

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第6期

Vol.35 No.6

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京地区冬夏季持续性雾-霾发生的环境气象条件对比分析..... 廖晓农, 张小玲, 王迎春, 刘伟东, 杜佳, 赵玲慧 (2031)

阜康大气气溶胶中水溶性无机离子粒径分布特征研究 苗红妍, 温天雪, 王跃思, 刘子锐, 王丽, 兰中东 (2045)

上海地铁站台大气颗粒物中过渡金属研究 包良满, 雷前涛, 谈明光, 李晓林, 张桂林, 刘卫, 李燕 (2052)

七一冰川地区苔藓中重金属元素含量研究 马娟娟, 李真 (2060)

冬季东海、南黄海中 DMS 和 DMSP 浓度分布及影响因素研究 宋以柱, 张洪海, 杨桂朋 (2067)

大亚湾石化排污海域重金属污染及生态风险评价 徐姗姗, 李纯厚, 徐娇娇, 肖雅元, 林琳, 黄小平 (2075)

深圳水库群表层水中全氟化合物的分布特征 王鑫璇, 张鸿, 何龙, 沈金灿, 柴之芳, 杨波, 王艳萍 (2085)

表层岩溶泉水中多环芳烃污染特征及来源解析 孙玉川, 沈立成, 袁道先 (2091)

桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程 唐文魁, 陶贞, 高全洲, 毛海若, 姜光辉, 焦树林, 郑雄波, 张乾柱, 马赞文 (2099)

汾河源区不同景观带水文过程研究 杨永刚, 李彩梅, 秦作栋, 邹松兵 (2108)

北京市通州区地下水分层质量评价及水化学特征 郭高轩, 琚宜文, 翟航, 许亮, 沈媛媛, 纪轶群 (2114)

光透法定量两相流中流体饱和度的模型及其应用 章艳红, 叶淑君, 吴吉春 (2120)

紫色土坡耕地氮淋溶过程及其环境健康效应 陈维梁, 高扬, 林勇明, 朱波, 徐亚娟, 于贵瑞, 吴承祯 (2129)

基于非点源溶解态氮负荷估算的率水流域土地利用结构优化研究 陆宇超, 毕孟飞, 李泽利, 沙健, 王玉秋, 钱丽萍 (2139)

镇江老城区古运河沉积物氮及有机质垂向分布及污染评价 周晓红, 李义敏, 周艺, 卫安平, 周广顺, 肖思思 (2148)

两种沉水植物对上覆水和间隙水中可溶性无机氮的影响 杨文斌, 李阳, 孙共献 (2156)

湖泊沉积物短时间反复扰动下悬浮物上生物有效磷的动态变化 武晓飞, 李大鹏 (2164)

不同扰动强度下城市重污染河道底泥对磷吸收和固定的影响 王尚, 李大鹏 (2171)

池塘残饵对底泥氮、磷释放影响的模拟研究 吕元蛟, 李瑞娇, 张念, 赵峰, 谢从新, 张敏 (2178)

再悬浮过程中河流底泥 PAHs 的迁移与释放 王晓慧, 毕春娟, 韩景超 (2185)

低分子有机酸对汞氧化还原反应的影响 赵士波, 孙荣国, 王定勇, 王小文, 张成 (2193)

活性炭催化过氧化氢去除荧光增白剂 刘海龙, 张忠民, 赵霞, 焦茹媛 (2201)

准分子灯光照降解水中烷基酚的动力学 刘玉海, 叶招莲, 文颖频, 毕承路 (2209)

AF + BAF 用于处理树脂化工集中区废水厂尾水的研究 涂勇, 刘伟京, 张耀辉, 徐军, 唐敏, 陈勇, 白永刚 (2216)

镉(II)-8-羟基喹啉分子印迹聚合物微球的合成及吸附性能研究 杨春艳, 陈复彬, 赵慧, 常自强, 章竹君 (2223)

微气泡曝气生物膜反应器同步硝化反硝化研究 刘春, 年永嘉, 张静, 张明, 张磊, 龚鹏飞, 肖太民, 李星 (2230)

聚乳酸/淀粉固体缓释碳源生物反硝化研究 唐丹琦, 王娟, 郑天龙, 刘建国, 汪群慧 (2236)

丝状菌膨胀对无纺布生物反应器处理效果及膜污染特征的影响 侍宽, 薛罡, 高品, 吴凡 (2241)

聚合氯化铝去除污泥水中磷的工艺优化 周振, 胡大龙, 乔卫敏, 陈冠翰, 蒋玲燕, 李震, 麦穗海 (2249)

鄱阳湖持久性有机污染物 (POPs) 长距离传输潜力模拟 弓晓峰, 向洪锐, 陈春丽, 周文斌, 王佳佳, 刘春英, 曾艳 (2256)

基于不确定性分析的垃圾焚烧烟气中重金属的土壤沉积及生态风险评估 廖志恒, 孙家仁, 吴兑, 范绍佳, 任明忠, 吕家扬 (2264)

农药企业场地土壤中苯系物污染风险及管理对策 谭冰, 王铁宇, 李奇锋, 张海燕, 庞博, 朱朝云, 王道涵, 吕永龙 (2272)

渤海湾海域 10 种鱼类中二噁英类及指示性多氯联苯的污染特征研究及风险评价 王莎莎, 高丽荣, 田益玲, 朱帅, 张芹 (2281)

基于荧光传感器 F_{rex} 的特性检测水质环境中生物毒性物质 赵巍, 汪钊, 蔡强, 欧文斌, 孟凡国 (2287)

对苯二酚抑制铜绿微囊藻生长下藻毒素的产生与释放 张元春, 梁文艳, 赵远, 李飞贞, 曹敬灿, 胡绍杰 (2294)

基于沼液的培养基及产油小球藻藻种选育 赵凤敏, 梅帅, 曹有福, 丁进锋, 徐嘉杰, 李树君 (2300)

酸性矿山废水库周边土壤微生物多样性及氨氧化菌群落研究 刘莹, 王丽华, 郝春博, 李璐, 李思远, 冯传平 (2305)

河蚬 (*Corbicula fluminea*) 扰动对表层沉积物中氨氧化菌群落结构和丰度的影响 王雪, 赵大勇, 曾巾, 余多慰, 吴庆龙 (2314)

海洋油气田沉积物产甲烷活性及微生物生态 田琪, 王佳, 范晓蕾, 罗生军, 郭荣波, 邱艳玲 (2322)

DGGE 及 T-RFLP 分析光照下电位对细菌群落的影响 吴义诚, 邓欢, 肖勇, 赵峰 (2328)

重金属抗性解磷细菌的磷溶解特性研究 田江, 彭霞薇, 李霞, 孙雅君, 冯红梅, 江泽平 (2334)

1 株耐冷兼性嗜碱好氧反硝化菌的分离鉴定及反硝化特性 王兆阳, 陈国耀, 姜珂, 许培雅 (2341)

