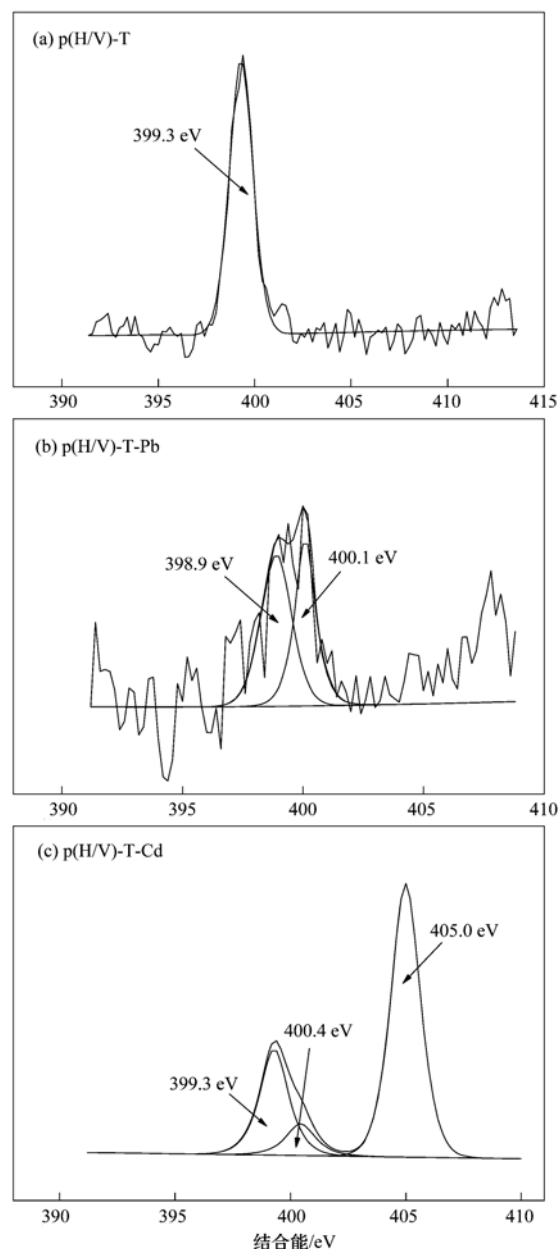


图10 吸附重金属前后的p(H/V)-T中N1s的XPS谱图

Fig. 10 XPS spectra of N1s in p(H/V)-T hydrogel before and after heavy metal adsorption

吸附量逐渐增加, 在 $\text{pH} = 5$ 时达到最大值; pH 逐渐增大 ($\text{pH} > 5$) 时, 吸附量趋于平缓 (Cd^{2+})。

(4) 经红外谱图分析, HEA 和 NVF 已成功聚合为一新型共聚物水凝胶, 且多胺基团已被成功地接于共聚物水凝胶表面。

(5) XPS 分析证实, 改性后水凝胶 p(H/V)-T 对重金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附机制为两者之间的螯合作用。

参考文献:

- [1] 陈玉伟, 王建龙. 辐射诱导合成水凝胶及其处理重金属废水的研究进展[J]. 化学进展, 2009, 21(10): 2250-2256.

