

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第2期

Vol.36 No.2

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

霾与非霾期间汞在不同粒径颗粒物上的分布特征 朱琮宇,程金平,魏雨晴,薄丹丹,陈筱佳,江璇,王文华(373)

大气传输路径对上甸子本底站气溶胶光学特性的影响 蒲维维,石雪峰,马志强,赵秀娟,张小玲,徐晓峰(379)

近3年太原市夏季降水的化学特征研究 郭晓方,崔阳,王开扬,何秋生,王新明(388)

太原市PM_{2.5}中有机碳和元素碳的污染特征 刘珊,彭林,温彦平,白慧玲,刘凤娴,史美鲜,李丽娟(396)

青海省西宁市和天峻县大气颗粒物中有机氯农药和类二噁英多氯联苯的水平与分布 李秋旭,何畅,马召辉,马丽花,扎西卓玛,王英,金军(402)

北京10个常绿树种颗粒物吸附能力研究 王兵,张维康,牛香,王晓燕(408)

人工湿地空气微生物群落碳源代谢特征 宋志文,王琳,徐爱玲,吴等等,夏岩(415)

春季融雪补给后巩乃斯河水物理化学性质空间分布特征研究 刘翔,郭玲鹏,张飞云,马杰,牟书勇,赵鑫,李兰海(421)

青藏高原湖泊小流域水体离子组成特征及来源分析 李鹤,李军,刘小龙,杨曦,张伟,王洁,牛颖权(430)

亚热带深水水库——龙滩水库季节性分层与富营养化特征分析 张奎,李秋华,黄国佳,欧腾,李翎,吴迪,周黔兰,高廷进(438)

长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性 金晓丹,吴昊,陈志明,宋红军,何义亮(448)

黄河口溶解无机碳时空分布特征及影响因素研究 郭兴森,吕迎春,孙志高,王传远,赵全升(457)

苕溪干流悬浮物和沉积物的磷形态分布及成因分析 陈海龙,袁旭音,王欢,李正阳,许海燕(464)

滇池表层沉积物氮污染特征及其潜在矿化能力 孟亚媛,王圣瑞,焦立新,刘文斌,肖焱波,祖维美,徐天敏,丁帅,周童(471)

城郊排水沟渠溶质传输的暂态存储影响及参数灵敏性 李如忠,钱靖,董玉红,唐文坤,杨继伟(481)

艾比湖表层沉积物重金属的来源、污染和潜在生态风险研究 张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清(490)

工矿业绿洲城郊排污渠沉积物重金属的形态分布规律及风险评价 臧飞,王胜利,南忠仁,王兆炜,任业萌,王德鹏,廖琴,周婷(497)

山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价 戴彬,吕建树,战金成,张祖陆,刘洋,周汝佳(507)

UV协同ClO₂去除三氯生及其降解产物的研究 李玉瑛,何文龙,李青松,金伟伟,陈国元,李国新(516)

氯化铁絮凝-直接过滤工艺对地下水中As(V)的去除机制研究 康英,段晋明,景传勇(523)

负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中Cr(VI)的研究 曾淦宁,武晓,郑林,伍希,屠美玲,王铁杆,艾宁(530)

磁性石墨烯吸附水中Cr(VI)研究 刘伟,杨琦,李博,陈海,聂兰玉(537)

TiO₂@酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL的研究 王菲,张凯强,白波,王洪伦,索有瑞(545)

MnO₂/CFP复合电极的制备及电吸附Pb²⁺特性的研究 刘方园,胡承志,李永峰,梁乾伟(552)

吸附相反应技术制备微弱光响应的多组分掺杂TiO₂催化剂 王挺,祝轶琛,孙志轩,吴礼光(559)

掺铁TiO₂纳米管阵列模拟太阳光光电催化降解双酚A的研究 项国梁,喻泽斌,陈颖,徐天佐,彭振波,刘钰鑫(568)

天然矿物负载Fe/Co催化H₂O₂氧化降解阳离子红3R 马楠,刘华波,谢鑫源(576)

臭氧微气泡处理酸性大红3R废水特性研究 张静,杜亚威,刘晓静,周玉文,刘春,杨景亮,张磊(584)

碳源类型、温度及电子受体对生物除磷的影响 韩芸,许松,董涛,王斌帆,王显耀,彭党聪(590)

低温低溶解氧EBPR系统的启动、稳定运行及工艺失效问题研究 马娟,李璐,俞小军,魏雪芬,刘娟丽(597)

O池溶解氧水平对石化废水A/O工艺污染物去除效果和污泥微生物群落的影响 丁鹏元,初里冰,张楠,王星,王建龙(604)

改善污泥脱水性能的丝状真菌的分离及其促进污泥脱水的机制初探 周雨璐,付豪逸,范先锋,王振宇,郑冠宇(612)

热碱处理对污水处理厂污泥特性的影响研究 杨世东,陈霞,刘操,肖本益(619)

不同退化程度羊草草原碳收支对模拟氮沉降变化的响应 齐玉春,彭琴,董云社,肖胜生,贾军强,郭树芳,贺云龙,闫钟清,王丽芹(625)

地表臭氧浓度升高对旱作农田N₂O排放的影响 吴杨周,胡正华,李岑子,陈书涛,谢燕,肖启涛(636)

亚热带次生林不同土壤呼吸组分的多年观测研究 刘义凡,陈书涛,胡正华,沈小帅,张旭(644)

川中丘陵县域土壤氮素空间分布特征及其影响因素 罗由林,李启权,王昌全,李冰,张新,冯文颖,翁倩,吴冕(652)

黄土丘陵区土地利用变化对深层土壤活性碳组分的影响 张帅,许明祥,张亚锋,王超华,陈盖(661)

汶川地震灾区不同气候区土壤微生物群落碳源代谢多样性 张广帅,林勇明,马瑞丰,邓浩俊,杜锟,吴承祯,洪伟(669)

土壤电动修复的电极空间构型优化研究 刘芳,付融冰,徐珍(678)

有机氯农药污染场地挖掘过程中污染物的分布及健康风险 张石磊,薛南冬,杨兵,李发生,陈宣宇,刘博,孟磊(686)

水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律 杨文骏,王英杰,周航,易开心,曾敏,彭佩钦,廖柏寒(694)

植物根系体外溶液的提取方法研究:以多环芳烃为例 朱满党,都江雪,乐乐,李金凤,杨青青,陆守昆,占新华(700)

垂序商陆叶细胞壁结合锰机制研究 徐向华,刘翠英,李平,郎漫,赵小艳,杨建军,官敏(706)

1株筛自柴油污染土壤的铜绿假单胞菌对萘的降解特性研究 刘文超,吴彬彬,李晓森,卢滇楠,刘永民(712)

CdSe/ZnS量子点对斑马鱼胚胎发育的毒性效应 陈慕飞,黄承志,蒲德永,郑朝依,袁开米,金星星,张耀光,金丽(719)

