

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第7期

Vol.36 No.7

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

2013年12月中国中东部地区严重灰霾期间上海市颗粒物的输送途径及潜在源区贡献分析	李莉, 蔡蓓琳, 周敏 (2327)
长三角冬季一次霾过程气溶胶及其水溶性离子的区域分布特征	王曼婷, 朱彬, 王红磊, 薛国强, 何俊, 徐宏辉, 曹锦飞 (2337)
北京城区大气 PM _{2.5} 主要化学组分构成研究	刘保献, 杨懂艳, 张大伟, 陈添, 赵红帅, 陈圆圆, 陆皓昀 (2346)
2014年春季山东省 PM _{2.5} 跨界输送研究	贾海鹰, 程念亮, 何友江, 陈云波, 杜晓惠, 单晓丽 (2353)
燃煤电厂产生和排放的 PM _{2.5} 中水溶性离子特征	马子珍, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥, 邓建国, 段雷 (2361)
南京夏季城市冠层大气 CO ₂ 浓度时空分布规律的观测	高韵秋, 刘寿东, 胡凝, 王淑敏, 邓力琛, 于洲, 张圳, 李旭辉 (2367)
北京市机动车尾气排放因子研究	樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 曲松 (2374)
北京不同污染地区园林植物对空气颗粒物的滞纳能力	张维康, 王兵, 牛香 (2381)
长三角地区火电行业主要大气污染物排放估算	丁青青, 魏伟, 沈群, 孙予罕 (2389)
基于区域循环模型 IAP-N 的安徽省农用地 N ₂ O 排放量估算	韩云芳, 韩圣慧, 严平 (2395)
不同源汇信息提取方法对区域 CO ₂ 源汇估算及其季节变化的影响评估	张芳, 周凌晔, 王玉诏 (2405)
实测/预测辽河铬(VI)水生生物基准与风险评估	王晓南, 闫振广, 刘征涛, 张聪, 王伟莉 (2414)
博尔塔拉河河水、表层底泥及河岸土壤重金属的污染和潜在危害评价	张兆永, 吉力力·阿不都外力, 姜逢清 (2422)
岩溶泉水化学性质及 δ ¹³ C _{DIC} 影响因素	赵瑞一, 吕现福, 刘子琦, 吕春艳 (2430)
柳江流域柳州断面水化学特征及无机碳汇通量分析	原雅琼, 何师意, 于爽, 孙平安, 王艳雪, 武招云, 李新桂, 谢明鲜, 刘文, 李瑞, 张华生 (2437)
重庆市主城区次级河流总氮总磷污染特征分析及富营养化评价	庆旭瑶, 任玉芬, 吕志强, 王效科, 庞容, 邓睿, 孟龄, 马慧雅 (2446)
三峡库区消落带土壤邻苯二甲酸二丁酯静态释放特征	王法, 王强, 木志坚, 杨志丹, 宋娇艳 (2453)
干湿循环对三峡支流消落带沉积物中可转化态氮及其形态分布的影响	林俊杰, 张帅, 杨振宇, 何立平, 周依, 张倩茹 (2459)
天山天池夏季叶绿素 a 的分布及富营养化特征研究	王斌, 马健, 王银亚, 尹湘江 (2465)
西大海湖沉积物营养盐垂直分布特征变化分析	段木春, 肖海丰, 臧淑英 (2472)
草街水库蓄水后嘉陵江浮游植物群落特征及水质评价	杨敏, 张晟, 刘朔孺 (2480)
宁波三江口水域原核生物群落结构分析	胡安谊, 李姜维, 杨晓永, 王弘杰, 于昌平 (2487)
全氟化合物对表层沉积物中细菌群落结构的影响	孙雅君, 王铁宇, 彭霞薇, 王佩 (2496)
菹草腐解-金鱼藻生长耦合作用对水质及植物生长的影响	马月, 王国祥, 曹勤, 王小云, 马杰 (2504)
生物滞留设施对城市地表径流低浓度磷吸附基质研究	李立青, 龚燕芳, 颜子钦, 单保庆 (2511)
复合填料生物渗滤系统处理城市雨水径流的研究	王晓璐, 左剑恶, 千里里, 邢薇, 缪恒峰, 阮文权 (2518)
3种典型消毒副产物对细菌抗生素抗性的影响	吕露, 张梦露, 王春明, 林惠荣, 于鑫 (2525)
基于透射光法探讨水流流速对 DNAPL 运移分布的影响	高燕维, 郑菲, 施小清, 孙媛媛, 徐红霞, 吴吉春 (2532)
BDD 和 PbO ₂ 电极电化学氧化苯并三氮唑的对比研究	伍娟丽, 张佳维, 王婷, 倪晋仁 (2540)
开放系统下方解石对邻苯二甲酸的吸附	李振炫, 黄利东, 陈艳芳, 缪晔, 刘大刚, 许正文 (2547)
碳纳米管-羟磷灰石对铅的吸附特性研究	张金利, 李宇 (2554)
刚果红分子印迹聚合物纳米微球的合成及吸附性能	常自强, 陈复彬, 张玉, 时作龙, 杨春艳, 章竹君 (2564)
碱热-酸热法合成二氧化钛-钛酸纳米管复合纳米材料对 Cd(II) 和苯酚的同步去除	雷立, 晋银佳, 王婷, 赵泉, 晏友, 刘文 (2573)
固定化菌剂对污水和牛粪中雌二醇和己烯雌酚的去除作用	李欣, 凌婉婷, 刘静娴, 孙敏霞, 高彦征, 刘娟 (2581)
PN-ANAMMOX 一体化反应器处理电子行业 PCB 废水	袁琬, 李祥, 周呈, 陈宗姮 (2591)
Fenton 氧化深度处理石化废水厂二级出水研究	王翼, 吴昌永, 周岳溪, 张雪, 董波, 陈学民 (2597)
制革废水和印染废水的综合毒性评估及鉴别	黄利, 陈文艳, 万玉山, 郑国娟, 赵远, 蔡强 (2604)
不同溶解氧条件下 A/O 系统的除碳脱氮效果和细菌群落结构变化	陈燕, 刘国华, 范强, 汪俊妍, 齐鲁, 王洪臣 (2610)
利用主要缺氧段 ORP 作为连续流单污泥污水脱氮除磷系统调控参数	王晓玲, 宋铁红, 殷宝勇, 李静文, 李紫棋, 余勇 (2617)
连续流态下以实际低基质生活污水培养好氧颗粒污泥及其脱氮性能	姚力, 信欣, 鲁航, 朱辽东, 谢思建 (2626)
广东清远电子垃圾拆解区农田土壤重金属污染评价	张金莲, 丁疆峰, 卢桂宇, 党志, 易筱筠 (2633)
山东省临沂市土壤有机氯农药滴滴涕残留量与空间分布特征	喻超, 王增辉, 王红晋, 代杰瑞, 庞绪贵, 赵西强, 刘华峰 (2641)
金华市萤石矿区土壤氟污染评价	叶群峰, 周小玲 (2648)
土壤碳收支对秸秆与秸秆生物炭还田的响应及其机制	侯亚红, 王磊, 付小花, 乐毅全 (2655)
黄土区果园和刺槐林生态系统土壤有机碳变化及影响因素	李如剑, 王蕊, 李娜娜, 姜继韶, 张彦军, 王志齐, 刘庆芳, 吴得峰, 郭胜利 (2662)
缙云山土地利用方式对土壤轻组及颗粒态有机碳氮的影响	雷利国, 江长胜, 郝庆菊 (2669)
塔里木河上游典型绿洲土壤酶活性与环境因子相关分析	朱美玲, 贡璐, 张龙龙 (2678)
不同部位玉米秸秆对两种质地黑土 CO ₂ 排放和微生物量的影响	刘四义, 梁爱珍, 杨学明, 张晓平, 贾淑霞, 陈学文, 张士秀, 孙冰洁, 陈升龙 (2686)
1株对叔丁基邻苯二酚降解菌的筛选鉴定及响应面法优化其降解	贺强礼, 刘文斌, 杨海君, 彭晓霞, 关向杰, 黄水娥 (2695)
耐高浓度沼液产油小球藻的分离鉴定与特征分析	杨周, 王文国, 马丹炜, 汤晓玉, 胡启春 (2707)
水介质中 C ₆₀ 纳米晶体颗粒与 Cu ²⁺ 对小鼠腹腔巨噬细胞的复合毒性研究	于叶, 卞为林, 张慧敏, 张波, 何义亮 (2713)
地表水体中同时分析 18 种糖皮质激素方法的建立	郭文景, 常红, 孙德智, 吴丰昌, 杨浩 (2719)
《环境科学》征订启事 (2553) 《环境科学》征稿简则 (2640) 信息 (2546, 2609, 2616, 2647)	