黑麦草-丛枝菌根对不同番茄品种抗氧化酶活性、镉积累及化学形态的影响 江玲, 杨芸, 徐卫红, 王崇力, 陈蓉, 熊仕娟, 谢文文, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (2349)

黄河三角洲区土壤活性氮对盐分含量的响应 李玲, 仇少君, 陈印平, 赵西梅, 刘京涛, 陆兆华 (2358)

宁南山区不同草地土壤原位矿化过程中氮素的变化特征 蒋跃利, 赵彤, 闫浩, 黄懿梅 (2365)

长期施用四环素残留猪粪对土壤中耐药菌及抗性基因形成的影响 张俊, 杨晓洪, 葛峰, 王娜, 焦少俊, 叶波平 (2374)

长期不同耕作方式对紫色水稻土重金属含量及有效性的影响 常同举, 崔孝强, 阮震, 赵秀兰 (2381)

伊犁河流域土壤重金属环境地球化学基线研究及污染评价 赵新儒, 特拉津·那斯尔, 程永毅, 詹江渝, 杨剑虹 (2392)

江苏如东互花米草盐沼湿地重金属分布及其污染评价 张龙辉, 杜永芬, 王丹丹, 高抒, 高文华 (2401)

小流域农业面源氮污染时空特征及与土壤呼吸硝化关系分析 欧阳威, 蔡冠清, 黄浩波, 耿晓君 (2411)

保护性耕作下小麦田土壤呼吸及碳平衡研究 张赛, 王龙昌, 黄召存, 贾会娟, 冉春燕 (2419)

米楮天然林和人工林土壤呼吸的比较研究 吴君君, 杨智杰, 翁发进, 刘小飞, 陈朝琪, 林伟盛, 王小红, 陈坦 (2426)

水力停留时间对复合式厌氧折流板反应器乙醇型发酵制氢系统的影响 刘晓焯, 张洪, 李永峰 (2433)

《环境科学》征订启事 (2208) 《环境科学》征稿简则 (2400) 信息 (2084, 2200, 2229, 2391)

镉(II)-8-羟基喹啉分子印迹聚合物微球的合成及吸附性能研究

杨春艳¹, 陈复彬¹, 赵慧¹, 常自强¹, 章竹君²

(1. 西华师范大学化学化工学院, 化学合成与污染控制四川省重点实验室, 南充 637002; 2. 陕西师范大学化学化工学院, 西安 710062)

摘要: 通过紫外光谱分析可知 Cd²⁺ 与 8-羟基喹啉(8-HQ)可以形成 1:1 型的稳定络合物, 根据此比例以 Cd²⁺ 模板分子, 8-羟基喹啉为配体, 甲基丙烯酸(MAA)为功能单体, 乙二醇二丙烯酸甲酯(EGDMA)为交联剂, 偶氮二异丁腈为引发剂, 通过 W/O/W 乳液聚合法制备了 Cd²⁺ 分子印迹聚合物微球(MIP). 研究了乳化剂、致孔剂和外水相用量对印迹聚合物微球的形貌的影响, SEM 结果显示在选定的条件下合成的 MIP 微球的粒径为 1~3 μm, 并且粒径较为均匀, 分散性较好; 对比了几种不同条件下合成的 MIP 对 Cd²⁺ 的吸附性能; 研究了溶液 pH 值, 吸附时间, 初始浓度和温度对 MIP Cd²⁺ 吸附容量的影响. 实验结果表明 MIP 对 Cd²⁺ 的吸附和解吸具有较快的传质速度, 表现出较好的吸附能力, 因此可考虑将该吸附剂用于废水中的 Cd²⁺ 吸附与去除.

关键词: Cd²⁺; 8-羟基喹啉; 分子印迹聚合物微球; W/O/W 乳液聚合法; 形貌

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)06-2223-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.06.025

Synthesis and Adsorption Property of Cd(II)-8-hydroxyquinoline Molecularly Imprinted Polymer Microspheres

YANG Chun-yan¹, CHEN Fu-bin¹, ZHAO Hui¹, CHANG Zi-qiang¹, ZHANG Zhu-jun²

(1. Chemical Synthesis and Pollution Control Key Laboratory of Sichuan Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637002, China; 2. College of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: Cd(II) ion could form a stable complex with 8-hydroxyquinoline (molar rate = 1:1) in ethanol solution as revealed by ultraviolet spectrum analysis. Based on this molar rate of Cd(II) ions and 8-hydroxyquinoline, Cd(II) ions imprinting polymer microspheres were synthesized by water-in-oil-in-water (W/O/W) emulsions polymerization, using metal Cd(II) ions as template, 8-hydroxyquinoline as ligand, methacrylic acid as functional monomer, ethylene acrylic acid methyl ester as cross-linker, and azodiisobutyronitrile as initiator in aqueous phase. The influences of the dosage of emulsifier, porogen and outer aqueous phase on the morphology and adsorption property of MIP were studied. The morphology of MIP was characterized by SEM which showed that the diameter of MIP was of micrometer grade and the shape was homogeneous under some operating conditions. The adsorption properties of MIP synthesized under different conditions were compared. The influences of solution pH, adsorption time, initial concentration and temperature on MIP adsorbed Cd(II) ions were assessed. The results showed that MIP showed fast kinetics for adsorption and desorption of Cd(II) ions. It was concluded that MIP could be employed as an effective material for the selective removal of Cd(II) ions from waste water.

Key words: Cd(II) ions; 8-hydroxyquinoline; imprinting polymer microspheres; W/O/W emulsions polymerization; morphology

金属镉是一种有剧毒的重金属, 并且不可降解, 存在于水系中的金属镉不能通过水体的自净化作用被除去而对环境和人体造成严重的威胁^[1~3]. 被镉污染的空气和食物对人体危害严重, 通过食物链长期地在肝脏、肾脏、骨骼和胰腺中积累, 可能会破坏红细胞, 损伤肾功能和引发高血压疾病^[4, 5]及癌症; 镉在人体内也可取代骨骼中的部分钙而引起骨质疏松和被日本人称为“痛痛病”的骨骼疾病; 镉中毒严重者会出现呼吸困难, 体重减轻等症状^[6]. 在当今社会中因为金属表面处理技术, 电镀、染料、

采矿等行业的发展导致的镉超标事件时有发生.