- [2] Alvarez-Lorenzo C, Concheiro A. Reversible adsorption by a pH- and temperature-sensitive acrylic hydrogel [J]. *Journal of Controlled Release*, 2002, **80**(1-3): 247-257.
- [3] El-Hamshary H, El-Sigeny S, Abou Taleb M F, *et al.* Removal of phenolic compounds using (2-hydroxyethyl methacrylate/acrylamidopyridine) hydrogel prepared by gamma radiation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, **57**(2): 329-337.
- [4] Pan G F, Kurumada K I, Yamada Y. Application of hydrogel for the removal of pollutant phenol in water [J]. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 2008, **39**(4): 361-366.
- [5] Zheng Y, Wang A Q. Evaluation of ammonium removal using a chitosan-g-poly (acrylic acid)/rectorite hydrogel composite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **171**(1-3): 671-677.
- [6] Kofinas P, Kioussis D R. Reactive phosphorus removal from aquaculture and poultry productions systems using polymeric hydrogels [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(2): 423-427.
- [7] Kaşgöz H, Özgütüm S, Orbay M. Modified polyacrylamide hydrogels and their application in removal of heavy metal ions [J]. *Polymer*, 2003, **44**(6): 1785-1793.
- [8] Pekel N, Güven O. Separation of heavy metal ions by complexation on poly (*N*-vinyl imidazole) hydrogels [J]. *Polymer Bulletin*, 2004, **51**(4): 307-314.
- [9] Cavus S, Gurdag G. Noncompetitive removal of heavy metal ions from aqueous solutions by poly [2-(acrylamido)-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-itaconic acid] hydrogel [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**(5): 2652-2658.
- [10] 李如忠, 周爱佳, 童芳, 等. 合肥市城区地表灰尘重金属分布特征及环境健康风险评价 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(9): 2661-2668.
- [11] 赵青春. 聚合物水凝胶研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, **21**(2): 28-32.
- [12] 刘建, 闫英桃, 候兴汉. 二乙烯三胺接枝螯合絮凝剂的制备及其除汞性能 [J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(12): 2591-2596.
- [13] Hena S. Removal of chromium hexavalent ion from aqueous solutions using biopolymer chitosan coated with poly 3-methyl thiophene polymer [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **181**(1-3): 474-479.
- [14] 冯宁川, 郭学益, 梁莎, 等. 皂化改性橘子皮生物吸附剂对重金属离子的吸附 [J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(5): 1566-1574.
- [15] 莫瑜, 潘蓉, 黄海伟, 等. 毛木耳和白木耳子实体对 Cd(II)、Cu(II)、Pb(II) 和 Zn(II) 的吸附特性研究 [J]. *环境科学*, 2010, **37**(1): 1467-1472.
- [16] Liu Y, Gao J, Li C X, *et al.* Synthesis and adsorption performance of surface-grafted Co(II)-imprinted polymer for selective removal of cobalt [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2010, **28**(4): 548-554.
- [17] 张娟, 邓慧萍, 戴谷智, 等. 新型磁性聚谷氨酸吸附剂对水中 Pb²⁺ 的吸附去除 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(11): 3348-3356.
- [18] 曾君丽, 邵友元, 易筱筠, 等. D301 弱碱性阴离子交换树脂吸附 Cr(VI) 的研究 [J]. *环境科学与技术*, 2012, **35**(8): 10-15.
- [19] Ju X J, Zhang S B, Zhou M Y, *et al.* Novel heavy-metal adsorption material: ion-recognition P (NIPAM-co-BCAm) hydrogels for removal of lead(II) ions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1-3): 114-118.
- [20] 郑易安, 谢云涛, 王爱勤. 壳聚糖-g-聚丙烯酸/海泡石复合物对 Pb²⁺ 的去除性能研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(9): 2575-2579.
- [21] Krušić M K, Milosavljević N, Debeljković A, *et al.* Removal of Pb²⁺ ions from water by poly (acrylamide-co-sodium methacrylate) hydrogels [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2012, **223**(7): 4355-4368.
- [22] Firlak M, Çubuk S, Yetimoğlu E K, *et al.* Uptake of Pb²⁺ using *N*-vinyl imidazole based uniform porous hydrogels [J]. *Separation Science and Technology*, 2011, **46**(12): 1984-1993.
- [23] 陈琳, 季靓, 相波, 等. 改性淀粉的合成及其对重金属离子的捕集效果 [J]. *化工环保*, 2007, **27**(6): 563-566.
- [24] 张青梅, 郑寿荣, 王家宏, 等. 胺基树脂的合成及对水中重金属离子的吸附特征 [J]. *环境工程学报*, 2010, **4**(12): 2657-2661.
- [25] 汤红仙, 金加洪, 陈强, 等. 多胺型螯合树脂的制备及吸附性能研究 [J]. *材料导报*, 2009, **23**(8): 88-90.
- [26] Liu Y H, Cao X H, Hua R, *et al.* Selective adsorption of uranyl ion on ion-imprinted chitosan/PVA cross-linked hydrogel [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, **104**(2): 150-155.
- [27] Li B Y, Su F B, Luo H K, *et al.* Hypercrosslinked microporous polymer networks for effective removal of toxic metal ions from water [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, **138**(1-3): 207-214.
- [28] 关晓辉, 秦玉春, 王立文, 等. 纳米 Fe₃O₄ 负载的浮游球衣菌去除重金属离子的工艺研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(2): 436-440.
- [29] Abou El-Reash Y G, Otto M, Kenawy I M, *et al.* Adsorption of Cr(VI) and As(V) ions by modified magnetic chitosan chelating resin [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, **49**(4): 513-522.
- [30] Yang G W, Han H Y, Du C Y, *et al.* Facile synthesis of melamine-based porous polymer networks and their application for removal of aqueous mercury ions [J]. *Polymer*, 2010, **51**(26): 6193-6202.
- [31] Liu C K, Bai R, Hong L. Diethylenetriamine-grafted poly (glycidyl methacrylate) adsorbent for effective copper ion adsorption [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **303**(1): 99-108.