刚果红分子印迹聚合物纳米微球的合成及吸附性能

常自强¹, 陈复彬¹, 张玉¹, 时作龙², 杨春艳^{1*}, 章竹君³

(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. 兵器工业卫生研究所, 西安 710065; 3. 陕西师范大学化学化工学院, 西安 710062)

摘要: 本研究以刚果红为模板分子, α -甲基丙烯酸(MAA)为功能单体, 二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)为交联剂, 乙腈为致孔剂, 2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 采用沉淀聚合法制备了刚果红分子印迹聚合物纳米微球(MIP)。通过扫描、透射电镜对聚合物的结构和形貌进行了表征, 结果显示制备的MIP微球的粒径在90 nm左右, 粒径较为均匀。利用氮气吸附脱附实验测定了聚合物颗粒的比表面积和孔容。并对诸多吸附影响因素以及分子印迹聚合物的吸附能力、选择性和重复利用率进行了分析。结果表明, MIP对刚果红表现出较好的选择性识别能力, 可多次循环使用, 能用于染料废水中刚果红的选择性吸附。

关键词: 刚果红; 分子印迹聚合物; 纳米微球; 沉淀聚合法; 选择性; 吸附

中图分类号: X703; X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)07-2564-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.07.032

Synthesis and Study on Adsorption Property of Congo Red Molecularly Imprinted Polymer Nanospheres

CHANG Zi-qiang¹, CHEN Fu-bin¹, ZHANG Yu¹, SHI Zuo-long², YANG Chun-yan^{1*}, ZHANG Zhu-jun³

(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. Institute of Industrial Hygiene of Ordnance Industry, Xi'an 710065 China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: Molecularly imprinted polymer nanospheres (MIP) were prepared with Congo red as the template, methacrylic acid (MAA) as a functional monomer, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as the cross linker, azodiisobutyronitrile (AIBN) as an initiator, and acetonitrile as the porogen by precipitation polymerization. The morphology of MIP was characterized by SEM and TEM which showed that the diameter of MIP was nanometer grade (90 nm) and the shape was homogeneous. The specific surface area and pore volumes of MIP and NIP were examined through Brunauer-Emmett-Teller method of nitrogen adsorption experiments. Then, the adsorption and selective recognition ability of MIPs were evaluated using the equilibrium rebinding experiments. The results indicated that the prepared MIP showed a good selectivity recognition ability to its template. It concluded that MIP could be employed as an effective material for removing Congo red from waste water.

Key words: congo red; molecularly imprinted polymers; nanospheres; precipitation polymerization; selectivity; recognition

分子印迹技术(molecular imprinting technology, MIT)是模拟体内抗原与抗体之间的相互作用发展起来的一种新型技术^[1]。它是指以特定的分子为模板分子, 将其与合适的功能单体相结合, 在致孔剂的作用下形成预组装的可逆性复合物, 然后再加入合适的交联剂和引发剂在一定条件下使它们发生聚合反应形成需要的分子印迹聚合物。用洗脱液洗去模板分子之后在聚合物中就会留下与模板分子结构相似、大小相匹配的空腔, 当该聚合物与模板分子再次结合时能选择性地识别模板分子^[2-5]。基于该技术制备的分子印迹聚合物具有选择性高、抗恶劣环境能力强、稳定性好、使用寿命长、应用范围广等特点。目前, 分子印迹技术被广泛应用于药物分析^[6,7]、环境分析^[8-10]、色谱分离^[11]、人工模拟抗体^[12]、化学传感器^[13-15]、食品分析^[16]等领域。

众所周知, 染料是一类稳定难降解的有机物, 染

料工业是化学工业中对环境污染严重的产业之一, 在整个染料生产过程中流失的染料占了全部染料产量的15%, 并且其中的偶氮染料占了相当大的比例。刚果红就是一种典型的致癌联苯胺类直接双偶氮染料, 代谢之后就成为了联苯胺, 联苯胺是人类所熟知的一种致癌物质^[17-20]。刚果红结构复杂并且具有高度的水溶性, 一旦被直接排放到环境中, 它的污染将是持久性的。目前, 除去被污染水体中刚果红的方法主要有吸附法^[17-21]、光催化降解法^[22]、生物降解法^[23]等, 但研究比较多的还是吸附法, 相对

收稿日期: 2014-10-15; 修订日期: 2015-01-16

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)); 西华师范大学青年教师科研资助专项(13D009)

作者简介: 常自强(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为分子印迹聚合物的合成及吸附性能, E-mail: changzhiqing_123@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yangchunyanf@126.com

于其他环境修复方法而言,吸附具有高效、范围广、过程简单等特点。因此,研究出高效、经济、对环境友好的刚果红吸附剂仍是非常重要的。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,而被作为吸附剂^[24~28]广泛应用。纳米技术作为 20 世纪 90 年代初迅速发展起来的新兴科技,其发展为解决传统分子印迹研究遇到的困难带来了希望。因为纳米结构的分子印迹聚合物不需研磨、筛分等工序,识别点不易破坏;具有极大的比表面积表现出较高的结合容量,模板分子更容易接近到 MIP 上的结合位点,从而表现出较快的结合动力学特性^[29]。

本研究选用刚果红作为模板分子, α -甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)为交联剂,乙腈为致孔剂,2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,采用沉淀聚合法制备了能够特异性吸附刚果红的纳米分子印迹聚合物(MIP),利用扫描和透射电镜表征聚合物的形貌;分析了溶液 pH 值,聚合物与刚果红的结合时间,刚果红初始浓度及温度对印迹聚合物吸附模板分子的影响;研究循环使用性能。同时,还合成了空白印迹聚合物(NIP),将其与刚果红分子印迹聚合物作了对比研究。实验结果表明印迹聚合物对刚果红具有较好的选择性吸附能力,考虑可用于染料废水中刚果红的吸附分离。

1 材料与方法

1.1 仪器及药品

药品:刚果红(AR,国药集团化学试剂有限公司), α -甲基丙烯酸(MAA,GC,国药集团化学试剂有限公司),二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA,分析纯,阿拉丁试剂),2,2-偶氮二异丁腈(AIBN,AR,国药集团化学试剂有限公司),乙腈(AR,四川科龙试剂有限公司),超纯水。

仪器:扫描电子显微镜(JSM-6510LV,日本电子株式会社);全自动气体吸附和检测系统(Autosorb-IQ-MP Pulsar LC-D200,美国康塔仪器公司);透射电子显微镜(Tecna G20,FEI 公司);紫外-可见分光光度计(UV2550,日本岛津公司);高速离心机(TG16K-II);超纯水器(Human UP 900 型,Human 公司)。

1.2 刚果红分子印迹聚合物的制备

在 150 mL 圆底烧瓶中加入 2 mmol 刚果红、8 mmol α -甲基丙烯酸和 100 mL 乙腈超声 10 min 放入

冰箱中 24 h 使模板分子与功能单体充分相互作用,加入 40 mmol EGDMA、200 mg AIBN,超声脱气,充氮气 10 min 脱氧密封,然后将密封的圆底烧瓶放入电热恒温油浴锅中 70℃ 热引发聚合 24 h。将得到的沉淀聚合物用体积比为 6:1 的甲醇:冰乙酸溶液索氏提取 48 h 除去模板分子、未聚合的交联剂和功能单体,再用 150 mL 甲醇溶液索氏提取洗脱 48 h 除去残留的乙酸,再用丙酮反复沉降去除过细微粒,60℃ 真空干燥 24 h,得到分子印迹微球(MIP)。空白印迹微球(NIP)的制备除不加入模板分子以外其余步骤均与 MIP 的制备过程完全相同。

1.3 溶液 pH 值对 MIP 吸附效果的影响

准确称取 MIP 和 NIP 各 10 份(每份 10 mg),置于相应的 5 mL 离心管中,加入 4 mL 浓度为 200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ pH 分别为 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 的刚果红水溶液,在 30℃ 下搅拌 1 h,然后在 10 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min,取清液 2.5 mL 于 10 mL 比色管中用二次水稀释至刻线,用紫外可见分光光度计测定吸附后溶液中剩余刚果红的含量。