锯齿新米虾对Cu²⁺和毒死蜱毒性的生理响应 李典宝,张玮,王丽卿,张瑞雷,季高华(727)

同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物 田立勋,戴之希,王国栋,翁焕新(736)

热水环境中Na⁺活化斜发沸石吸附钙离子除硬过程研究 张硕,王栋,陈远超,张兴文,陈贵军(744)

区域经济-污染-环境三维评价模型的构建与应用 樊新刚,米文宝,马振宁(751)

《环境科学》征订启事(401) 《环境科学》征稿简则(437) 信息(489,522,726,735)

同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物

田立勋,戴之希,王国栋,翁焕新*

(浙江大学地球科学系,环境与生物地球化学研究所,杭州 310027)

摘要: 本研究建立了一种针对环境水样中苯胺类化合物检测的新方法——同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法(SD-USAEME-GC-FID)。通过氯甲酸丁酯(作为衍生剂/萃取相)的用量、超声时间、样品溶液 pH 值、离子强度和离心条件等因素对衍生/萃取效果影响的实验研究,确定了最优条件的关键性控制参数。结果表明,在选定条件下分析测定环境水样中 5 种苯胺类化合物,在 6~60 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内线性良好,相关系数 R^2 为 0.999 7~0.999 9,检测限 LOD(3 倍信噪比)为 1.1~4.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,相对标准偏差 RSD($n=6$)为 2.4%~5.7%,富集系数 EF 为 317~846,测定 7 种实际环境水样的相对回收率 RR 为 86.8%~105.5%。本方法具有操作简便、灵敏度高、经济环保的特点,可以作为检测环境水样中苯胺类化合物的一种首选方法。

关键词: 环境水样; 苯胺类化合物; 检测; 同步衍生超声乳化微萃取; GC-FID

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0736-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.02.048

Determination of Anilines in Environmental Water Samples by Simultaneous Derivatization and Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction Combined with Gas Chromatography-Flame Ionization Detectors

TIAN Li-xun, DAI Zhi-xi, WANG Guo-dong, WENG Huan-xin*

(Institute of Environment & Biogeochemistry, Department of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: This research demonstrated a new method, simultaneous derivatization and ultrasound assisted emulsification microextraction combined with gas chromatography-flame ionization detector (SD-USAEME-GC-FID), for the determination of anilines in environmental water samples. In this study, several factors, such as the volume of butylchloroformate (as derivatization agent/extraction solvent), ultrasonication time, solution pH, salt addition, and centrifuging time and speed, were optimized in order to obtain good method performance. As a result, under the optimal conditions, the method showed good linearity in the concentration range of 6-60 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ with correlation coefficients (R^2) ranging from 0.999 7 to 0.999 9 for the five target anilines. The limit of detection (LOD), based on signal to noise ratio of 3, ranged from 1.1-4.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The relative standard deviations (RSD) varied from 2.4% to 5.7% ($n=6$) and the enrichment factors (EF) ranged from 317 to 846. The proposed method was also successfully applied to analyze seven environmental water samples, with the relative recoveries (RR) ranging from 86.8% to 105.5%. In a conclusion, this method was convenient, highly sensitive, inexpensive and environment-friendly, and therefore, the present method can be used as a preferred method for the determination of anilines in environmental water samples.

Key words: environmental water samples; anilines; determination; simultaneous derivatization and ultrasound assisted emulsification microextraction; GC-FID

在染料、香料、合成树脂、农药和药品的生产过程中,苯胺类化合物作为合成中间体而被广泛地使用^[1],它们很容易随工业废弃物被排放到河流、湖泊和土壤中^[2],成为对生态环境造成极大危害的有机污染物,部分芳香胺对人类具有高毒性,已经被确定为致癌物质^[3-5]。苯胺类化合物比前体物质更具极性,因而水溶性更强,这导致了它们在水环境中的迁移能力大大增强,其小剂量的存在就可能对藻类、鱼类等水生生物造成严重危害^[3]。为了能够有效地控制与治理苯胺类化合物对水体环境的污染,建立一种快速高效地检测环境水样中苯胺化合

物的方法是十分必要的。

环境水体样中的苯胺类污染物含量通常处于痕量水平,为了使分析得到更加准确的结果,样品必须经过预处理^[2,6]。在苯胺类化合物样品的传统预处理方法中,固相萃取法(SPE)^[3,7-9]的成本较高,步骤繁琐,其改进后的固相微萃取法(SPME)^[10,11]和

收稿日期: 2014-07-12; 修订日期: 2014-09-03

基金项目: 国家海洋局海洋公益项目(201205015); 国家科技支撑计划项目(2012BAC15B00)

作者简介: 田立勋(1987~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境地球化学, E-mail: lixuntian@outlook.com

* 通讯联系人, E-mail: gswenghx@zju.edu.cn

顶空固相微萃取法(HS-SPME)^[12],虽操作更为简便,但因其所用石英纤维质地较脆且使用寿命有限,故此方法价格较昂贵;液相萃取法(LLE),基于分析物在液体样品与不溶于水的萃取剂之间的传递,是一种广泛使用的样品前处理方法,但存在操作繁琐、萃取时间长和有机溶剂用量大的缺点^[2,13],其改进的液相微萃取法(LPME)^[14]实现了一步萃取,仅需要微量体积的有机溶剂来萃取液体样品中的分析物化合物,且富集系数高,近来,针对此方法,已经发展出了悬浮液滴微萃取法(SDME)^[15],中空纤维膜微萃取法(HF-LPME)^[16,17]和顶空液相微萃取法(HS-LPME)^[18]等新方法.但在SDME法的实际操作过程中,悬浮液滴的稳定性难以保证,而HF-LPME法也存在预处理时间长的问题^[6].针对这些问题,Rezaee等^[19]提出了一种新的液相微萃取技术——分散液相微萃取法(DLLME),这种方法因操作简便快速且富集系数高,而被广泛关注^[6],然而,在DLLME法的操作过程中,仍需使用相当数量的有机溶剂,这对操作者来说,具有一定的危害性.随后,针对有机溶剂的使用问题,Regueiro等^[20]提出了一种与超声波辐射相结合的新型DLLME法,称为超声辅助乳化微萃取法(USAEME)^[21],由于这种预处理方法不使用分散剂,因而更加绿色环保.

苯胺类化合物属于极性化合物,在气相色谱分析过程中,会引起拖尾和不可逆吸附,为了获得更好的色谱效果,通常需要进行衍生化,此外,衍生化还可以帮助前处理方法获得更宽的分析范围^[21].衍生化可以分为柱前、柱中和柱后衍生化,其中比较受欢迎的柱前衍生化,又可进一步分为萃取前衍生化、萃取后衍生化和同步衍生化.在同步衍生化过程中,萃取和衍生化同步进行,因而更加简单、方便和节省时间^[22-25].Farajzadeh等^[21]使用氯甲酸丁酯(Butylchloroformate)作为衍生剂/萃取相,引入了一种基于同步衍生化和DLLME技术的苯胺液体样品分析新技术.