CONTENTS

Concentrations and Ozone Formation Potentials of BTEX During 2008-2010 in Urban Beijing, China	CAO Han-yu, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2065)
Aging and Mixing State of Particulate Matter During Aerosol Pollution Episode in Autumn Shanghai Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	MU Ying-ying, LOU Sheng-rong, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (2071)
Chemical Characteristics and Source Assessment of Rainwater at Shenyang	ZHANG Lin-jing, ZHANG Xiu-ying, JIANG Hong, <i>et al.</i> (2081)
Variation of Atmospheric Pollutants in Qinhuangdao City	LIU Lu-ning, SHEN Yu-xuan, XIN Jin-yuan, <i>et al.</i> (2089)
NH ₃ , N ₂ O, CH ₄ and CO ₂ Emissions from Growing Process of Caged Broilers	ZHOU Zhong-kai, ZHU Zhi-ping, DONG Hong-min, <i>et al.</i> (2098)
Synergetic Effects of Silicon Carbide and Molecular Sieve Loaded Catalyst on Microwave Assisted Catalytic Oxidation of Toluene	WANG Xiao-hui, BO Long-li, LIU Hai-nan, <i>et al.</i> (2107)
Removal of Mixed Waste Gases by the Biotrickling Filter	ZHANG Ding-feng, FANG Jun-yi, YE Jie-xu, <i>et al.</i> (2116)
Decomposition of Carbon Disulfide by Pulse Corona Under Oxidizing and Reducing Atmosphere	JIN Sheng, HUANG Li-wei, LI Guo-ping (2121)
Effects of Simulated Elevation of Atmospheric CO ₂ Concentration on the Physiological Features of Spring Phytoplankton in Taihu Lake	ZHAO Xu-hui, TANG Long-sheng, SHI Xiao-li, <i>et al.</i> (2126)
A New Method for Estimation of the Lake Quality Reference Condition	HUA Zu-lin, WANG Liang (2134)
Parameter Sensitivity Analysis of Runoff Simulation and Model Adaptability Research Based on HSPF	LI Yan, LI Zhao-fu, XI Qing (2139)
Study on Water Quality Monitoring Scheme Based on Non-Point Source Pollution	WU Xi-jun, LI Huai-en, LI Jia-ke, <i>et al.</i> (2146)
Characteristics of Nutrient Loss by Runoff in Sloping Arable Land of Yellow-brown Under Different Rainfall Intensities	CHEN Ling, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (2151)
Distribution of Dissolved Inorganic Nutrients and Dissolved Oxygen in the High Frequency Area of Harmful Algal Blooms in the East China Sea in Spring	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, CHEN Peng, <i>et al.</i> (2159)
Temporal-Spatial Distribution of Algal Cells During Drought Period in Daning River of Three Gorges	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, WANG Kun, <i>et al.</i> (2166)
Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen Components in the Lake Sediment to Algae	FENG Wei-ying, ZHANG Sheng, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2176)
Influence of Decomposition of <i>Cladophora</i> sp. on Phosphorus Concentrations and Forms in the Overlying Water	HOU Jin-zhi, WEI Quan, GAO Li, <i>et al.</i> (2184)
Phosphorus Exchange Between Suspended Solids Sediments Overlying Water Under Repeated Disturbance	LI Da-peng, WANG Jing, HUANG Yong (2191)
Distribution Characteristics of PBDEs in Surface Sediment from the Three Gorges Reservoir of Yangtze River	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2198)
Study on UV and H ₂ O ₂ Combined Inactivation of <i>E. coli</i> in Drinking Water	ZHANG Yi-qing, ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji (2205)