1.4 动力学实验

准确称取 MIP 和 NIP 各 10 份(每份 10 mg),置于相应的 5 mL 离心管中,加入 4 mL 浓度为 200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ pH 为 7 的刚果红水溶液,分别于 30℃ 下搅拌不同的时间,然后在 10 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min,取清液 2.5 mL 于 10 mL 比色管中用二次水稀释至刻线,用紫外可见分光光度计测定吸附后溶液中剩余刚果红的含量。

1.5 初始浓度的影响

准确称取 MIP 和 NIP 各 12 份(每份 10 mg),置于相应的 5 mL 离心管中,加入 4 mL pH 为 7 不同浓度的刚果红水溶液,在 30℃ 下搅拌 1 h,然后在 10 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min,取清液 2.5 mL 于 10 mL 比色管中用二次水稀释至刻线,用紫外可见分光光度计测定吸附后溶液中剩余刚果红的含量。

1.6 热力学实验

准确称取 MIP 和 NIP 各 8 份(每份 10 mg),置于相应的 5 mL 离心管中,加入 4 mL 浓度为 200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ pH 为 7 的刚果红水溶液,分别于不同温度下搅拌 1 h,然后在 10 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min,取清液 2.5 mL 于 10 mL 比色管中用二次水稀释至刻线,用紫外可见分光光度计测定吸附后溶液中剩余刚果红的含量。

1.7 聚合物的表征

利用扫描电镜和透射电镜对 MIP 和 NIP 的形貌进行分析,采用全自动气体吸附和检测系统对分子印迹聚合物的比表面积和孔容进行分析.

2 结果与讨论

2.1 扫描和透射电镜分析

图 1 是 MIP 和 NIP 的扫描和透射电镜图,可以看出 MIP 和 NIP 都呈规则的球形,MIP 粒径约为 90 nm 左右,NIP 约为 140 nm 左右. 并且由扫描电镜和

透射电镜可以看出 MIP 与 NIP 表面比较粗糙,应该是致孔剂和模板分子洗脱后留下的空穴.

2.2 比表面积和孔容分布分析

氮气吸附脱附实验结果表明:MIP 的比表面积、孔容分别为 $83.250\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.209\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$; NIP 的比表面积、孔容分别为 $148.414\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.788\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. MIP 的表面积和孔容都小于 NIP,而在吸附实验中证明 MIP 吸附刚果红的能力远远高于 NIP,进一步说明了 MIP 的吸附能力源于特异性位点吸附.

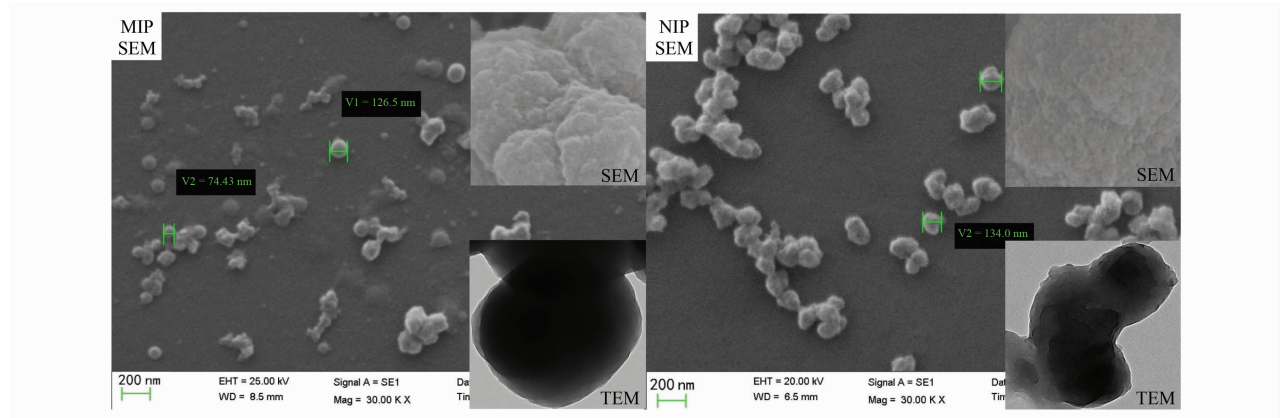


图 1 MIP 和 NIP 扫描电镜和透射电镜图
Fig. 1 SEM and TEM images of MIP and NIP

2.3 pH 的影响

考察了 pH 为 3~12 范围内溶液酸碱度对刚果红分子印迹聚合物吸附性能的影响(图 2). 由图 2 可知,在 pH 为 3~7 范围内,聚合物的吸附容量随着 pH 的增大依次增加;当 pH 为 7 时,聚合物的吸附容量达到最大($Q_m = 17.706\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$);当 $\text{pH} > 7$ 时,聚合物的吸附容量急剧下降,所以选择 $\text{pH} = 7$ 为最佳吸附条件. 产生这种现象的原因可能是在 pH 较低的溶液中刚果红更容易质子化,不利于与

MIP 上的官能团产生作用,导致吸附量较低; $\text{pH} > 7$ 之后, MIP 上弱酸性的可识别刚果红的官能团—COOH可能与碱作用成盐,也不利于 MIP 对刚果红的吸附,从而导致吸附量到达最高点之后又降低.

2.4 吸附动力学

以吸附动力学研究了刚果红分子印迹聚合物吸附刚果红过程中吸附容量随时间的变化情况. 从图 3 可看出,20 min 之前刚果红分子印迹聚合物的吸

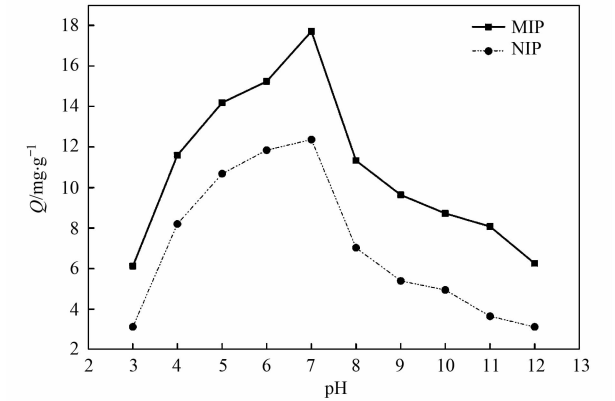


图 2 溶液 pH 对吸附容量的影响
Fig. 2 Effects of pH on adsorption capacity

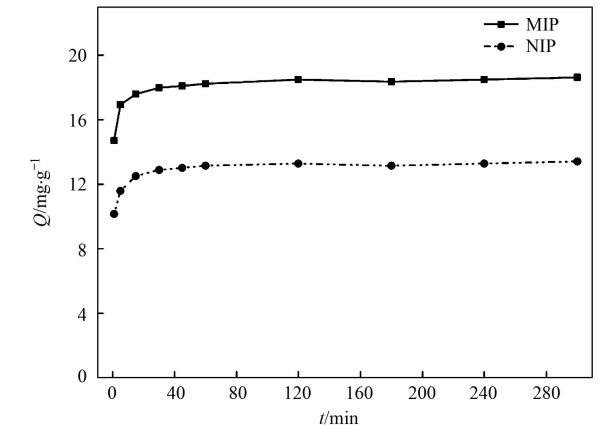


图 3 MIP 和 NIP 的吸附动力学曲线
Fig. 3 Adsorption kinetic curves of MIP and NIP

附速率较高,在 30 min 以后几乎没有变化,达到吸附平衡,快速地吸附平衡表明,刚果红分子印迹聚合物对刚果红具有良好的亲和性。

利用吸附动力学数据根据假一级吸附速率方程(1)和假二级吸附速率方程(2)进行线性拟合来研究印迹聚合物对模板分子吸附过程中的传质机制。

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \tag{1}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \tag{2}$$

式中, Q_e 、 Q_t 分别为吸附平衡时和 t 时刻时的吸附容量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为一级速率方程常数, min^{-1} ; k_2 为二级速率方程常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$ 。

图 4 和图 5 分别是以 MIP 和 NIP 的动力学数据

来拟合的假一级和假二级动力学拟合曲线,其动力学常数列于表 1 中。

从图 4、5 中可以看出一级动力学的线性相关性非常差,计算所得出的平衡吸附容量分别为 $Q_{\text{eMIP}} = 1.289\ 8\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $Q_{\text{eNIP}} = 1.068\ 1\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 与实验值 $Q_{\text{实MIP}} = 18.616\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $Q_{\text{实NIP}} = 13.408\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 相差特别大,因此聚合物对刚果红的吸附过程不符合一级动力学吸附。而二级动力学的相关性系数 R^2 均大于 0.999 9,相关性非常好,且计算得出的平衡吸附容量分别为 $Q_{\text{eMIP}} = 18.594\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $Q_{\text{eNIP}} = 13.376\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和实验值十分接近,这一结果说明聚合物对刚果红的吸附过程适合用二级动力学吸附速率方程拟合,根据二级方程的假设可知该吸附过程属于化学吸附过程。