对科研工作者来说, 安全和有效地处理工业废水中的镉是一项极具挑战性的工作. 现有多种处理技术用于除去、分离和富集环境中的金属镉, 如化

收稿日期: 2013-10-26; 修订日期: 2013-12-16

基金项目: 四川省化学合成与污染控制重点实验室开放项目 [11CSPC-(1-7)]; 西华师范大学博士科研启动基金项目(10B008); 四川省高校科技创新团队建设基金项目(2010008); 西华师范大学博士科研启动基金项目(10B008)

作者简介: 杨春艳(1981~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境污染分析, E-mail: yangchunyanfb@126.com

学沉淀法^[7, 8]、浊点萃取^[9, 10]、离子交换法^[11, 12]、固相萃取^[13]、膜分离法^[14]和吸附法^[15, 16]等. 其中化学沉淀法、离子交换法、膜分离法除去废水中的重金属的成本极高, 吸附法因成本低, 操作方便, 吸附容量高等特点而得到广泛的应用. 近些年, 报道了很多天然的矿石和农作物材料被用于吸附废水中的重金属的研究, 如沸石^[17]、蒙脱土^[18, 19]、硅藻土^[20, 21]、木屑^[22]、米糠^[23]、玉米棒芯^[24]等. 分子印迹技术是具有特异选择性的新兴识别技术, 其识别能力可跟生物分子比如抗原-抗体、酶-底物间的特异识别相媲美, 同时具有生物活性物质所不具备的稳定性. 分子印迹聚合物以其特有的构效预定性、特异识别性和广泛实用性, 而被广泛应用于复杂样品中痕量物质的分离与富集^[25~27].

本研究以 Cd^{2+} 作为模板分子, 8-HQ 为配体, EGDMA 为交联剂, MAA 为功能单体, 通过 W/O/W 乳液聚合物合成了 Cd^{2+} 分子印迹聚合物微球, 利用紫外分光光度计研究了 Cd^{2+} 与配体 8-HQ 形成复合物的摩尔比; 考察了 Cd^{2+} -8-HQ 印迹聚合物的合成条件; 利用扫描电镜表征了聚合物的形貌; 对比了几种条件下合成的 Cd^{2+} 印迹聚合物的吸附量; 分析了溶液 pH 值, 聚合物与 Cd^{2+} 的结合时间, Cd^{2+} 初始浓度及温度对印迹聚合物吸附模板离子 Cd^{2+} 的影响; 探讨了聚合物的解吸溶液种类和浓度, 聚合物的循环使用性能. 实验结果表明印迹聚合物对 Cd^{2+} 具有较好的吸附能力, 考虑可用于废水中 Cd^{2+} 的去除.

1 材料与方法

1.1 实验仪器

原子吸收分光光度计 (WFX-120 A A spectrophotometer, 北京瑞利分析仪器公司, 北京, 中国); 扫描电镜 (JSM-6510, 日本电子株式会社); 傅立叶红外 (Nicolet 6700, 赛默飞世尔科技公司, 美国); 紫外分光光度计 (UV-2550, 岛津, 日本); 超纯水器 (Human Up 900, Human 公司, 韩国).

1.2 实验药品

甲基丙烯酸 (AR, 国药集团化学试剂有限公司); 8-羟基喹啉 (8-HQ, AR, 成都科龙试剂有限公司); 乙二醇二甲基丙烯酸酯 (EGDMA, AR, 阿拉丁试剂); 偶氮二异丁腈 (AIBN, AR, 国药集团化学试剂有限公司); 硝酸镉 [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, AR, 国药集团化学试剂有限公司]; 司班 80 (Span80, AR, 国药集团化学试剂有限公司); 甲苯 (AR, 四川科龙试

剂有限公司); 溴化钾 (KBr, 光谱纯, 赛默飞世尔科技公司, 美国); 超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$); 其他试剂均为分析纯.

1.3 Cd^{2+} 与 8-羟基喹啉络合物的络合配比确定

以乙醇为溶剂, 配制 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 8-HQ 溶液和 $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸镉溶液, 取 3 mL 的 8-HQ 溶液于比色皿中, 按照不同的摩尔比加入不同体积的 Cd^{2+} 溶液, 用紫外分光光度计测它们的吸光度, 通过吸光度的变化趋势确定 Cd^{2+} 与 8-HQ 络合物的络合配比 (如图 1). 从图 1 中可以看到在没有加入 Cd^{2+} 溶液时 8-HQ 在波长为 374 nm 处没有吸收峰, 随着 Cd^{2+} 溶液的量的增加其吸收峰在逐渐增强, 而在 308 nm 处的吸收峰在逐渐减弱, 当它们的摩尔比大于 1:1 时, 在 308 nm 和 374 nm 处吸收峰几乎不再发生明显变化, 同时通过对波长为 308 nm 和 374 nm 处的吸光度对摩尔比作图, 可以更直观地看到当它们的摩尔比为 1:1 时, 在这两个波长处的吸光度达到峰值 (308 nm 处达到最小, 374 nm 处达到最大), 当摩尔比大于 1:1 时, 吸光度基本保持不变, 由此得出 Cd^{2+} 与 8-HQ 络合物的最佳络合配比为 1:1.

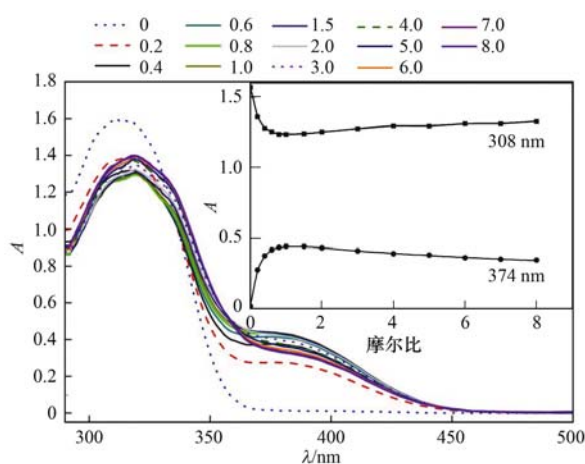


图 1 $\text{Cd}(\text{II})$ 与 8-HQ 不同摩尔比溶液的紫外可见光谱
Fig. 1 UV spectra of the solution of $\text{Cd}(\text{II})$ ions and 8-HQ with different molar ratio

1.4 Cd^{2+} 分子印迹聚合物的合成

利用 W/O/W 反相微乳聚合法合成 MIP, 首先用 1.0 mmol $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 1.0 mmol 的 8-HQ 反应得到 $\text{Cd}(\text{II})$ -8-HQ 络合物, 加入 0.043 mL 的 MAA, 混合均匀, 形成内水相; 然后取一定量的 Span80, 甲苯及 1 mL EGDMA 混合均匀, 形成有机相, 并且将内水相与有机相混合, 超声 15 min, 使其形成稳定的 W/O 乳液; 最后将一定体积的含有 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 十二烷基磺酸钠和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸

镁的外水相溶液与 W/O 乳液混合均匀形成 W/O/W 乳液,在氮气保护下加入 0.2 g AIBN,密封,水浴加热 70℃ 反应 24 h. 反应结束后,趁热过滤,并用 0.5 mol·L⁻¹ 硝酸洗去模板 Cd²⁺,直到检测不到 Cd²⁺ 为止,然后用超纯水将聚合物洗至中性,真空干燥.

空白印迹聚合物(NIP)的合成除了不加模板

Cd²⁺ 外和 MIP 的合成步骤是一致的.