国内已有人单独应用同步衍生分散液相微萃取或超声辅助乳化液液微萃取的前处理技术研究环境水样中的有机化合物,如四溴双酚A^[26]和加替沙星或氟罗沙星^[27],但尚未发现将二者结合起来分析环境水样中苯胺类化合物的研究工作.为了使环境水样中苯胺类化合物的分析更加快速高效和绿色环保,本研究将同步衍生化和USAEME法二者的技术优点结合起来,通过对衍生/萃取效率影响因素的实验研究和技术优化,建立了一种新型液相萃取剂技

术,即同步衍生超声乳化微萃取法(simultaneous derivatization and ultrasound assisted emulsification microextraction, SD-USAEME),并将其与气相色谱氢火焰离子化检测器(GC-FID)相结合,对实际环境水样中的苯胺类化合物进行了检测.结果表明,这种方法对环境水样中苯胺类化合物的检测,具有操作简便、灵敏度高、绿色环保的特点.

1 材料与方法

1.1 化学药品和试剂

苯胺(Aniline, 99.5%)、2,6-二甲基苯胺(2,6-Dimethylaniline, 99.0%)、对甲苯胺(*p*-Touidine, 99.0%)、邻甲氧基苯胺(*o*-Anisidine, 99.0%)和4-氯-2-甲基苯胺(4-Chloro-2-methylaniline, 98.0%).盐酸、氢氧化钠、氯化钠和氯甲酸丁酯(作为衍生剂/萃取相)均为分析纯.含量为3 000 mg·L⁻¹的甲醇中苯胺储备液,在4℃条件下储存,储备液加去离子水适当稀释得到标准溶液.

1.2 样品采集与保存

本实验涉及到的环境水样共有7种,分别为:污泥干化冷凝液(S1),由本实验室内进行的印染污泥干化实验产生,干化温度为150℃;城市垃圾渗滤液(S2),采自杭州天子岭垃圾填埋场;城市污水(S3),采自杭州七格污水处理厂;长江口水(S4),采自长江口;钱塘江水(S5),采自杭州钱塘江;西湖水(S6),采自杭州西湖;自来水(S7),采自本实验室.样品S1和S7,先收集于250 mL棕色细口玻璃瓶中,后经0.45 μm微孔滤膜过滤,装入100 mL带密封内塞的棕色螺口玻璃瓶,于4℃条件下保存直至分析;样品S2~S6,先使用0.5 L有机玻璃水样采集器采集,后经0.45 μm微孔滤膜过滤,装入100 mL带密封内塞的棕色螺口玻璃瓶,放入装有冰袋的冷藏箱,运回实验室后,于4℃条件下保存直至分析.

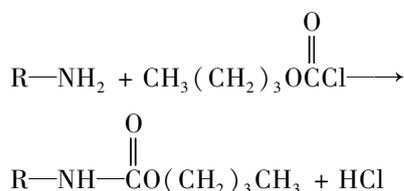
1.3 仪器

用来分析和检测苯胺类化合物的气相色谱仪(FULI9790),装配有分流/不分流进样系统和氢火焰离子化检测器(FID),气相色谱柱为HT-5毛细管气相色谱柱(30m×0.25mm×0.25 μm,填充相5%-diphenyl-95%-dimethyl polysiloxane).程序升温:初始80℃保留4 min,然后以8℃·min⁻¹升温到160℃,于160℃保持2 min,之后以5℃·min⁻¹升温到230℃结束.进样器和检测器温度都设为270℃.氮气(99.999%)为载气和尾吹气,流速分别为1.20

$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 空气流速 $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 氦气流速 $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. pH 值测量使用 SevenGo™ pH-SG2 pH 计. D-78532 型离心机用来离心, XS205 型分析天平用来精确称重, KQ-400KDE 型高功率数控超声波清洗器用来完成超声过程, TES-1326S 红外温度测量仪用来监控超声水槽内温度. Gaoge-50 μL 微量进样针用于超声前氯甲酸丁酯的添加和离心后沉积相体积的测量, Gaoge-5 μL 微量进样针 (死体积为 0) 用于气相色谱进样分析.

1.4 SD-USAEME 步骤

将 10 mL 液体样品注入 15 mL 尖底玻璃离心管中, 用 50 μL 微量进样针将 20 μL 氯甲酸丁酯 (作为衍生剂/萃取相) 快速注入液体样品中, 之后拧紧离心管盖, 将其移入装有 2°C 水的超声波清洗机水槽中. 在频率 40 kHz、功率 50 W、温度 2°C 的条件下超声 7 min (超声过程中向水槽内加入适量细碎冰屑维持温度平衡), 玻璃离心管内液体样品成乳浊液后, 用离心机在 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下离心 6 min, 使试管中的乳浊液完成相分离 (沉积相总体积为 10 μL). 用 5 μL 的气相色谱进样针 (死体积为 0) 吸取试管底部的沉积相 2 μL , 注入气相色谱仪进行分析. 在上述衍生/萃取过程中, 苯胺类化合物与氯甲酸丁酯发生化学反应生成酰胺类化合物, 后被过量的氯甲酸丁酯萃取, 其衍生化反应模式如下^[28]:



式中, R-NH₂ 代表苯胺类化合物.

1.5 富集系数和相对回收率计算

在 SD-USAEME 过程中, 富集系数 (EF) 被定义为沉积相中分析物浓度 (c_{sed}) 与原始环境水样中分析物浓度 (c_0) 之比:

$$\text{EF} = c_{\text{sed}}/c_0 \quad (1)$$

c_{sed} 通过在衍生剂/萃取相 (氯甲酸丁酯) 中直接注入标准溶液所得的校准曲线获得.

苯胺化合物的相对回收率 (RR), 由原始样品加标后所得样品的测量值 (c_{founded}), 减去原始样品的测量值 (c_{real}), 再除以加标量 (c_{added}) 获得:

$$\text{RR}(\%) = [(c_{\text{founded}} - c_{\text{real}})/c_{\text{added}}] \times 100 \quad (2)$$

2 结果与讨论

在本研究中, 利用 SD-USAEME 法结合 GC-

FID, 检验了环境水样中 5 种苯胺类化合物 (苯胺, Aniline; 2,6-二甲基苯胺, 2,6-Dimethylaniline; 对甲苯胺, *p*-Touidine; 邻甲氧基苯胺, *o*-Anisidine; 4-氯-二甲基苯胺, 4-Chloro-2-methylaniline) 的检测效果. 为了获得高回收率和富集系数, 通过模拟实验, 定量地确定了衍生剂/萃取相的用量、超声时间、pH 值、离子强度和离心时间等 5 个主要的技术控制参数.