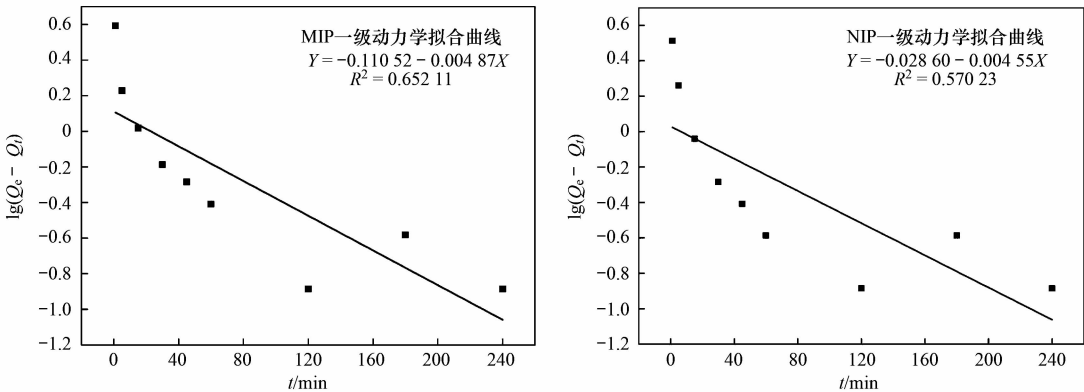


图 4 MIP 和 NIP 的假一级动力学拟合曲线
Fig. 4 Pseudo-first-order kinetics of experimental data of MIP and NIP

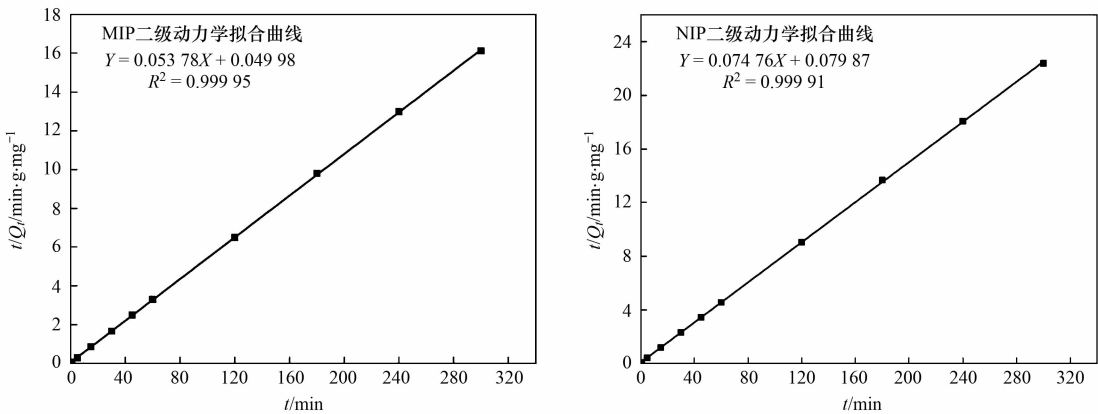


图 5 MIP 和 NIP 的假二级动力学拟合曲线
Fig. 5 Pseudo-second-order kinetics of experimental data of MIP and NIP

表 1 假一级和假二级动力学方程参数

样品种类	Table 1 Parameters of Pseudo-first-order kinetic equation and Pseudo-second-order kinetic equation						
	$Q_{\text{实}}$ $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	一级动力学参数			二级动力学参数		
		k_1/min^{-1}	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$Q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
MIP	18.616	0.011 22	1.289 8	0.652 11	0.057 87	18.594	0.999 95
NIP	13.408	0.010 48	1.068 1	0.570 23	0.069 98	13.376	0.999 91

2.5 初始浓度的影响

用平衡吸附法考察了刚果红初始浓度对分子印迹聚合物的吸附量的影响,以初始浓度(c_i , $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)为横坐标,平衡吸附量(Q_e , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)为纵坐标绘制的曲线(图6).由图6可知,MIP和NIP对模板分子的吸附量均随着刚果红浓度的增加而增大,当浓度达到 $160\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时二者吸附量几乎都

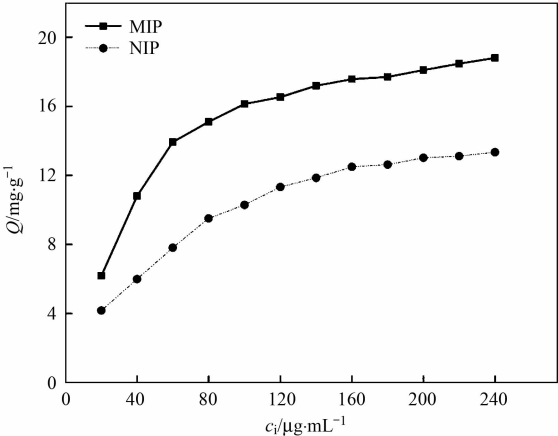
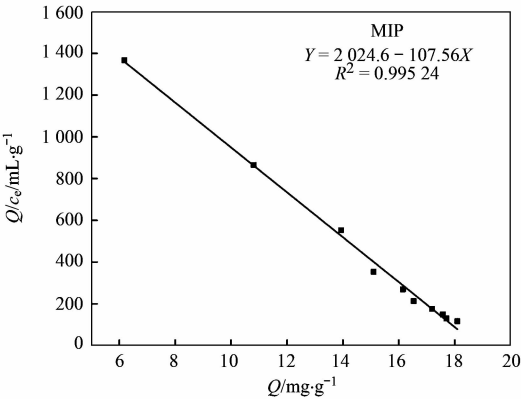


图6 初始浓度对MIP和NIP吸附刚果红的影响
Fig. 6 Effects of initial concentration on absorption of Congo red on MIP and NIP



不再发生明显变化,即达到吸附平衡,且MIP的吸附量明显比NIP的大.

Scatchard方程常用来评价分子印迹聚合物的性能,将所得的分子印迹聚合物的吸附数据进行Scatchard分析. Scatchard方程如下:

$$\frac{Q}{c_e} = \frac{Q_{\max} - Q}{K_d}$$

式中, c_e 是平衡时溶液中剩余刚果红的浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $Q_{\max}$ 是分子印迹聚合物对刚果红的最大表观结合量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; K_d 为结合位点的平衡解离常数, $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

在图7中以MIP为吸附物质,以 Q/c_e 对 Q 作线性回归,可以看出 Q/c_e 对 Q 呈良好的线性关系,说明在所研究的浓度范围内,MIP中存在一类等价的结合位点,它对刚果红呈现均匀的亲和力,其回归方程为 $Y = 2\,024.6 - 107.56X$,求得 $K_d = 9.297\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $Q_{\max} = 19.15\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.以NIP为吸附物质,以 Q/c_e 对 Q 作线性回归,其回归方程为 $Y = 494.15 - 32.88X$,求得 $K_d = 30.414\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $Q_{\max} = 15.03\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,此研究结果表明MIP比NIP具有更高的亲和力结合位点和更高的最大表观结合量.

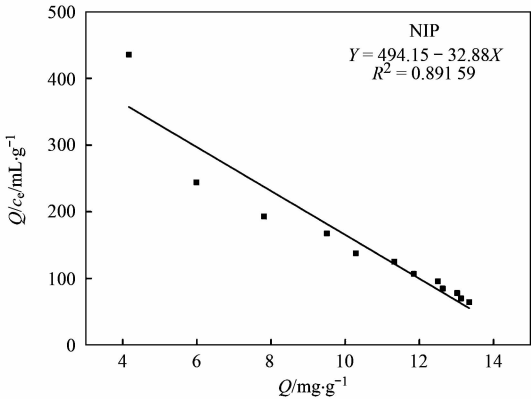


图7 MIP和NIP的Scatchard分析曲线
Fig. 7 Scatchard plot analyses of MIP and NIP

2.6 吸附热力学

以吸附热力学研究了聚合物吸附刚果红过程中吸附容量随温度的变化情况(图8).从图8可知,聚合物的吸附容量随着温度的升高而快速增大,由此表明,聚合物对刚果红的吸附是吸热过程.在 $15\sim30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,吸附容量随着温度的升高而快速增大; $30\sim60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,吸附容量随着温度的升高变化不大;且 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时MIP与NIP的吸附量差别最大,选择 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为聚合物的最佳吸附温度.