2 结果与讨论

2.1 Cd²⁺ 分子印迹聚合物合成条件的优化

考察了合成 MIP 的条件,主要从改变外水相、致孔剂和乳化剂的用量方面合成了 4 种 MIP,条件如表 1 所示.

表 1 实验中所用到的乳化剂、外水相及致孔剂的用量

Table 1 Dosage of emulsifiers, external water phase and pore-foaming agent in the experiment

MIP(金属与配体的比值)	$n(\text{Cd}^{2+})/\text{mmol}$	$V(\text{Span80})/\text{mL}$	$V(\text{外水相})/\text{mL}$	$V(\text{甲苯})/\text{mL}$
MIP-1(1:1)	1.0	0.05	25	0.5
MIP-2(1:1)	1.0	0.1	50	3
MIP-3(1:1)	1.0	0.1	25	0.5
MIP-4(1:1)	1.0	0.1	25	3

2.2 分子印迹聚合物的扫描电镜表征

用扫描电镜表征分子印迹聚合物的形貌,如图 2 所示. 从中可以看出 MIP-1、MIP-2 的形貌均呈球形,且比较均匀,MIP-1 的直径约为 50 μm 左右,MIP-2 的直径在 1~3 μm 之间,而 MIP-3、MIP-4 形貌不规则,有团聚成大块的现象. NIP 也呈规则的球形,粒径约为 3~8 μm. 由此可以看出,在加了模板 Cd²⁺ 时合成的 MIP 的粒径要比不加模板分子合成的 NIP 的粒径小(NIP 按照 MIP-2 合成方法),而微球的粒径小则比表面积大,这有利于 MIP 对 Cd²⁺ 的吸附.

2.3 MIP-1、MIP-2、MIP-3 和 MIP-4 吸附容量对比

分别称取 10 mg 的 MIP-1、MIP-2、MIP-3 和 MIP-4 于 50 mL 的锥形瓶中,分别加入 40 μg·mL⁻¹ 和 100 μg·mL⁻¹ 的 Cd²⁺ 溶液,振荡 2 h,离心(10 000 r·min⁻¹, 3 min),用 FAAS 测其上清液中 Cd²⁺ 的浓度,计算其吸附容量,实验结果如图 3 所示. 从中可以看出 MIP-2 对 Cd²⁺ 的吸附容量最高,分别为 4.131 5 mg·g⁻¹ (40 μg·mL⁻¹) 和 4.273 0 mg·g⁻¹ (100 μg·mL⁻¹),且 MIP-2 对 Cd²⁺ 的吸附容量几乎是 MIP-1 的 3 倍. 所以以下实验以 MIP-2 为研究对象,简称为 MIP.

2.4 吸附性能研究

2.4.1 溶液 pH 值对 MIP 和 NIP 吸附性能的影响

分别准确称取 10 mg MIP 和 NIP 于 50 mL 锥形瓶中,加入 5.0 mL 100 μg·mL⁻¹ 不同 pH 的 Cd²⁺ 溶液,振荡 1.5 h,离心取上清液,用 FAAS 测定吸附后溶液中剩余的 Cd²⁺ 的含量. 计算其在不同 pH 值时的吸附容量,以 pH 值为横坐标,吸附容量为纵坐标

作图(如图 4). 从图 4 中可以看出,当 pH 在 3~7 时 NIP 和 MIP 对 Cd²⁺ 的吸附容量随着溶液的 pH 值增大而增大,在 pH 等于 7 时达到最大,当 pH 为 7.5 时 NIP 和 MIP 对 Cd²⁺ 的吸附容量却有所降低. 吸附容量随着 pH 值的变化原因可能是在较低 pH 时,溶液中存在的大量 H⁺ 离子使 MIP 中配体 8-HQ 的—NH 和—OH 出现了不同程度的质子化现象,使得 Cd²⁺ 与 8-HQ 的结合能力降低,从而导致二者形成的配合物的条件稳定常数降低,因此 MIP 吸附 Cd²⁺ 的吸附容量较低;随着 pH 值的增大,H⁺ 浓度降低,—NH 和—OH 的质子化作用减弱,Cd²⁺ 与—NH 和—OH 的配位作用增强,从而导致其吸附容量的增加,因此选用 pH 7.0 为最佳吸附条件. 从图 4 中还可以看出在 pH 为 7.0 时,MIP 吸附 Cd²⁺ 的吸附量是 NIP 的 2 倍,说明 MIP 对 Cd²⁺ 有特异识别性能.

2.4.2 MIP 和 NIP 的吸附动力学

准确称取 50 mg MIP 和 NIP 于 250 mL 的锥形瓶中,加入 25 mL 100 μg·mL⁻¹ pH 7.0 的 Cd²⁺ 溶液,25℃ 下振荡,间隔不同时间离心取上清液,用 FAAS 测定吸附后溶液中剩余 Cd²⁺ 的含量. 计算吸附不同时间时的吸附容量. 图 5 为 MIP 和 NIP 吸附 Cd²⁺ 的吸附容量随着时间的变化曲线. 从中可以看出 MIP 在前 10 min 吸附容量迅速增大,此时吸附速率较高,随着时间的增加吸附容量也在不断的增加,当达到 15 min 时吸附容量达到最大,即达到吸附平衡. NIP 在前 5 min 时附容量迅速增大,随着时间的增加吸附容量有所下降,在图 5 中还可以看出 MIP 吸附容量比 NIP 要高得多,几乎相差两倍,说明在