2.1 衍生剂/萃取相体积的确定

衍生剂/萃取相的用量与萃取效果紧密相关, 为了定量地分析衍生剂/萃取相 (氯甲酸丁酯) 的用量与回收率之间的关系, 进行了氯甲酸丁酯用量与 5 种苯胺类化合物色谱峰面积的相关性研究. 实验条件为: 去离子水加标溶液 10 mL (每种苯胺加标浓度为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$); 衍生剂/萃取相氯甲酸丁酯体积, 15、20、25、30 和 35 μL ; pH 值为 7; 离子强度为 0%; 离心时间 6 min, 转速 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$. 每组实验重复 3 次. 图 1 显示了苯胺类化合物色谱峰面积随衍生剂/萃取相体积的变化. 从中可以看到, 随氯甲酸丁酯使用量的增加, 色谱峰面积不断减少, 当氯甲酸丁酯的使用量为 15 μL 时, 获得了最大的色谱峰面积, 但此时沉积相体积太小 (4.5 μL), 极难吸取且重现性不好, 故选择氯甲酸丁酯的使用量为 20 μL (此时沉积相体积为 10 μL).

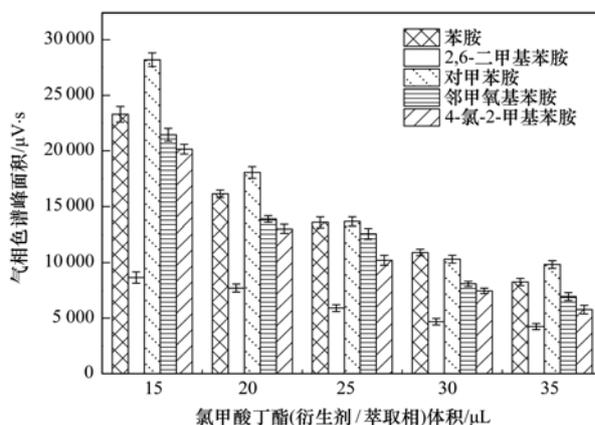


图 1 苯胺类化合物色谱峰面积随衍生剂/萃取相体积的变化

Fig. 1 Effect of derivatization agent/extraction solvent volume on the peak areas of anilines

2.2 超声时间的选择

在 SD-USAEME 过程中, 超声时间定义为, 从向待测样品中注入衍生剂/萃取相到离心开始的时间. 超声时间在乳化和质量传递过程中起重要作用, 为了能在最短的超声时间内取得最佳的色谱效果, 分析了不同超声时间对 5 种苯胺类化合物预富集的影响

响. 实验条件为:去离子水加标溶液 10 mL(每种苯胺加标浓度为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$); 氯甲酸丁酯的加入量为 $20 \mu\text{L}$; 超声时间分别为 1、3、5、7 和 9 min; pH 值为 7; 离子强度为 0%; 离心时间 6 min, 转速 $4\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$. 每组实验重复 3 次. 图 2 显示了超声时间对苯胺类化合物预先富集的影响, 从中可以看出, 随着超声时间的增加, 5 种苯胺类化合物的色谱峰面积有规律地增加, 当超声时间为 7 min 时出现峰值, 之后开始下降. 超声时间 9 min 时峰面积减少, 可能由于过长的超声时间破坏了乳化平衡状态, 加大了目标分析物衍生化后形成的酰胺类化合物的挥发损失及水溶解性, 从而导致了萃取效率的下降^[2,29]. 因此, 选择 7 min 为最适超声时间.

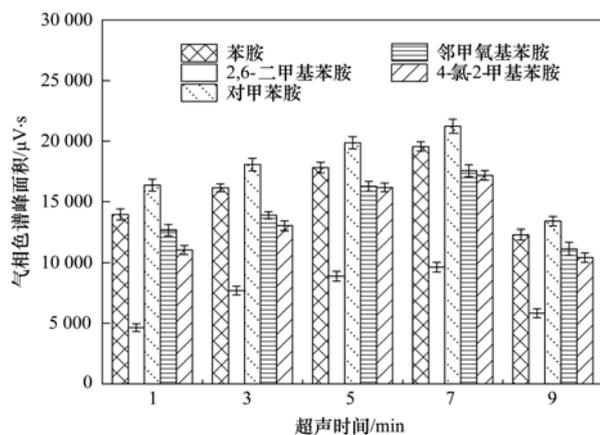


图 2 超声时间对苯胺类化合物预先富集的影响

Fig. 2 Effect of ultrasonication time on the preconcentration of anilines

2.3 样品 pH 值的影响

芳香胺类为碱性化合物, 因此溶液 pH 值应该高于它们的 pK_a 值 ($3.85 \sim 4.98$)^[6]. 因为在这种条件下, 分析物大部分处于中性, 相对于离子态而言, 更易与氯甲酸丁酯反应并被萃取. 为了获得衍生/萃取的最佳酸碱条件, 通过 3 次平行实验, 分析了不同 pH 值对衍生/萃取过程的影响. 实验条件为: 去离子水加标溶液 10 mL(每种苯胺加标浓度为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$); 氯甲酸丁酯的加入量为 $20 \mu\text{L}$; pH 值 3、5、7、9 和 11; 超声时间为 7 min; 离子强度为 0%; 离心时间 6 min, 转速 $4\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$. 图 3 显示了样品溶液不同 pH 值对苯胺类化合物富集的影响结果. 从中可以看出, 当 pH 值在 3~7 之间时, 苯胺类化合物的色谱峰面积有规律地增加, 在 pH 为 7 时达到峰值, 之后色谱峰面积略有下降. 因此, 衍生/萃取的最佳酸碱条件是样品溶液呈中性, 即 $\text{pH} = 7$.

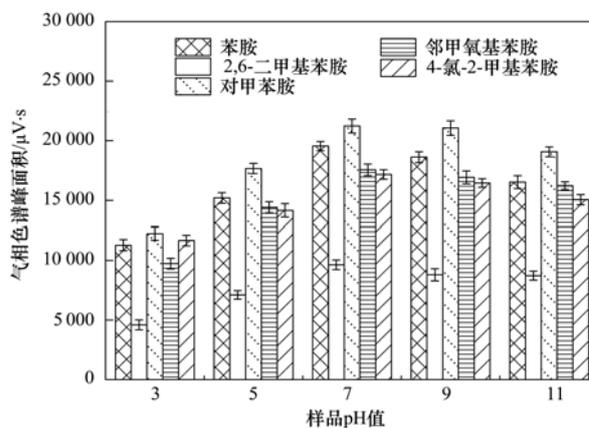


图 3 样品溶液 pH 值对苯胺类化合物富集的影响

Fig. 3 Effect of sample solution pH on the preconcentration of anilines

2.4 离子强度的影响

离子强度会影响分析物在水溶液与有机相之间的分配系数^[20]. 在上述优化条件下, 实验以对液体样品添加 NaCl (0~2.5%, 质量浓度) 的形式, 分析了离子强度对 SD-USAEME 过程的影响. 结果表明, 随着 NaCl 浓度的增加, 苯胺类化合物的色谱峰面积均有所增加, 但是沉积相体积却从 $10 \mu\text{L}$ (NaCl 0%) 迅速减少至 $4.5 \mu\text{L}$ (NaCl 2.5%). 考虑实际样品可能具有一定的盐度, 故本方法不再对样品离子强度进行调节, 即不加入 NaCl.