用吸附热力学数据分析两种吸附模型即

Langmuir模型和Freundlich模型.

Langmuir模型方程线性表达式:

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{c_e}{Q_m} \tag{3}$$

Freundlich模型方程线性表达式:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln c_e \tag{4}$$

式中, Q_e 是吸附平衡时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; c_e 是平衡时溶液中剩余刚果红的浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; b 和 Q_m 分别是Langmuir方程的平衡常数和最大吸附量,

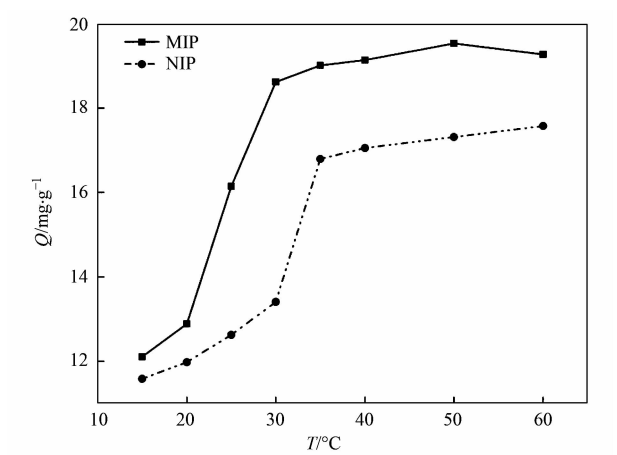
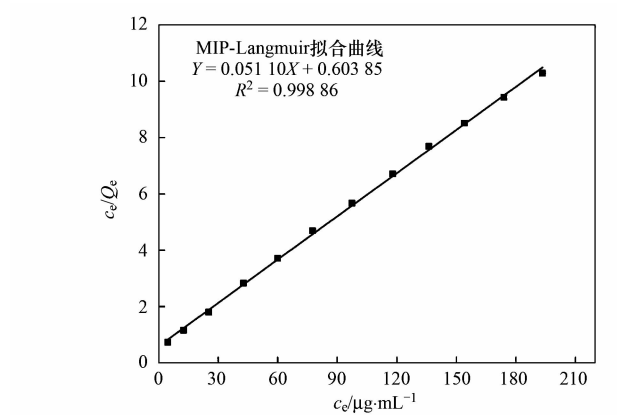


图 8 MIP 和 NIP 的吸附热力学曲线

Fig. 8 Adsorption thermodynamic curves of MIP and NIP



$L \cdot \text{mg}^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 K_F 和 n 是 Freundlich 方程的常数, K_F 单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

将实验所得到的数据按照公式 (3) 和公式 (4) 进行拟合得到 Langmuir 和 Freundlich 拟合曲线 (图 9、图 10). 表 2 列举了 Langmuir 和 Freundlich 两种吸附模型的相关参数, 其中 R_L 的值是根据公式 (5) 计算而得.

$$R_L = \frac{1}{1 + bc_i} \tag{5}$$

式中, c_i 是溶液中刚果红的初始浓度, $R_L > 1$ 表明不符合 Langmuir 模型; $R_L = 1$ 表示 Langmuir 等温线是不可逆的; $0 < R_L < 1$, 表示符合 Langmuir 模型.

从图 9、图 10 和表 2 中可以看出, 在 30℃ 下

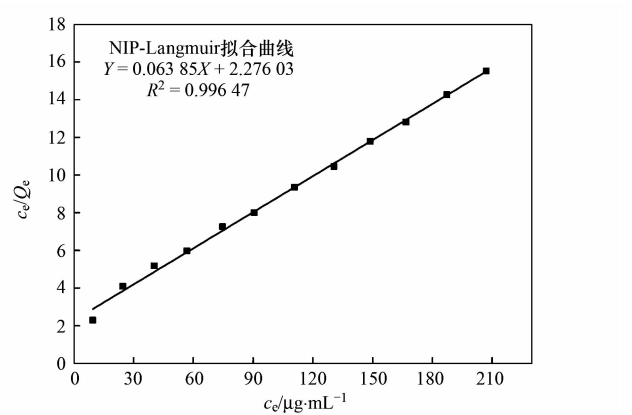


图 9 MIP 和 NIP 的 Langmuir 拟合曲线

Fig. 9 Simulation for adsorption of Congo red onto MIP and NIP using Langmuir model

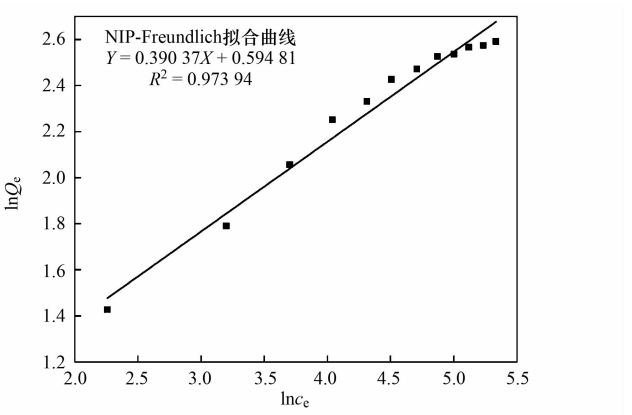
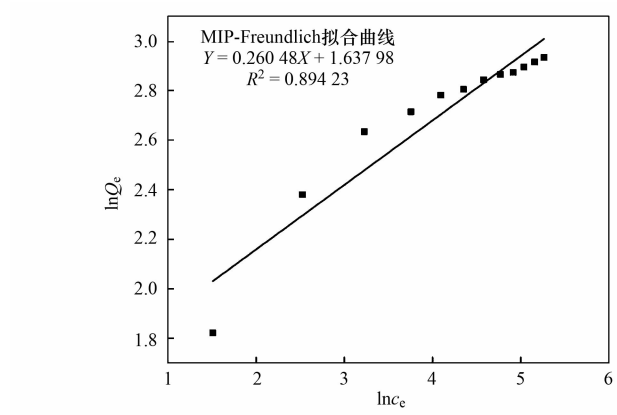


图 10 MIP 和 NIP 的 Freundlich 拟合曲线

Fig. 10 Simulation for adsorption of Congo red onto MIP and NIP using Freundlich model

表 2 MIP 和 NIP 的 Langmuir 和 Freundlich 热力学参数对照表

样品种类	$Q_{\text{实}}$ $/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Langmuir			R_L	Freundlich		
		$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$b/L \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2		$K_F/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	n	R^2
MIP	18. 812	19. 569	0. 084 62	0. 998 86	0. 046 93 ~ 0. 371 42	5. 144 8	3. 839 1	0. 894 23
NIP	13. 344	15. 662	0. 028 05	0. 996 47	0. 129 33 ~ 0. 640 61	1. 812 7	2. 561 7	0. 973 94

Freundlich 拟合曲线的相关性不如 Langmuir 拟合曲线的相关性好, Langmuir 拟合曲线的 R^2 大于 0.996, 且根据此模型计算得出的吸附量理论值与实验值接近, 说明印迹聚合物吸附刚果红的过程符合 Langmuir 吸附模型; 同时计算得到的 R_L 位于 0 ~ 1 之间, 也说明此吸附过程与 Langmuir 吸附模型是相吻合的. 根据 Langmuir 吸附模型的假设^[30] 可知 MIP 吸附刚果红的吸附过程是单吸附层的化学吸附过程, 说明所制备的分子印迹聚合物是很容易吸附刚果红的.

2.7 选择性研究

为了研究 MIP 的选择识别性能, 选择亚甲基蓝、罗丹明 B 和孔雀石绿等常见染料作为干扰物质. 图 11 为 MIP 和 NIP 分别吸附刚果红、亚甲基蓝、罗丹明 B 和孔雀石绿的浓度-吸附容量曲线, 从中可看出 MIP 对刚果红的吸附量明显要大于对其

它 3 种染料的吸附量, NIP 对这 4 种染料的吸附量相差不大并且都明显低于 MIP 对刚果红的吸附量, 这一结果说明 MIP 对刚果红具有较高的选择识别性.