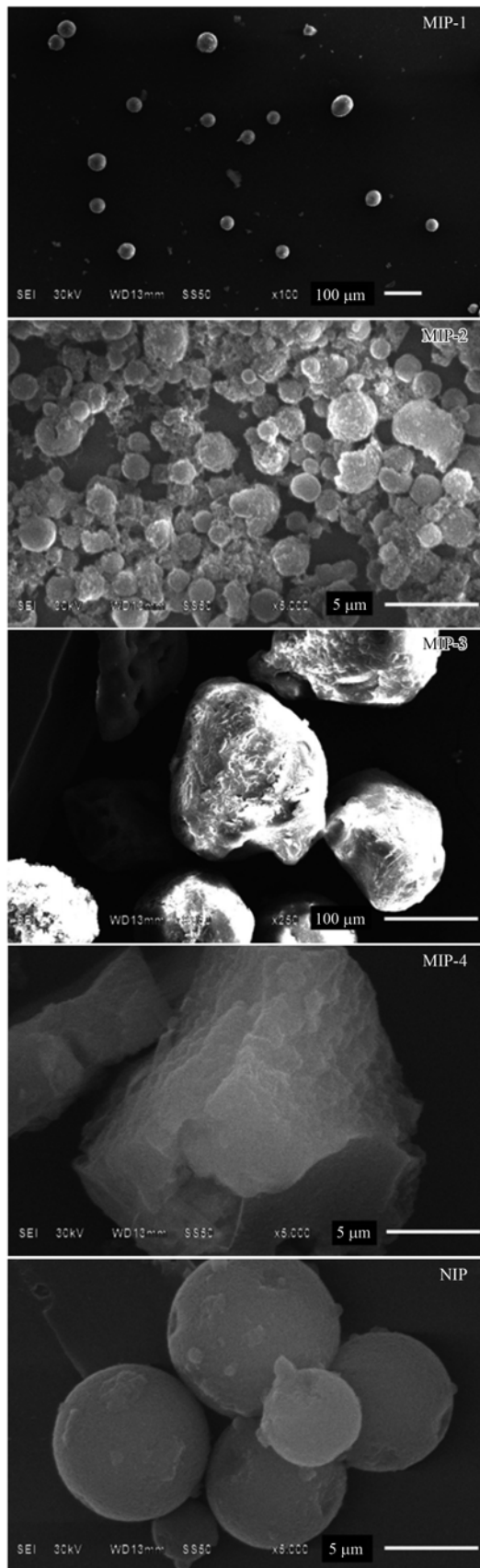


图 2 MIP 和 NIP 的扫描电镜图
Fig. 2 SEM images of MIP and NIP

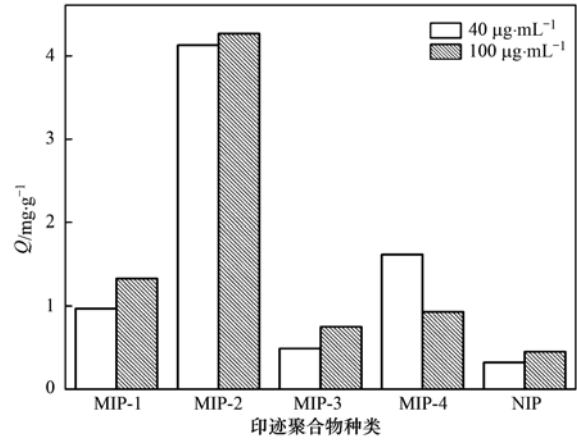


图 3 MIP-1、MIP-2、MIP-3、MIP-4 和 NIP 在不同初始浓度下的吸附容量对比

Fig. 3 Comparison chart of adsorption capacity of MIP-1, MIP-2, MIP-3, MIP-4 and NIP at different initial concentrations

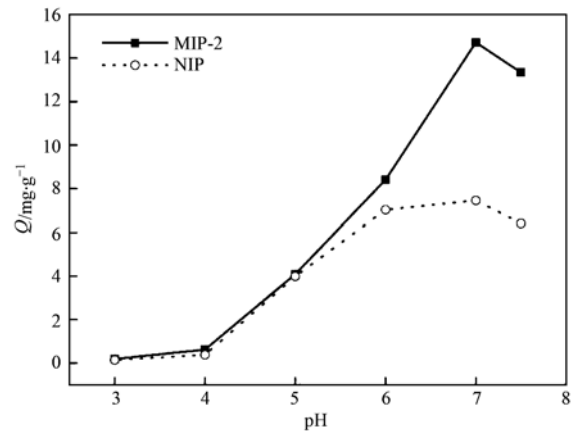


图 4 溶液 pH 值对 MIP 和 NIP 吸附 Cd^{2+} 的影响

Fig. 4 Effect on pH on MIP and NIP adsorption of Cd^{2+} ions

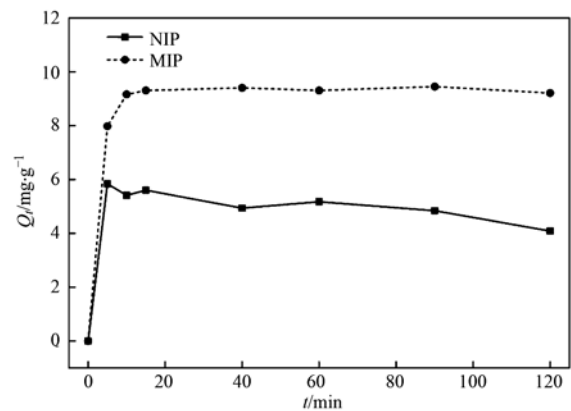


图 5 MIP 和 NIP 的动力学曲线

Fig. 5 Kinetics curve of MIP and NIP

MIP 中存在大量 Cd^{2+} 印迹空穴并对水中的 Cd^{2+} 表现出了较好的亲和性。

2.4.3 初始浓度对 MIP 吸附性能的影响

准确称取 10 mg MIP 7 份于 50 mL 锥形瓶中, 分别加入 5 mL pH 7.0, 浓度为 20、40、60、100、140、160 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 Cd(II) 溶液, 25 $^{\circ}\text{C}$ 振荡 30 min, 离心(10 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 3 min), 用 FAAS 测其上清液中 Cd^{2+} 的含量, 并计算其吸附容量. 图 6 是以初始浓度(c_i)为横坐标, 平衡吸附量(Q_e)为纵坐标绘制的 c_i - Q_e 曲线. 从中可知, MIP 对模板离子 Cd(II) 的吸附量随着溶液中 Cd^{2+} 浓度的增加而增大, 当浓度为 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时其吸附量几乎不再发生变化, 即达到吸附平衡, 其平衡吸附容量为 14.7 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

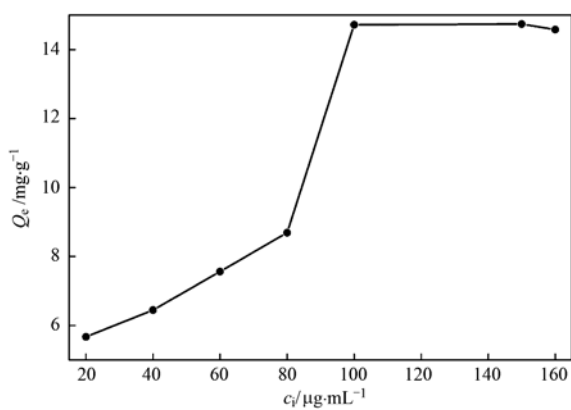


图 6 初始浓度对 MIP 吸附 Cd(II) 离子的影响

Fig. 6 Effect of initial concentration on the adsorption of Cd(II) ions on MIP

2.4.4 温度对 MIP 吸附性能的影响

准确称取 10 mg MIP 于 50 mL 锥形瓶中, 加入 5 mL 50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液, 在温度为 15、25、35、45 $^{\circ}\text{C}$ 下振荡 30 min, 离心, 用 FAAS 测其上清液中 Cd^{2+} 的含量. 图 7 为温度对 MIP 吸附 Cd^{2+} 影响的

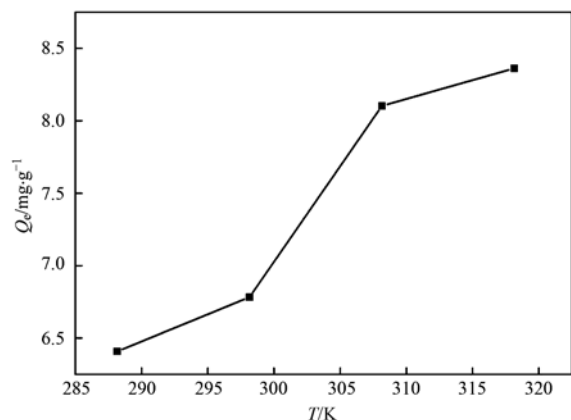


图 7 温度对 MIP 吸附 Cd(II) 离子的影响

Fig. 7 Effect of temperature on the adsorption of Cd(II) ions on MIP

变化趋势, 从中可以看出随着温度的增加, MIP 吸附 Cd^{2+} 的吸附容量是逐渐增加的, 说明 MIP 吸附 Cd^{2+} 的过程是吸热过程.