2.5 离心条件的选择

离心作用可以打破乳化平衡状态, 从而达到相分离的目的, 离心是 SD-USAEME 过程中必不可少的一环, 然而, 离心时间对分析效果会产生明显影响. 为了确定适宜的离心时间, 在去离子水加标溶液 10 mL(每种苯胺加标浓度为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$); 衍生剂/萃取相氯甲酸丁酯的体积为 $20 \mu\text{L}$; pH 值为 7; 超声时间为 7 min 的条件下, 评价了转速为 $4\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 不同离心时间 (1~8 min) 对分析效果的影响. 结果表明, 在 1~6 min 的离心时间内, 沉积相体积随离心时间的增加而增加, 当离心时间大于 6 min 时, 沉积相体积不再增加, 基本保持不变. 因此, 选定 $4\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下离心 6 min 为最佳的离心时间.

2.6 方法评估

当衍生剂/萃取相的用量、超声时间、pH 值、离子强度和离心时间这 5 个主要技术控制参数确定后, 利用同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法, 标定了不同浓度去离子水加标溶液的相应校准曲线. 表 1 给出了被测试的 5 种苯胺类化合物有关线性范围 (LR)、相关系数 (R^2)、精确度 (RSD)、检测限

(LOD)和富集系数(EF)等指标的相关参数. 从表1中可以看出,5种苯胺类化合物在测试浓度范围内线性良好,相关系数 R^2 在0.9997~0.9999之间;苯胺和对甲苯胺的线性范围为6~60 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,2,6-二甲基苯胺的线性范围为15~60 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,邻甲氧基苯胺和4-氯-2-甲基苯胺的线性范围为9~60 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;根据浓度为1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准

溶液进行的6次平行实验,得到5种苯胺类化合物色谱峰面积的相对标准偏差(RSD)在2.4%~5.7%之间;基于3倍的信噪比,得到5种苯胺类化合物的方法检测限(LOD)在1.1~4.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间;以苯胺类化合物在沉积相中的浓度与测试标准溶液(6 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)中浓度之比得到富集系数(EF)在317~846之间.

表1 同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法检测环境水样中苯胺类化合物的相关指标参数

Table 1 Performance parameters of SD-USAEME combined by GC-FID in the determination of aromatic amines

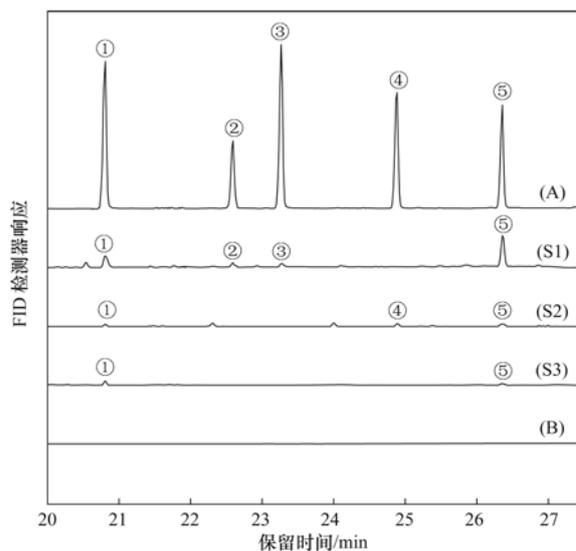
分析化合物	LR/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	R^2	LOD/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD/%	EF
苯胺	6~60 000	0.999 9	1.1	2.4	846
2,6-二甲基苯胺	15~60 000	0.999 7	4.1	5.7	317
对甲苯胺	6~60 000	0.999 8	1.2	3.9	773
邻甲氧基苯胺	9~60 000	0.999 7	1.8	2.6	797
4-氯-2-甲基苯胺	9~60 000	0.999 8	2.1	3.1	821

2.7 环境水样分析

在以上优化条件下,利用同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法,对7种环境水样进行了分析.图4为加标去离子水、实际环境水样(S1~S3)和去离子水空白对照的气相色谱图,表2为环境水样中苯胺类化合物的分析结果.从图4和表2可以看出,污泥干化冷凝液(S1)中检测到了苯胺、2,6-二甲基苯胺、对甲苯胺和4-氯-2-甲基苯胺,浓度分别为47.1、23.2、9.7和163.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;城市垃圾渗滤液(S2)中检测到了苯胺、邻甲氧基苯胺和4-氯-2-甲基苯胺,浓度分别为6.1、19.7和38.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;城市污水(S3)中检测到了苯胺和4-氯-2-甲基苯胺,浓度分别为12.9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和11.7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.其他环境水样(S4~S7)中未检测出苯胺类化合物.实验对7种环境水样分别进行了3组平行加标回收分析(加标浓度均为60 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),结果表明,被测试苯胺类化合物的相对回收率(RR)在86.8%~105.5%之间,色谱峰面积的相对标准偏差RSD($n=3$)在2.6%~5.5%之间.

2.8 与其他方法的比较

本方法与其他检测环境水样中苯胺类化合物方法的比较见表3.从中可以看出,同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物,具有更宽的线性范围、较低检测限和较少有机溶剂用量等优点.与文献[3]的方法相比,本方法的线性范围更宽,且有机溶剂用量仅为其1/350;与文献[14]的方法相比,本方法具有更宽的线性范围和更低的检测限,有机溶剂用量也大大降低.与文献[30]的方法相比,本方法明显具有更低的检测限,



(A)加标去离子水(600 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$);(B)去离子水空白对照;

①苯胺;②2,6-二甲基苯胺;③对甲苯胺;

④邻甲氧基苯胺;⑤4-氯-2-甲基苯胺

图4 实际环境水样气相色谱图

Fig. 4 Gas chromatograms of the practical environmental water samples

且线性范围更宽.通过与其它同类分析方法的综合比较,可知同步衍生超声乳化气相色谱法(SD-USAEME-GC-FID)具有一定的优点,可以作为检测环境水样中苯胺类化合物的一种新的方法.