同时做竞争实验, 即在刚果红溶液中分别加入相同浓度的甲基蓝、罗丹明 B 和孔雀石绿振荡吸附后, 取上清液, 测定其中剩余的刚果红、甲基蓝、罗丹明 B 和孔雀石绿浓度, 根据公式分别计算 K_d 、 k 和 k' , 进而进行选择评价, 结果如表 3.

$$K_d = \frac{(c_i - c_e)}{mc_e}; \quad k = \frac{K_{d\text{刚果红}}}{K_{d\text{干扰}}}; \quad k' = \frac{k_{\text{MIP}}}{k_{\text{NIP}}}$$

式中, K_d 为分配系数, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$; c_i 为吸附前溶液中吸附质的浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; c_e 为吸附后溶液中剩余的吸附质的浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; k 为选择性系数, 是印迹分子与竞争分子分配系数的比值; k' 是相对选择性系数, 是 MIP 与 NIP 的选择性系数的比值.

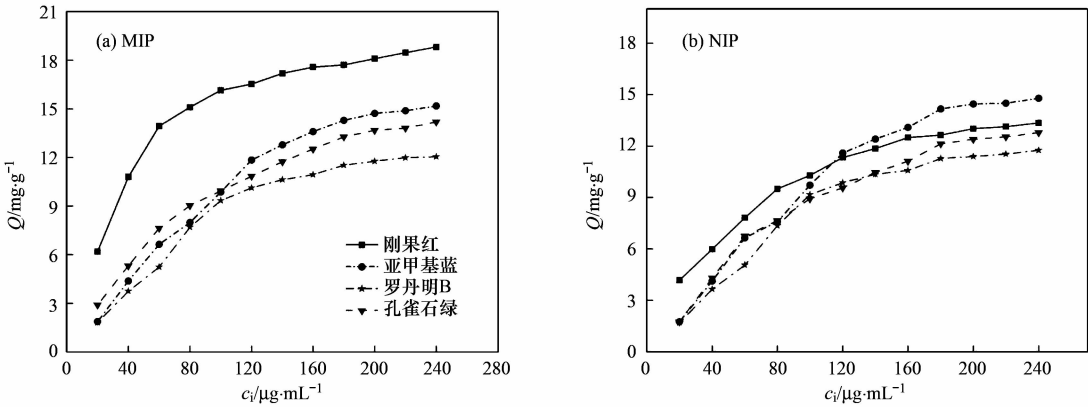


图 11 MIP 和 NIP 吸附刚果红、亚甲基蓝、罗丹明 B 和孔雀石绿的吸附量对比
Fig. 11 Comparison chart of adsorption capacity for congo red, methylene blue, rhodamine B and malachite green oxalate onto MIP and NIP

吸附物质	MIP		NIP		k'
	K_d	k	K_d	k	
刚果红	236.778	—	97.047	—	—
亚甲基蓝	99.274	2.385	96.966	1.001	2.383
罗丹明 B	82.240	2.879	78.893	1.230	2.341
孔雀石绿	132.030	1.793	112.346	0.864	2.075

从表 3 的数据可以发现: ①相对于其他竞争分子亚甲基蓝、罗丹明 B 和孔雀石绿, NIP 对刚果红的选择性系数比较低, 说明 NIP 对刚果红和竞争分子的吸附能力接近, 缺乏选择性; ②MIP 对刚果红的 K_d 远高于其他竞争分子亚甲基蓝、罗丹明 B 和孔雀石绿, 同时也高于 NIP 对刚果红的 K_d , 说明

MIP 对模板分子刚果红的吸附效果非常好; ③相对于其他竞争分子亚甲基蓝、罗丹明 B 和孔雀石绿, MIP 的相对选择性系数均在 2 以上, 表明相对于 NIP, MIP 对刚果红的选择性识别能力得到较大提高. 上述竞争性实验数据再此揭示, MIP 对刚果红具有特异的选择性识别能力, 用 MIP 可以从染料废

水中把刚果红选择性地吸附下来,可用于染料废水的处理.

2.8 MIP 的循环使用

准确称取 MIP 100 mg,加入 40 mL 浓度为 200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ pH 为 7 的刚果红水溶液进行吸附实验,测其吸附容量,然后用体积比为 6:1 的甲醇:冰乙酸溶液进行解吸,洗至中性,烘干,再称取一定质量烘干后的聚合物,根据质量加入一定体积的刚果红水溶液进行吸附实验,重复进行吸附-解吸实验. 图 12 为循环使用时 MIP 对刚果红的吸附容量变化. 从中可以看出随着使用次数的增加,MIP 对刚果红的吸附容量有所降低,但变化不是很大,说明通过沉淀聚合法合成的刚果红分子印迹聚合物可以被循环多次使用. 解吸所得到的废液,可以通过旋转蒸发回收甲醇,剩余的刚果红可以回收再利用.

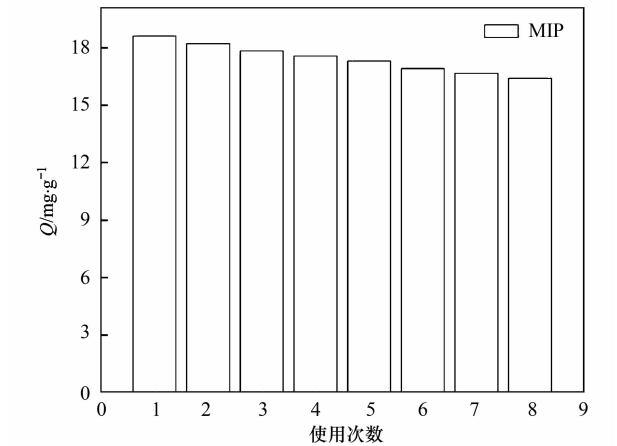


图 12 MIP 的吸附-解吸次数

Fig. 12 Adsorption-desorption cycle of MIP

3 吸附机制探讨

MIP 的选择性吸附取决于刚果红分子中氨基上的 H 与功能单体 MAA 中的羰基上的 O 形成氢键,从而形成模板分子与功能单体的主客体复合物. 在聚合的时候,交联剂 EGDMA 分散在刚果红和 MAA 的周围,在引发剂的作用下,EGDMA 中的 C=C 和 MAA 上的 C=C 发生自由基聚合,在刚果红周围形成高度交联的聚合物网络结构,刚果红被镶嵌在其中,当刚果红被洗脱后,在聚合物中就留下了与刚果红在空间结构和功能基团上高度吻合的三维孔穴. 当将 MIP 应用于复杂体系的吸附时,只有当空间结构和功能基团与孔穴匹配的分子才能够更容易地进入孔穴,从而实现复杂样品中选择性地吸附模板分子. 印迹与吸附过程如图 13 所示.

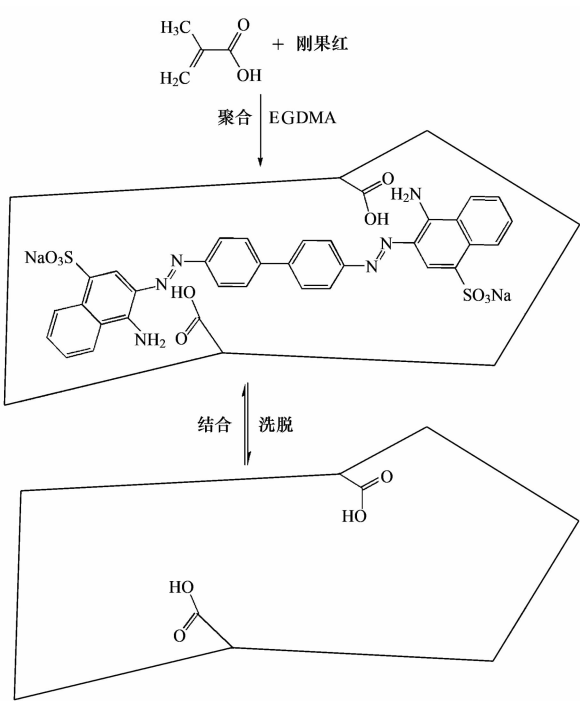


图 13 印迹与吸附过程示意

Fig. 13 Schematic diagram of imprinting and adsorption process

4 结论

采用沉淀聚合法制备的刚果红分子印迹聚合物,呈均匀球形,不需要研磨,避免了在研磨过程中破坏聚合物上结合位点的可能;粒径小,达纳米级别,比表面积大,具有与刚果红分子互补的官能团结构,对刚果红分子具有高度的选择性识别能力和优良的结合亲和性,并且洗脱性能良好,稳定性高,可以长期、多次循环使用. 可用于环境染料废水中刚果红的吸附,达到污水净化的目的;也可用于食品中刚果红的分离与富集,为后续检测分析食品中的刚果红提供了一个简便易行的样品预处理的方法.