2.4.5 解吸分析

称取 200 mg MIP 于 250 mL 的锥形瓶中, 加入 50 mL pH 7.0, 浓度为 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液, 25 $^{\circ}\text{C}$ 振荡 1.0 h, 使其达到吸附平衡, 离心, 用 FAAS 测其上清液中 Cd^{2+} 的含量, 计算其吸附容量, 然后将吸附后的 MIP 用水洗至中性, 烘干备用. 准确称取 10 mg 吸附后的 MIP 于 50 mL 的锥形瓶中, 分别加入 5.0 mL 浓度分别为 0.001、0.01、0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl, HNO_3 和 1/2 H_2SO_4 , 25 $^{\circ}\text{C}$ 振荡 40 min, 离心取上清液, 用 FAAS 测其上清液中 Cd^{2+} 含量, 然后与之前测的吸附容量进行比较, 计算出其解吸率. 图 8 为不同浓度不同种类的无机酸对吸附后的 MIP 的解吸率. 从中可以看出, 无机酸种类相同时, 解吸率随着无机酸浓度的升高而增大; 无机酸浓度相同时, HCl 的解吸率最高, 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 的解吸率达到了 99.9%. 所以选择 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 为最佳解吸液.

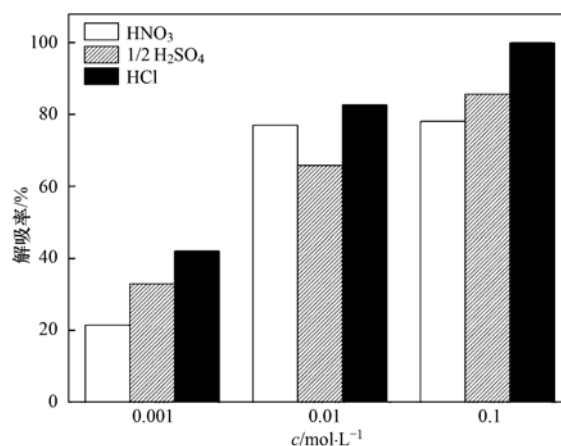


图 8 不同种类, 不同浓度的无机酸对解吸率的影响

Fig. 8 Effect of different types and concentration inorganic acid on the desorption rate

2.4.6 重复利用

准确称取 100 mg MIP 加入 50 mL pH 7.0 的 Cd^{2+} 溶液, 进行吸附实验, 测其上清液中 Cd^{2+} 浓度计算其吸附量, 然后解吸, 烘干, 再称取烘干后的聚合物的质量, 根据所得质量加入适量的 Cd^{2+} 溶液, 进行吸附实验, 重复地进行吸附-解吸实验, 结果如图 9. 从中可以看出 MIP 吸附 Cd^{2+} 的吸附容量使用 5 次后没有明显地下降, 说明该聚合物的循环重复使用性很好.

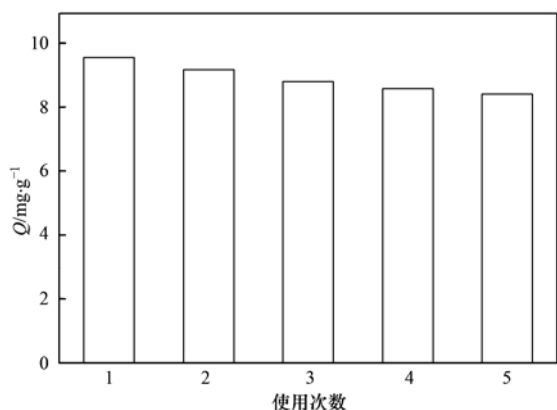


图9 MIP 吸附-解吸循环

Fig. 9 Adsorption-desorption cycle of MIP

3 结论

本研究通过 W/O/W 乳液聚合法制备了微米级的 Cd^{2+} 分子印迹聚合物微球,通过扫描电镜可以看出微球颗粒较为均匀,分散性好。该方法避免了本体聚合法中复杂的研磨筛分步骤,减少了研磨过程中不可避免的大量不规则粒子,减少了研磨导致的结合位点的损失,并且合成分子印迹聚合物的结合位点位于微球表面,传质速度较快,利于分子印迹聚合物对目标分子的吸附和洗脱,可将其作为吸附剂用于选择性的识别分离复杂样品如废水中的 Cd^{2+} , 为环境重金属污染的修复提供一定帮助。

参考文献:

- [1] Wang H, Jia Y F, Wang S F, *et al.* Bioavailability of cadmium adsorbed on various oxides minerals to wetland plant species *Phragmites australis* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1-3): 641-646.
- [2] Bang S W, Clark D S, Keasling J D. Cadmium, lead, and zinc removal by expression of the thiosulfate reductase gene from *Salmonella typhimurium* in *Escherichia coli* [J]. *Biotechnology Letters*, 2000, **22**(16): 1331-1335.
- [3] Waalkes M P. Cadmium carcinogenesis[J]. *Mutation Research*, 2003, **533**(1-2): 107-120.
- [4] Izanloo H, Nasseri S. Cadmium removal from aqueous solutions by ground pine cone [J]. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2005, **2**(1): 33-42.
- [5] Pan J L, Plant J A, Voulvoulis N, *et al.* Cadmium levels in Europe: implications for human health [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2010, **32**(1): 1-12.
- [6] Sud D, Mahajan G, Kaur M P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(14): 6017-6027.
- [7] Tufekci M, Bulut V N, Elvan H, *et al.* Determination of Pb(II), Zn(II), Cd(II), and Co(II) ions by flame atomic absorption spectrometry in food and water samples after preconcentration by coprecipitation with Mo(VI)-diethyldithiocarbamate [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, **185**(2): 1107-1115.
- [8] Duran C, Ozdes D, Sahin D, *et al.* Preconcentration of Cd(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples [J]. *Microchemical Journal*, 2011, **98**(2): 317-322.
- [9] Liao P H, Jiang S J, Sahayam A C. Cloud point extraction combined with flow injection vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry for preconcentration and determination of ultra trace Cd, Sb and Hg in water samples [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, **27**(9): 1518-1524.
- [10] Meeravali N N, Kumar S J. Determination of Cd, Pb, Cu, Ni and Mn in effluents and natural waters by a novel salt induced mixed-micelle cloud point extraction using ETAAS [J]. *Analytical Methods*, 2012, **4**(8): 2435-2440.
- [11] Misra R K, Jain S K, Khatri P K. Iminodiacetic acid functionalized cation exchange resin for adsorptive removal of Cr(VI), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from their aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(2-3): 1508-1512.
- [12] Mahmood T, Saddique M T, Naeem A, *et al.* Cation exchange removal of Cd from aqueous solution by NiO [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(2-3): 824-828.
- [13] Xiang G Q, Huang Y, Luo Y F. Solid phase extraction of trace cadmium and lead in food samples using modified peanut shell prior to determination by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Microchimica Acta*, 2009, **165**(1-2): 237-242.
- [14] Pont N, Salvadó V, Fontàs C. Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, **318**(1-2): 340-345.
- [15] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(9): 3716-3721.
- [16] Tu Y J, You C F, Chang C K. Kinetics and thermodynamics of adsorption for Cd on green manufactured nano-particles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **235-236**: 116-122.
- [17] Karimzadeh L, Nair S, Merkel B J. Effect of microbial Siderophore DFOB on Pb, Zn, and Cd sorption onto Zeolite [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2013, **19**(1): 25-37.
- [18] Bhattacharyya K G, Gupta S S. Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **136**(1): 1-13.
- [19] Wu P X, Wu W M, Li S Z, *et al.* Removal of Cd^{2+} from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169**(1-3): 824-830.
- [20] Liu J, Wang H L, Lü C X, *et al.* Remove of heavy metals (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) in water through modified diatomite [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2013, **29**(3): 445-448.