3 结论

(1)本研究建立了一种针对环境水样中苯胺类化合物检测的新方法——同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法(SD-USAEME-GC-FID).根据实验所确定的主要技术控制参数:衍生剂/萃取相(氯甲酸丁

表 2 环境水样中苯胺类化合物的分析结果¹⁾

Table 2 Analytical results of anilines in real environmental water samples

分析化合物	样品	实际值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	加标值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	回收值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	RR /%	RSD($n=3$) /%
苯胺	S1	47.1	60	55.3	92.2	2.9
	S2	6.1	60	56.5	94.2	3.0
	S3	12.9	60	57.8	96.3	2.7
	S4	ND	60	60.3	100.5	3.2
	S5	ND	60	59.5	99.2	2.5
	S6	ND	60	59.7	99.5	2.6
	S7	ND	60	59.1	98.5	2.6
2,6-二甲基苯胺	S1	23.2	60	52.1	86.8	5.5
	S2	ND	60	53.3	88.8	5.8
	S3	ND	60	54.5	90.8	5.6
	S4	ND	60	57.7	96.2	5.1
	S5	ND	60	56.9	94.8	4.8
	S6	ND	60	57.3	95.5	4.2
	S7	ND	60	56.2	93.7	5.3
对甲苯胺	S1	9.7	60	57.9	96.5	4.3
	S2	ND	60	58.1	96.8	3.6
	S3	ND	60	58.4	97.3	2.8
	S4	ND	60	62.4	104.0	4.2
	S5	ND	60	59.8	99.7	3.4
	S6	ND	60	59.4	99.0	3.6
	S7	ND	60	61.5	102.5	4.1
邻甲氧基苯胺	S1	ND	60	54.2	90.3	4.8
	S2	19.7	60	55.4	92.3	4.8
	S3	ND	60	55.6	92.7	4.5
	S4	ND	60	58.8	98.0	3.5
	S5	ND	60	58.5	97.5	5.7
	S6	ND	60	59.1	98.5	4.2
	S7	ND	60	58.7	97.8	3.7
4-氯-2-甲基苯胺	S1	163.8	60	63.3	105.5	3.5
	S2	38.6	60	55.9	93.2	4.1
	S3	11.7	60	55.9	93.2	4.0
	S4	ND	60	58.9	98.2	4.2
	S5	ND	60	57.1	95.2	4.6
	S6	ND	60	58.2	97.0	3.8
	S7	ND	60	57.5	95.8	4.2

1) ND 未检测出苯胺类化合物

表 3 同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法与其他方法的比较

Table 3 Comparison of the proposed SD-USAEME-GC-FID method with other methods

方法	分析化合物	LR / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	LOD / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	LOQ ⁵⁾ / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$V_{\text{os}}^6)$ / μg	文献
SPME-GC-MS ¹⁾	苯胺	1.4 ~ 50	—	1.4	7 000	[3]
	邻甲氧基苯胺	1.7 ~ 50	—	1.7		
	4-氯-2-甲基苯胺	1.2 ~ 50	—	1.2		
SA-DLLME-GC-FID ²⁾	苯胺	10 ~ 1 000	3.4	—	515	[14]
	对甲苯胺	10 ~ 1 000	1.9	—		
SDME-GC-FID ³⁾	苯胺	40 ~ 8 000	21	—	2	[30]
	2,6-二甲基苯胺	50 ~ 10 000	17	—		
SD-USAEME-GC-FID ⁴⁾	苯胺	6 ~ 60 000	1.1	—	20	本研究
	2,6-二甲基苯胺	15 ~ 60 000	4.1	—		
	对甲苯胺	6 ~ 60 000	1.2	—		
	邻甲氧基苯胺	9 ~ 60 000	1.8	—		
	4-氯-2-甲基苯胺	9 ~ 60 000	2.1	—		

1) 固相微萃取气相色谱质谱法(solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS); 2) 盐辅助分散液微萃取气相色谱法(salt assisted-dispersive liquid liquid microextraction-gas chromatography-flame ionization detection, SA-DLLME-GC-FID); 3) 单液滴微萃取气相色谱法(single drop microextraction-gas chromatography-flame ionization detection, SDME-GC-FID); 4) 同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法(simultaneous derivatization-ultrasound assisted emulsification Microextraction-gas chromatography-flame ionization detection, SD-USAEME-GC-FID); 5) 定量限(limit of quantification, S/N = 10); 6) 有机溶剂使用量(volume of organic solvent required, V_{os})

酯)用量为 20 μL , 超声时间为 7 min, 样品溶液 $\text{pH} = 7$, 不加入 NaCl , 离心时间 6 min, 转速 4 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$. 在此条件下, 分别在印染污泥干化冷凝液中检测到苯胺 ($47.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)、2,6-二甲基苯胺 ($23.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)、对甲苯胺 ($9.7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 4-氯-2-甲基苯胺 ($163.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); 在垃圾渗滤液中检测到苯胺 ($6.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)、邻甲氧基苯胺 ($19.7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 4-氯-2-甲基苯胺 ($38.6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); 在城市污水中检测到苯胺 ($12.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 4-氯-2-甲基苯胺 ($11.7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); 其他环境水样, 长江口水、钱塘江、西湖水和自来水中未检出苯胺类化合物。

(2) 与已有方法相比, 本方法具有较低的检测限 ($1.1 \sim 4.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 较宽的线性范围 ($6 \sim 60\,000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); 将同步衍生与超声辅助乳化相结合的微萃取过程, 使操作更为简便, 有机溶剂的用量大大降低 (仅需 20 μL). 因此, 同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法具有操作简便、灵敏度高、经济环保的特点, 在分析环境水样中苯胺类化合物方面具有明显的优势, 可以作为检测环境水样中苯胺类化合物的一种首选方法。

参考文献:

- [1] Okumura T, Imamura K, Nishikawa Y. Determination of anilines in river water, sediment, and fish samples by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1996, **34**(4): 190-198.
- [2] Ramkumar A, Ponnusamy V K, Jen J F. Rapid analysis of chlorinated anilines in environmental water samples using ultrasound assisted emulsification microextraction with solidification of floating organic droplet followed by HPLC-UV detection[J]. *Talanta*, 2012, **97**: 279-284.
- [3] Schmidt T C, Less M, Haas R, *et al.* Gas chromatographic determination of aromatic amines in water samples after solid-phase extraction and derivatization with iodine I. derivatization [J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, **810**(1-2): 161-172.
- [4] Sachet F, Lenz S, Brauch H J. Analysis of primary and secondary aliphatic amines in waste water and surface water by gas chromatography-mass spectrometry after derivatization with 2, 4-dinitrofluorobenzene or benzenesulfonyl chloride[J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, **764**(1): 85-93.
- [5] Pinheiro H M, Touraud E, Thomas O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters[J]. *Dyes and Pigments*, 2004, **61**(2): 121-139.
- [6] Diao C P, Wei C H. Rapid determination of anilines in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop prior to gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, **403**(3): 877-884.
- [7] Mishra S, Singh V, Jain A, *et al.* Simultaneous determination of ammonia, aliphatic amines, aromatic amines and phenols at $\mu\text{g l}^{-1}$ levels in environmental waters by solid-phase extraction of their benzoyl derivatives and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Analyst*, 2001, **126**(10): 1663-1668.
- [8] Smith C J, Dooly G L, Moldoveanu S C. New technique using solid-phase extraction for the analysis of aromatic amines in mainstream cigarette smoke[J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, **991**(1): 99-107.
- [9] 李金昶, 周济舟, 辛暨华, 等. 固相萃取富集-高效液相色谱分离和测定邻甲苯胺和邻硝基甲苯[J]. *分析化学*, 2003, **31**(2): 167-170.
- [10] Farajzadeh M A, Nouri N, Khorram P. Derivatization and microextraction methods for determination of organic compounds by gas chromatography [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014, **55**: 14-23.
- [11] 钟明, 孙成, 李想. 固相微萃取气相色谱法测定水样中的苯胺、吡啶[J]. *环境污染与防治*, 2006, **28**(3): 233-235.
- [12] 陈明, 阴永光, 郇超, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用快速测定环境水样中的硝基苯、苯和苯胺[J]. *科学通报*, 2006, **51**(11): 1359-1362.
- [13] Rezaee M, Yamini Y, Faraji M. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, **1217**(16): 2342-2357.
- [14] Han Y Y, Wang L Y, Zhao Y Y, *et al.* Determination of anilines and toluidines in water by salt-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with GC-FID [J]. *Chromatographia*, 2013, **76**(23-24): 1747-1753.
- [15] Zhou Q X, Ye C L. Ionic liquid for improved single-drop microextraction of aromatic amines in water samples [J]. *Microchimica Acta*, 2008, **162**(1-2): 153-159.
- [16] Sarafraz-Yazdi A, Es'haghi Z. Two-step hollow fiber-based, liquid-phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography: a new approach to determination of aromatic amines in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, **1082**(2): 136-142.
- [17] Sarafraz-Yazdi A, Es'haghi Z. Comparison of hollow fiber and single-drop liquid-phase microextraction techniques for HPLC determination of aniline derivatives in water [J]. *Chromatographia*, 2006, **63**(11-12): 563-569.
- [18] Zhao R S, Lao W J, Xu X B. Headspace liquid-phase microextraction of trihalomethanes in drinking water and their gas chromatographic determination [J]. *Talanta*, 2004, **62**(4): 751-756.
- [19] Rezaee M, Assadi Y, Hosseini M R M, *et al.* Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1116**(1-2): 1-9.
- [20] Regueiro J, Llopart M, Garcia-Jares C, *et al.* Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, **1190**(1-2): 27-38.

- [21] Farajzadeh M A, Nouri N. Simultaneous derivatization and dispersive liquid-liquid microextraction of anilines in different samples followed by gas chromatography-flame ionization detection [J]. *Talanta*, 2012, **99**: 1004-1010.
- [22] Lin H Q, Wang J L, Zeng L J, *et al.* Development of solvent micro-extraction combined with derivatization [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, **1296**(SI): 235-242.
- [23] Fattahi N, Assadi Y, Hosseini M R M, *et al.* Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by gas chromatography-electron-capture detection [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, **1157**(1-2): 23-29.
- [24] Pusvaskiene E, Januskevicius B, Prichodko A, *et al.* Simultaneous derivatization and dispersive liquid-liquid microextraction for fatty acid GC determination in water[J]. *Chromatographia*, 2009, **69**(3-4): 271-276.
- [25] Luo S S, Fang L, Wang X W, *et al.* Determination of octylphenol and nonylphenol in aqueous sample using simultaneous derivatization and dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, **1217**(43): 6762-6768.
- [26] 李锋丽, 崔兆杰, 王怀利. 原位衍生分散液相微萃取-气相色谱-质谱快速测定水中的四溴双酚 A[J]. *分析实验室*, 2011, **30**(8): 115-117.
- [27] 张婧, 赵文岩, 刘富强, 等. 超声辅助离子液体液相微萃取-高效液相色谱法分析水样中加替沙星或氟罗沙星[J]. *应用化学*, 2014, **31**(6): 737-741.
- [28] Farajzadeh M A, Nouri N. Simultaneous derivatization and air-assisted liquid-liquid microextraction of some aliphatic amines in different aqueous samples followed by gas chromatography-flame ionization detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, **775**: 50-57.
- [29] Hashemi M, Jahanshahi N, Habibi A. Application of ultrasound-assisted emulsification microextraction for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in water samples by gas chromatography[J]. *Desalination*, 2012, **288**: 93-97.
- [30] Reddy-Noone K, Jain A, Verma K K. Liquid-phase microextraction and GC for the determination of primary, secondary and tertiary aromatic amines as their iodo-derivatives [J]. *Talanta*, 2007, **73**(4): 684-691.