参考文献:

[1] Zeng H, Wang Y Z, Liu X J, *et al.* Preparation of molecular imprinted polymers using bi-functional monomer and bi-crosslinker for solid-phase extraction of rutin [J]. *Talanta*, 2012, **93**(2): 172-181.

[2] Bueno M J M, Herrera S, Uclés A, *et al.* Determination of malachite green residues in fish using molecularly imprinted solid-phase extraction followed by liquid chromatography-linear ion trap mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, **665** (1): 47-54.

[3] Jiang T H, Zhao L X, Chu B L, *et al.* Molecularly imprinted solid-phase extraction for the selective determination of 17 β -estradiol in fishery samples with high performance liquid chromatography [J]. *Talanta*, 2009, **78**(2): 442-447.

- [4] Zhao C D, Zhao T, Liu X Y, *et al.* A novel molecularly imprinted polymer for simultaneous extraction and determination of sudan dyes by on-line solid phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, **1217**(45): 6995-7002.
- [5] Li H, Li Y Z, Li Z P, *et al.* Preparation and adsorption behavior of berberine hydrochloride imprinted polymers by using silica gel as sacrificed support material [J]. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(10): 4314-4321.
- [6] Chen L X, Xu S F, Li J H. Recent advances in molecular imprinting technology: Current status, challenges and highlighted applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**(5): 2922-2942.
- [7] Chen L G, Zhang X P, Sun L, *et al.* Fast and selective extraction of sulfonamides from honey based on magnetic molecularly imprinted polymer [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, **57**(21): 10073-10080.
- [8] Li Y, Li X, Chu J, *et al.* Synthesis of core-shell magnetic molecular imprinted polymer by the surface RAFT polymerization for the fast and selective removal of endocrine disrupting chemicals from aqueous solutions [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(6): 2317-2323.
- [9] Ji Y S, Yin J J, Xu Z G, *et al.* Preparation of magnetic molecularly imprinted polymer for rapid determination of bisphenol A in environmental water and milk Samples [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, **395**(4): 1125-1133.
- [10] Guo W L, Hua W, Pan J M, *et al.* Selective adsorption and separation of BPA from aqueous solution using novel molecularly imprinted polymers based on kaolinite/Fe₃O₄ composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **171**(2): 603-611.
- [11] Xia Y, McGuffey J E, Bhattacharyya S, *et al.* Analysis of the tobacco-specific nitrosamine 4-(methylnitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanol in urine by extraction on a molecularly imprinted polymer column and liquid chromatography/atmospheric pressure ionization tandem mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, **77**(23): 7639-7645.
- [12] Cristina G, Claudio B, Laura A, *et al.* Aptamers and molecularly imprinted polymers as artificial biomimetic receptors in affinity capillary electrophoresis and electrochromatography [J]. *Electrophoresis*, 2008, **29**(16): 3349-3365.
- [13] Lakshmi D, Bossi A, Whitcombe M J, *et al.* Electrochemical sensor for catechol and dopamine based on a catalytic molecularly imprinted polymer-conducting polymer hybrid recognition element [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, **81**(9): 3576-3584.
- [14] Liang R N, Song D A, Zhang R M, *et al.* Potentiometric sensing of neutral species based on a uniform-sized molecularly imprinted polymer as a receptor [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**(14): 2556-2559.
- [15] Hu X B, An Q, Li G T, *et al.* Imprinted photonic polymers for chiral recognition [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**(48): 8145-8148.
- [16] Zhu H P, Ma L G, Fang G Z, *et al.* Preparation of a molecularly imprinted polymer using TMB as a dummy template and its application as SPE sorbent for determination of six PBBs in water and fish samples [J]. *Analytical Methods*, 2011, **3**(2): 393-399.
- [17] Chatterjee S, Lee M W, Woo S H. Adsorption of Congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(6): 1800-1806.
- [18] 方巧, 林建伟, 詹艳慧, 等. 羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(8): 2992-3001.
- [19] 詹艳慧, 林建伟. 羟基磷灰石对水中刚果红的吸附作用研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 3143-3150.
- [20] 赵亚红, 薛振华, 王喜明, 等. 羧甲基纤维素/蒙脱土纳米复合材料对刚果红染料的吸附及解吸性能 [J]. *化工学报*, 2012, **63**(8): 2655-2660.
- [21] Liu X Y, Zhang Z Z, Shi W, *et al.* Adsorbing properties of magnetic nanoparticles Mn-Ferrites on removal of Congo red from aqueous solution [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2015, **36**(4): 462-470.
- [22] 陈益宾, 王绪绪, 付贤智, 等. 偶氮染料刚果红在水中的光催化降解过程 [J]. *催化学报*, 2005, **26**(1): 37-42.
- [23] 唐文忠, 茱荣, 张良璞, 等. 裂褶菌 F17 对偶氮染料刚果红的脱色降解及其产物分析 [J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(9): 1451-1457.
- [24] Song X L, Xu S F, Chen L X, *et al.* Recent advances in molecularly imprinted polymers in food analysis [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **131**(16): 40766, doi: 10.1002/APP.40766.
- [25] Jing T, Wang J, Liu M, *et al.* Highly effective removal of 2,4-dinitrophenolic from surface water and wastewater samples using hydrophilic molecularly imprinted polymers [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(2): 1153-1162.
- [26] Gong G L, Zhao T F, Li H. Preparation and adsorption properties of mixed-templates molecularly imprinted polymers of epothilone B [J]. *Journal of Chemical & Pharmaceutical Research*, 2014, **6**(3): 1421-1427.
- [27] 杨春艳, 陈复彬, 赵慧, 等. 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[J]. *环境科学*, 2014, **35**(6): 2223-2229.
- [28] Yin X Y, Liu Q S, Ma X X, *et al.* Correlation study between molecular structure of sesquiterpene lactones and the selective adsorption performance of molecularly imprinted polymers [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, **1354**: 9-17.
- [29] 李洁, 刘铁兵, 肖得力, 等. 纳米结构分子印迹聚合物及其在药物分析中的应用进展[J]. *化学分析*, 2012, **40**(9): 1461-1468.
- [30] 陈诵英, 孙予罕, 丁云杰, 等. 吸附与催化[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2001. 6.