Kinetics and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate Degradation in Aqueous Solution by Ozonation	YU Li, ZHANG Pei-long, HOU Jia-cai, <i>et al.</i> (2210)
Effects of Nitrate Ion on Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	MAO Wen, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2218)
Chlorination of Ethynyl Estradiol: A Kinetic and Mechanistic Study	WANG Bin-nan, LIU Guo-qiang, KONG De-yang, <i>et al.</i> (2225)
Metal Ions Restrained the Elimination of 4- <i>tert</i> -Octylphenol by δ -MnO ₂	LI Fei-li, MOU Hua-qian (2232)
Removal of Bisphenol A in Aqueous Solutions by Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers	LIU Jian-ming, LI Hong-hong, XIONG Zhen-hu (2240)
Research on Removal of Tetrabromobisphenol A from Synthetic Wastewater by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Organobentonite	YAN Meng-yue, PANG Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (2249)
Measurement of Dissolved Organic Nitrogen with Nanofiltration Pretreatment and Its Distribution Characteristics in Landscape Water	YU Hong-lei, HUO Shou-liang, YANG Zhou-sheng, <i>et al.</i> (2256)
Preparation of a Novel Modified Hydrogel and Study of Its Adsorption Performance	WU Ning-mei, LI Zheng-kui (2263)
Photocatalytic Reductive Degradation of Direct Red 4BE by Phosphotungstic Acid	WEI Hong, LI Ke-bin, LI Juan, <i>et al.</i> (2271)
Wastewater Treatment Using a Microbubble Aerated Biofilm Reactor	ZHANG Lei, LIU Ping, MA Jin, <i>et al.</i> (2277)
Research on Fenton Treatment of the Biochemical Processes Effluent of Bamboo Industry Wastewater	GUO Qing-wen, ZHANG Min, WANG Wei, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Fe ²⁺ on Fermentation Hydrogen Production in an UASB	LI Yong-feng, WANG Yi-xuan, CHENG Guo-ling, <i>et al.</i> (2290)
Influence of Substrate Concentration on PHA Production Using Fermented Sugar Cane as Substrate	CHEN Zhi-qiang, DENG Yi, HUANG Long, <i>et al.</i> (2295)
Study on Rapid Start-up of a Nitrifying Process Using Aerobic Granular Sludge as Seed Sludge	LIU Wen-ru, SHEN Yao-liang, DING Ling-ling, <i>et al.</i> (2302)
Influencing Factors of High-Concentration Lead Removal Using the Phosphorus-Accumulating Sludge	YANG Min, LU Long, FENG Yong, <i>et al.</i> (2309)
Preliminary Study on Characteristics of Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Granular Sludge Systems	LI Zhi-hua, FAN Chang-qing, WANG Xiao-chang (2314)
Ecological Risk Assessment of Bisphenol A in Chinese Freshwaters	WANG Hao, FENG Cheng-lian, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (2319)
Species Sensitivity Evaluation of <i>Pseudorasbora parva</i>	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (2329)
Comparison of Aquatic Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) for Pentachlorophenol Derived from Different Assessment Approaches	LEI Bing-li, WEN Yu, WANG Yi-pei, <i>et al.</i> (2335)
Study on Hair Hg and Pb Content Distribution of Traffic Polices, Guilin	QIAN Jian-ping, ZHANG Li, LI Cheng-chao, <i>et al.</i> (2344)
Changes in Phototoxic Index of <i>Daphnia carinata</i> Under Electric Field of Direct Current in Response to Cr ⁶⁺ and Hg ²⁺	WANG Fei-xiang, YUAN Ling, HUANG Jian-guo (2350)
Effect of UV-B Radiation on the Chemical Composition and Subsequent Decomposition of <i>Cyclobalanopsis glauca</i> Leaf Litter	SONG Xin-zhang, BU Tao, ZHANG Shui-kui, <i>et al.</i> (2355)