CONTENTS

Size Distribution Characteristics of Particulate Mercury on Haze and Non-haze Days	ZHU Qiong-yu, CHENG Jin-ping, WEI Yu-qing, <i>et al.</i> (373)
Impact of Atmospheric Pollutants Transport Pathways on Aerosol Optical Properties at Shangdianzi Background Station	PU Wei-wei, SHI Xue-feng, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (379)
Chemical Characteristics of 3-year Atmospheric Precipitation in Summer, Taiyuan	GUO Xiao-fang, CUI Yang, WANG Kai-yang, <i>et al.</i> (388)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Taiyuan	LIU Shan, PENG Lin, WEN Yan-ping, <i>et al.</i> (396)
Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Atmospheric Particulates in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China	LI Qiu-xu, HE Chang, MA Zhao-hui, <i>et al.</i> (402)
Particulate Matter Adsorption Capacity of 10 Evergreen Species in Beijing	WANG Bing, ZHANG Wei-kang, NIU Xiang, <i>et al.</i> (408)
Carbon Sources Metabolic Characteristics of Airborne Microbial Communities in Constructed Wetlands	SONG Zhi-wen, WANG Lin, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (415)
Spatial Distribution Characteristics of the Physical and Chemical Properties of Water in the Kunes River After the Supply of Snowmelt During Spring	LIU Xiang, GUO Ling-peng, ZHANG Fei-yun, <i>et al.</i> (421)
Composition Characteristics and Source Analysis of Major Ions in Four Small Lake-watersheds on the Tibetan Plateau, China	LI He, LI Jun, LIU Xiao-long, <i>et al.</i> (430)
Seasonal Stratification and Eutrophication Characteristics of a Deep Reservoir, Longtan Reservoir in Subtropical Area of China	ZHANG Lei, LI Qiu-hua, HUANG Guo-jia, <i>et al.</i> (438)
Phosphorus Fractions, Sorption Characteristics and Its Release in the Sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China	JIN Xiao-dan, WU Hao, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> (448)
Spatial-Temporal Distributions of Dissolved Inorganic Carbon and Its Affecting Factors in the Yellow River Estuary	GUO Xing-sen, LÜ Ying-chun, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (457)
Distributions of Phosphorus Fractions in Suspended Sediments and Surface Sediments of Tiaoxi Mainstreams and Cause Analysis	CHEN Hai-long, YUAN Xu-yin, WANG Huan, <i>et al.</i> (464)
Characteristics of Nitrogen Pollution and the Potential Mineralization in Surface Sediments of Dianchi Lake	MENG Ya-yuan, WANG Sheng-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (471)
Influence of Transient Storage on Solute Transport and the Parameter Sensitivity Analysis in a Suburban Drainage Ditch	LI Ru-zhong, QIAN Jing, DONG Yu-hong, <i>et al.</i> (481)
Sources, Pollution Statue and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Aibi Lake, Northwest China	ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwaili, JIANG Feng-qing (490)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments in Suburban Outfall of Industrial Oasis Region	ZANG Fei, WANG Sheng-li, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (497)
Assessment of Sources, Spatial Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in Soils in a Typical Industry-based City of Shandong Province, Eastern China	DAI Bin, LÜ Jian-shu, ZHAN Jin-cheng, <i>et al.</i> (507)
Removal of Triclosan with the Method of UV/ClO ₂ and Its Degradation Products	LI Yu-ying, HE Wen-long, LI Qing-song, <i>et al.</i> (516)
Mechanism of Groundwater As(V) Removal with Ferric Flocculation and Direct Filtration	KANG Ying, DUAN Jin-ming, JING Chuan-yong (523)
Preparation of Nano Zero-valent Iron/ <i>Sargassum horneri</i> Based Activated Carbon for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution	ZENG Gan-ming, WU Xiao, ZHENG Lin, <i>et al.</i> (530)
Adsorption of Cr(VI) on Magnetic Graphene from Aqueous Solution	LIU Wei, YANG Qi, LI Bo, <i>et al.</i> (537)
Adsorption of the TiO ₂ @Yeast Composite Microspheres for Adsorbing Fluorescent Whitening Agent-VBL in Fixed Bed	WU Fei, ZHANG Kai-qiang, BAI Bo, <i>et al.</i> (545)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of MnO ₂ /CFP Composite Electrode	LIU Fang-yuan, HU Cheng-zhi, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (552)
Preparation of Weak Light Driven TiO ₂ Multi Composite Photocatalysts via Adsorption Phase Synthesis	WANG Ting, ZHU Yi-chen, SUN Zhi-xuan, <i>et al.</i> (559)
Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A in Water by Fe Doped-TiO ₂ Nanotube Arrays Under Simulated Solar Light Irradiation	XIANG Guo-liang, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i> (568)
Oxidation of Cationic Red 3R in Water with H ₂ O ₂ Catalyzed by Mineral Loaded with Fe/Co	MA Nan, LIU Hua-bo, XIE Xin-yuan (576)
Characteristics of Acid Red 3R Wastewater Treatment by Ozone Microbubbles	ZHANG Jing, DU Ya-wei, LIU Xiao-jing, <i>et al.</i> (584)
Effects of Carbon Sources, Temperature and Electron Acceptors on Biological Phosphorus Removal	HAN Yun, XU Song, DONG Tao, <i>et al.</i> (590)
Startup, Stable Operation and Process Failure of EBPR System Under the Low Temperature and Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (597)
Effects of Dissolved Oxygen in the Oxidative Parts of A/O Reactor on Degradation of Organic Pollutants and Analysis of Microbial Community for Treating Petrochemical Wastewater	DING Peng-yuan, CHU Li-bing, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (604)
Isolation of Filamentous Fungi Capable of Enhancing Sludge Dewaterability and Study of Mechanisms Responsible for the Sludge Dewaterability Enhancement	ZHOU Yu-jun, FU Hao-yi, FAN Xian-feng, <i>et al.</i> (612)
Impacts of Alkaline Thermal Treatment on Characteristics of Sludge from Sewage Treatment Plant	YANG Shi-dong, CHEN Xia, LIU Cao, <i>et al.</i> (619)
Responses of Ecosystem Carbon Budget to Increasing Nitrogen Deposition in Differently Degraded <i>Leymus chinensis</i> Steppes in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (625)
Impacts of Elevated Ozone Concentration on N ₂ O Emission from Arid Farmland	WU Yang-zhou, HU Zheng-hua, LI Cen-zi, <i>et al.</i> (636)
Multi-Year Measurement of Soil Respiration Components in a Subtropical Secondary Forest	LIU Yi-fan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (644)
Spatial Variability of Soil Nitrogen and Related Affecting Factors at a County Scale in Hilly Area of Mid-Sichuan Basin	LUO You-lin, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (652)
Effects of Land Use Change on Soil Active Organic Carbon in Deep Soils in Hilly Loess Plateau Region of Northwest China	ZHANG Shuai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (661)
Carbon Source Metabolic Diversity of Soil Microbial Community Under Different Climate Types in the Area Affected by Wenchuan Earthquake	ZHANG Guang-shuai, LIN Yong-ming, MA Rui-feng, <i>et al.</i> (669)
Optimization of Electrode Configuration in Soil Electrokinetic Remediation	LIU Fang, FU Rong-bing, XU Zhen (678)
Distribution and Health Risk of HCHs and DDTs in a Contaminated Site with Excavation	ZHANG Shi-lei, XUE Nan-dong, YANG Bing, <i>et al.</i> (686)
Transformation and Mobility of Arsenic in the Rhizosphere and Non-Rhizosphere Soils at Different Growth Stages of Rice	YANG Wen-tao, WANG Ying-jie, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (694)
Extraction of Plant Root Apoplast Solution; A Case Study with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	ZHU Man-dang, DU Jiang-xue, YUE Le, <i>et al.</i> (700)
Mechanism of Manganese Binding to Leaf Cell Wall of <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LIU Cui-ying, LI Ping, <i>et al.</i> (706)
Degradation Characteristics of Naphthalene with a <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain Isolated from Soil Contaminated by Diesel	LIU Wen-chao, WU Bin-bin, LI Xiao-sen, <i>et al.</i> (712)
Toxic Effects of CdSe/ZnS QDs to Zebrafish Embryos	CHEN Mu-fei, HUANG Cheng-zhi, PU De-yong, <i>et al.</i> (719)
Physiological Response of <i>Neocaridina denticulata</i> to the Toxicity of Cu ²⁺ and Chlorpyrifos	LI Dian-bao, ZHANG Wei, WANG Li-qing, <i>et al.</i> (727)
Determination of Anilines in Environmental Water Samples by Simultaneous Derivatization and Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction Combined with Gas Chromatography-Flame Ionization Detectors	TIAN Li-xun, DAI Zhi-xi, WANG Guo-dong, <i>et al.</i> (736)
Adsorption of Calcium Ion from Aqueous Solution Using Na ⁺ -Conditioned Clinoptilolite for Hot-Water Softening	ZHANG Shuo, WANG Dong, CHEN Yuan-chao, <i>et al.</i> (744)
Construction and Application of Economy-Pollution-Environment Three-Dimensional Evaluation Model for District	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning (751)

《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)

2015年2月15日 第36卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 2 Feb. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行