- [21] Šljivić M, Smičiklas I, Pejanović S, *et al.* Comparative study of Cu^{2+} adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia [J]. *Applied Clay Science*, 2009, **43**(1): 33-40.
- [22] Liu D L, Sun D Z, Li Y Q. Removal of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ from aqueous solutions by polyaniline on sawdust [J]. *Separation Science and Technology*, 2011, **46**(2): 321-329.
- [23] Ye H P, Zhu Q, Du D Y. Adsorptive removal of $\text{Cd}(\text{II})$ from aqueous solution using natural and modified rice husk [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(14): 5175-5179.
- [24] Shen J C, Duvnjak Z. Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corn cob particles [J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**(11): 3446-3454.
- [25] Que X H, Liu B Q, Fu L B, *et al.* Molecular imprint for electrochemical detection of streptomycin residues using enzyme signal amplification [J]. *Electroanalysis*, 2013, **25**(2): 531-537.
- [26] 李薇, 叶芝祥. 分子印迹-化学发光分析法测定水中苯酚的研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(11): 2829-2834.
- [27] Alexiadou D K, Maragou N C, Thomaidis N S, *et al.* Molecularly imprinted polymers for bisphenol A for HPLC and SPE from water and milk [J]. *Journal of Separation Science*, 2008, **31**(12): 2272-2282.

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址:<http://www.hjcx.ac.cn>)。该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能,欢迎广大作者、读者和审稿专家使用。目前我刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行。作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面上给出的提示投稿即可。如果您在使用过程中有问题,请及时与我刊编辑部联系。