Leaf Micro-morphology and Features in Adsorbing Air Suspended Particulate Matter and Accumulating Heavy Metals in Seven Tress Species	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, <i>et al.</i> (2361)
Effect of Dissolved Oxygen on Microbial Community in Simultaneous Removal of Carbon, Nitrogen and Sulfur Process	YU Hao, CHEN Chuan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (2368)
Microbial Activity and Community Structure Analysis Under the Different Land Use Patterns in Farmland Soils: Based on the Methods PLFA and MicroResp TM	CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (2375)
Effects of Drying-rewetting Alternation on Nitrogen Dynamics in a Typical Coastal Wetland: A Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (2383)
Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, NING Zeng-ping, <i>et al.</i> (2390)
Total Contents of Heavy Metals and Their Chemical Fractionation in Agricultural Soils at Different Locations of Beijing City	CHEN Zhi-fan, ZHAO Ye, GUO Ting-zhong, <i>et al.</i> (2399)
Influence of Season Change on the Level of Heavy Metals in Outdoor Settled Dusts in Different Functional Areas of Guiyang City	LI Xiao-yan (2407)
Characteristics of Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls Contamination in Soils of Gudao Region in Dongying	WANG Deng-ge, CUI Zhao-jie, FU Xiao-wen, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Organic Matter Leaching in Forest Soil	DUAN Lei, MA Xiao-xiao, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2422)
<i>Ex-situ</i> Remediation of PAHs Contaminated Site by Successive Methyl- β -Cyclodextrin Enhanced Soil Washing	SUN Ming-ming, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2428)
Effects of <i>Bacillus mucilaginosus</i> on the Cd Content of Rhizosphere Soil and Enzymes in Soil of <i>Brassica juncea</i>	YANG Rong, LI Bo-wen, LIU Wei (2436)
Concentrations of Antibiotics in Vegetables from Manure-mended Farm	WU Xiao-lian, XIANG Lei, MO Ce-hui, <i>et al.</i> (2442)
Characteristics of Organic Nitrogen Mineralization in Organic Waste Compost-Amended Soil	ZHANG Xu, XI Bei-dou, ZHAO Yue, <i>et al.</i> (2448)
Characteristics and Influence Factors of the Energy Consumption and Pollutant Discharge of Municipal Solid Waste Transfer Stations in Beijing	WANG Zhao, LI Zhen-shan, FENG Ya-bin, <i>et al.</i> (2456)
Influence of Ammonia on Leaching Behaviors of Incineration Fly Ash and Its Geochemical Modeling	GUAN Zhen-zhen, CHEN De-zhen, Thomas Astrup (2464)
Pretreatment Technology for Fly Ash from MSWI and the Corresponding Study of Chloride Behavior	ZHU Fen-fen, Takaoka Masaki, Oshita Kazuyuki, <i>et al.</i> (2473)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Mesoporous Activated Carbon with Acidic Groups	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (2479)
Preliminary Assessment of the Potential of Biochar Technology in Mitigating the Greenhouse Effect in China	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (2486)
Research of Potassium Flow and Circulation Based on Substance Flow Analysis	BAI Hua, ZENG Si-yu, DONG Xin, <i>et al.</i> (2493)

《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)

2013年6月15日 34卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 6 Jun. 15, 2013

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行