邮政地址:北京市海淀区双清路18号《环境科学》编辑部

邮 编:100085

电 话:010-62941102,010-62849343

传 真:010-62849343

E-mail:hjcx@rcees.ac.cn

网 址:www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

Comparative Analysis on Meteorological Condition for Persistent Haze Cases in Summer and Winter in Beijing	LIAO Xiao-nong, ZHANG Xiao-ling, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2031)
Size Distributions of Water-Soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Fukang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2045)
Study on Transition Metals in Airborne Particulate Matter in Shanghai City's Subway	BAO Liang-man, LEI Qian-tao, TAN Ming-guang, <i>et al.</i> (2052)
Heavy Metal Concentrations in Mosses from Qiyi Glacier Region	MA Juan-juan, LI Zhen (2060)
Distributions of Dimethylsulfide and Dimethylsulfoniopropionate and Influencing Factors in the East China Sea and the Southern Yellow Sea During the Winter	SONG Yi-zhu, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (2067)
Pollution by Heavy Metals in the Petrochemical Sewage Waters of the Sea Area of Daya Bay and Assessment on Potential Ecological Risks	XU Shan-nan, LI Chun-hou, XU Jiao-jiao, <i>et al.</i> (2075)
Distribution of Perfluorinated Compounds in Surface Water of Shenzhen Reservoir Groups	WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, HE Long, <i>et al.</i> (2085)
Contamination and Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Epikarst Spring Water	SUN Yu-chuan, SHEN Li-cheng, YUAN Dao-xian (2091)
Biogeochemical Processes of the Major Ions and Dissolved Inorganic Carbon in the Guijiang River	TANG Wen-kui, TAO Zhen, GAO Quan-zhou, <i>et al.</i> (2099)
Hydrologic Processes of the Different Landscape Zones in Fenhe River Headwater Catchment	YANG Yong-gang, LI Cai-mei, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i> (2108)
Assessment of Groundwater Quality of Different Aquifers in Tongzhou Area in Beijing Plain and Its Chemical Characteristics Analysis	GUO Gao-xuan, JU Yi-wen, ZHAI Hang, <i>et al.</i> (2114)
Models for Quantification of Fluid Saturation in Two-Phase Flow System by Light Transmission Method and Its Application	ZHANG Yan-hong, YE Shu-jun, WU Ji-chun (2120)
Nitrogen Leaching and Associated Environmental Health Effect in Sloping Cropland of Purple Soil	CHEN Wei-liang, GAO Yang, LIN Yong-ming, <i>et al.</i> (2129)
Research on Land Use Structure Optimization Based on Nonpoint Source Dissolved Nitrogen Load Estimation in Shuashui Watershed	LU Yu-chao, BI Meng-fei, LI Ze-li, <i>et al.</i> (2139)
Nitrogen and Organic Matter Vertical Distribution Characteristics and Evaluation in Ancient Canal Sediments of Zhenjiang Old Town	ZHOU Xiao-hong, LI Yi-min, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (2148)
Effects of Two Submerged Macrophytes on Dissolved Inorganic Nitrogen in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, LI Yang, SUN Gong-xian (2156)
Bioavailable Phosphorus on Suspended Solids of Lake Under Short-term and Repeated Sediment Disturbance	WU Xiao-fei, LI Da-peng (2164)
Influence of Different Disturbance Intensity on the Phosphorus Adsorption and Immobilization by the Sediments from an Inner City Heavily Polluted Canal	WANG Shang, LI Da-peng (2171)
Effect of Feed Residues on the Release of Nitrogen and Phosphorus of Pond Sediment	LÜ Yuan-jiao, LI Rui-jiao, ZHANG Nian, <i>et al.</i> (2178)
Delivery and Release of Sediment PAHs During Resuspension	WANG Xiao-hui, BI Chun-juan, HAN Jing-chao (2185)
Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Redox Reactions of Mercury	ZHAO Shi-bo, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2193)
Removal of Fluorescent Whitening Agent by Hydrogen Peroxide Oxidation Catalyzed by Activated Carbon	LIU Hai-long, ZHANG Zhong-min, ZHAO Xia, <i>et al.</i> (2201)
Kinetics of Alkylphenols Degradation in Aqueous Phase with Excilamp Irradiation	LIU Yu-hai, YE Zhao-lian, WEN Ying-pin, <i>et al.</i> (2209)
AF + BAF for Treating Effluent in the Sewage Plant of the Resin and Chemical Industry Park	TU Yong, LIU Wei-jing, ZHANG Yao-hui, <i>et al.</i> (2216)
Synthesis and Adsorption Property of Cd(II)-8-hydroxyquinoline Molecularly Imprinted Polymer Microspheres	YANG Chun-yan, CHEN Fu-bin, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2223)
Simultaneous Nitrification and Denitrification in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, NIAN Yong-jia, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2230)
Effect of PLA/Starch Slow-Release Carbon Source on Biological Denitrification	TANG Dan-qi, WANG Juan, ZHENG Tian-long, <i>et al.</i> (2236)
Impacts of Filamentous Bulking on Treatment Effect and Fouling Characteristics of Nonwoven Bioreactor	SHI Kuan, XUE Gang, GAO Pin, <i>et al.</i> (2241)
Optimization for Phosphorous Removal in Thickening and Dewatering Sludge Water by Polyaluminum Chloride	ZHOU Zhen, HU Da-long, QIAO Wei-min, <i>et al.</i> (2249)
Simulation of Long-Range Transport Potential of POPs in Poyang Lake	GONG Xiao-feng, XIANG Hong-rui, CHEN Chun-li, <i>et al.</i> (2256)
Uncertainty Analysis of Ecological Risk Assessment Caused by Heavy-metals Deposition from MSWI Emission	LIAO Zhi-heng, SUN Jia-ren, WU Dui, <i>et al.</i> (2264)
Risk Assessment and Countermeasures of BTEX Contamination in Soils of Typical Pesticide Factory	TAN Bing, WANG Tie-yu, LI Qi-feng, <i>et al.</i> (2272)
Levels Distribution and Risk Assessment of the Indicator and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Ten Different Species of Marine Fish of Bohai Bay, China	WANG Sha-sha, GAO Li-rong, TIAN Yi-ling, <i>et al.</i> (2281)
Detection of Biohazardous Materials in Water upon the Characteristics of Fluorescent Sensor Flex	ZHAO Wei, WANG Zhao, CAI Qiang, <i>et al.</i> (2287)
Generation and Release of Microcystin-LR by <i>Microcystis aeruginosa</i> Under Hydroquinone Inhibition	ZHANG Yuan-chun, LIANG Wen-yan, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (2294)
Culture Medium Based on Biogas Slurry and Breeding of Oil Chlorella	ZHAO Feng-min, MEI Shuai, CAO You-fu, <i>et al.</i> (2300)
Microbial Diversity and Ammonia-Oxidizing Microorganism of a Soil Sample Near an Acid Mine Drainage Lake	LIU Ying, WANG Li-hua, HAO Chun-bo, <i>et al.</i> (2305)
Effects of <i>Corbicula fluminea</i> Bioturbation on the Community Composition and Abundance of Ammonia-Oxidizing Archaea and Bacteria in Surface Sediments	WANG Xue, ZHAO Da-yong, ZENG Jin, <i>et al.</i> (2314)
Methanogenic Activity and Methanogen Diversity in Marine Gas Field Sediments	TIAN Qi, WANG Jia, FAN Xiao-lei, <i>et al.</i> (2322)
Effect of the Potential on Bacterial Community Under Illumination by DGGE and T-RFLP	WU Yi-cheng, DENG Huan, XIAO Yong, <i>et al.</i> (2328)
Isolation and Characterization of Two Bacteria with Heavy Metal Resistance and Phosphate Solubilizing Capability	TIAN Jiang, PENG Xia-wei, LI Xia, <i>et al.</i> (2334)
Identification and Denitrification Characteristics of a Psychrotolerant Facultative Basophilic Aerobic Denitrifier	WANG Zhao-yang, CHEN Guo-yao, JIANG Ke, <i>et al.</i> (2341)
Effects of Ryegrass and Arbuscular Mycorrhiza on Activities of Antioxidant Enzymes, Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Different Varieties of Tomato	JIANG Ling, YANG Yun, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (2349)
Response of Active Nitrogen to Salinity in a Soil from the Yellow River Delta	LI Ling, QIU Shao-jun, CHEN Yin-ping, <i>et al.</i> (2358)
Variation of Soil Nitrogen During <i>in situ</i> Mineralization Process Under Different Grasslands in the Mountainous Area of Southern Ningxia, Northwest China	JIANG Yue-li, ZHAO Tong, YAN Hao, <i>et al.</i> (2365)
Effects of Long-Term Application of Pig Manure Containing Residual Tetracycline on the Formation of Drug-Resistant Bacteria and Resistance Genes	ZHANG Jun, YANG Xiao-hong, GE Feng, <i>et al.</i> (2374)
Long-Term Effects of Tillage Methods on Heavy Metal Accumulation and Availability in Purple Paddy Soil	CHANG Tong-ju, CUI Xiao-qiang, RUAN Zhen, <i>et al.</i> (2381)
Environmental Geochemical Baseline of Heavy Metals in Soils of the Ili River Basin and Pollution Evaluation	ZHAO Xin-ru, Telajin Nasier, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2392)
Distribution Patterns and Pollution Assessments of Heavy Metals in the <i>Spartina alterniflora</i> Salt-Marsh Wetland of Rudong, Jiangsu Province	ZHANG Long-hui, DU Yong-fen, WANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2401)
Temporal-Spatial Distribution of Agricultural Diffuse Nitrogen Pollution and Relationship with Soil Respiration and Nitrification	OUYANG Wei, CAI Guan-qing, HUANG Hao-bo, <i>et al.</i> (2411)
Soil Respiration and Carbon Balance in Wheat Field Under Conservation Tillage	ZHANG Sai, WANG Long-chang, HUANG Zhao-cun, <i>et al.</i> (2419)
Comparison of Soil Respiration in Natural <i>Castanopsis carlesii</i> Forest and Plantation Forest	WU Jun-jun, YANG Zhi-jie, WENG Fa-jin, <i>et al.</i> (2426)
Influences of Hydraulic Retention Time on the Ethanol Type Fermentation Hydrogen Production System in a Hybrid Anaerobic Baffled Reactor	LIU Xiao-ye, ZHANG Hong, LI Yong-feng (2433)

《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)

2014年6月15日 第35卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 6 Jun. 15, 2014

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