CONTENTS

Potential Source Contribution Analysis of the Particulate Matters in Shanghai During the Heavy Haze Episode in Eastern and Middle China in December, 2013	Li Li, CAI Jun-lin, ZHOU Min (2327)
Composition and Regional Characteristics of Atmosphere Aerosol and Its Water Soluble Ions over the Yangtze River Delta Region in a Winter Haze Period	WANG Man-ting, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (2337)
Chemical Species of PM _{2.5} in the Urban Area of Beijing	LIU Bao-xian, YANG Dong-yan, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2346)
Numerical Study on the Characteristics of Regional Transport of PM _{2.5} in Shandong Province During Spring in 2014	JIA Hai-ying, CHENG Nian-liang, HE You-jiang, <i>et al.</i> (2353)
Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} Emitted from Coal-Fired Power Plants	MA Zi-zhen, LI Zhen, JIANG Jing-kun, <i>et al.</i> (2361)
Direct Observation on the Temporal and Spatial Patterns of the CO ₂ Concentration in the Atmospheric of Nanjing Urban Canyon in Summer	GAO Yun-qiu, LIU Shou-dong, HU Ning, <i>et al.</i> (2367)
Emission Factors of Vehicle Exhaust in Beijing	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (2374)
Adsorption Capacity of the Air Particulate Matter in Urban Landscape Plants in Different Polluted Regions of Beijing	ZHANG Wei-kang, WANG Bing, NIU Xiang (2381)
Major Air Pollutant Emissions of Coal-Fired Power Plant in Yangtze River Delta	DING Qing-qing, WEI Wei, SHEN Qun, <i>et al.</i> (2389)
Estimation of N ₂ O Emission from Anhui Croplands by Using a Regional Nitrogen Cycling Model IAP-N	HAN Yun-fang, HAN Sheng-hui, YAN Ping (2395)
Evaluation on the Impacts of Different Background Determination Methods on CO ₂ Sources and Sinks Estimation and Seasonal Variations	ZHANG Fang, ZHOU Ling-xi, WANG Yu-zhao (2405)
Measured and Predicted Aquatic Life Criteria and Risk Assessment of Chromium (VI) in Liaohe River	WANG Xiao-nan, YAN Zhen-guang, LIU Zheng-tao, <i>et al.</i> (2414)
Pollution and Potential Ecology Risk Evaluation of Heavy Metals in River Water, Top Sediments on Bed and Soils Along Banks of Bortala River, Northwest China	ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwalili, JIANG Feng-qing (2422)
Influencing Factors for Hydrochemistry and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of Karst Springs	ZHAO Rui-yi, LÜ Xian-fu, LIU Zi-qi, <i>et al.</i> (2430)
Hydrochemical Characteristics and the Dissolved Inorganic Carbon Flux in Liuzhou Section of Liujiang Basin	YUAN Ya-qiong, HE Shi-yi, YU Shi, <i>et al.</i> (2437)
Characteristics of Total Nitrogen and Total Phosphorus Pollution and Eutrophication Assessment of Secondary River in Urban Chongqing	QING Xu-yao, REN Yu-fen, LÜ Zhi-qiang, <i>et al.</i> (2446)
Static Migration and Release of Dibutyl-Phthalate in the Fluctuating Zone of Three Gorges Reservoir	WANG Fa, WANG Qiang, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (2453)
Effect of Drought and Subsequent Re-wetting Cycles on Transferable Nitrogen and Its Form Distribution in the Sediment of Water Level Fluctuating Zone in the Tributary of Three Gorge Reservoir Areas	LIN Jun-jie, ZHANG Shuai, YANG Zhen-yu, <i>et al.</i> (2459)
Distribution of Chlorophyll-a and Eutrophication State in Tianchi Lake of Tianshan Mountains in Summer	WANG Bin, MA Jian, WANG Yin-ya, <i>et al.</i> (2465)
Vertical Distribution Characteristics and Analysis in Sediments of Xidaihai Lake	DUAN Mu-chun, XIAO Hai-feng, ZANG Shu-ying (2472)
Phytoplankton Community Structure and Water Quality Assessment in Jialing River After the Impoundment of Caojie Reservoir	YANG Min, ZHANG Sheng, LIU Shuo-ru (2480)
Analysis of Prokaryotic Community Structure in River Waters of the Ningbo Sanjiang Mouth	HU An-yi, LI Jiang-wei, YANG Xiao-yong, <i>et al.</i> (2487)
Effects of Perfluoroalkyl Substances on the Microbial Community Structure in Surface Sediments of Typical River, China	SUN Ya-jun, WANG Tie-yu, PENG Xia-wei, <i>et al.</i> (2496)
Coupling Effects of Decomposed <i>Potamogeton crispus</i> and Growing <i>Ceratophyllum demersum</i> on Water Quality and Plant Growth	MA Yue, WANG Guo-xiang, CAO Xun, <i>et al.</i> (2504)
Bioretention Media Screening for the Removal of Phosphorus in Urban Stormwater	LI Li-qing, GONG Yan-fang, YAN Zi-qin, <i>et al.</i> (2511)
Treatment of Urban Runoff Pollutants by a Multilayer Biofiltration System	WANG Xiao-lu, ZUO Jian-e, GAN Li-li, <i>et al.</i> (2518)
Effect of Three Typical Disinfection Byproducts on Bacterial Antibiotic Resistance	LÜ Lu, ZHANG Meng-lu, WANG Chun-ming, <i>et al.</i> (2525)
Laboratory Investigation of DNAPL Migration Behavior and Distribution at Varying Flow Velocities Based on Light Transmission Method	GAO Yan-wei, ZHENG Fei, SHI Xiao-qing, <i>et al.</i> (2532)
Comparative Study of Benzotriazole Electrochemical Oxidation at Boron-doped Diamond and PbO ₂ Anodes	WU Juan-li, ZHANG Jia-wei, WANG Ting, <i>et al.</i> (2540)
Sorption of <i>o</i> -Phthalate onto Calcite in Open-System	LI Zhen-xuan, HUANG Li-dong, CHEN Yan-fang, <i>et al.</i> (2547)
Adsorption Behaviors of Lead on Multi-Walled Carbon Nanotube-Hydroxyapatite Composites	ZHANG Jin-li, LI Yu (2554)
Synthesis and Study on Adsorption Property of Congo Red Molecularly Imprinted Polymer Nanospheres	CHANG Zi-qiang, CHEN Fu-bin, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2564)
Simultaneous Removal of Cd(II) and Phenol by Titanium Dioxide-Titanate Nanotubes Composite Nanomaterial Synthesized Through Alkaline-Acid Hydrothermal Method	LEI Li, JIN Yin-jia, WANG Ting, <i>et al.</i> (2573)
Immobilization of Estrogen-degrading Bacteria to Remove the 17 β -estradiol and Diethylstilbestrol from Polluted Water and Cow Dung	LI Xin, LING Wan-ting, LIU Jing-xian, <i>et al.</i> (2581)
Optoelectronic PCB Wastewater Treatment by Partial Nitrification-ANAMMOX Integrative Reactor	YUAN Yan, LI Xiang, ZHOU Cheng, <i>et al.</i> (2591)
Treatment of Petrochemical Treatment Plant Secondary Effluent by Fenton Oxidation	WANG Yi, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (2597)
Comprehensive Toxicity Evaluation and Toxicity Identification Used in Tannery and Textile Wastewaters	HUANG Li, CHEN Wen-yan, WAN Yu-shan, <i>et al.</i> (2604)
Carbon/nitrogen Removal and Bacterial Community Structure Change in an A/O Activated Sludge System Under Different Dissolved Oxygen Conditions	CHEN Yan, LIU Guo-hua, FAN Qiang, <i>et al.</i> (2610)
ORP in the Main Anoxic Stage as the Control Parameter for Nitrogen and Phosphorus Removal in the Single Sludge System with a Continuous Flow	WANG Xiao-ling, SONG Tie-hong, YIN Bao-yong, <i>et al.</i> (2617)
Cultivation of Aerobic Granular Sludge with Real Low Concentration Domestic Wastewater and Its Denitrification Performances Under the Continuous Flow	YAO Li, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (2626)
Heavy Metal Contamination in Farmland Soils at an E-waste Disassembling Site in Qingyuan, Guangdong, South China	ZHANG Jin-lian, DING Jiang-feng, LU Gui-ning, <i>et al.</i> (2633)
Residues and Spatial Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides DDTs in Soil of Linyi City, Shandong Province	YU Chao, WANG Zeng-hui, WANG Hong-jin, <i>et al.</i> (2641)
Assessment of Soil Fluorine Pollution in Jinhua Fluorite Ore Areas	YE Qun-feng, ZHOU Xiao-ling (2648)
Response of Straw and Straw Biochar Returning to Soil Carbon Budget and Its Mechanism	HOU Ya-hong, WANG Lei, FU Xiao-hua, <i>et al.</i> (2655)
Changes of Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors of Apple Orchards and Black Locusts in the Small Watershed of Loess Plateau, China	LI Ru-jian, WANG Rui, LI Na-na, <i>et al.</i> (2662)
Impacts of Land Use Changes on Soil Light Fraction and Particulate Organic Carbon and Nitrogen in Jinyun Mountain	LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2669)
Soil Enzyme Activities and Their Relationships to Environmental Factors in a Typical Oasis in the Upper Reaches of the Tarim River	ZHU Mei-ling, GONG Lu, ZHANG Long-long (2678)
Effects of Different Residue Part Inputs of Corn Straws on CO ₂ Efflux and Microbial Biomass in Clay Loam and Sandy Loam Black Soils	LIU Si-yi, LIANG Ai-zhen, YANG Xue-ming, <i>et al.</i> (2686)
Isolation, Identification of a <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcatechol-Degrading Strains and Optimization for Its Degradation by Response Surface Methodology	HE Qiang-li, LIU Wen-bin, YANG Hai-jun, <i>et al.</i> (2695)
Isolation, Identification and Characteristic Analysis of an Oil-producing <i>Chlorella</i> sp. Tolerant to High-strength Anaerobic Digestion Effluent	YANG Chuang, WANG Wen-guo, MA Dan-wei, <i>et al.</i> (2707)
Coupled Cytotoxicity of C ₆₀ Nano-Crystal Particle with Cu ²⁺ to the Mouse Peritoneal Microphage RAW 264. 7	YU Ye, BIAN Wei-lin, ZHANG Hui-min, <i>et al.</i> (2713)
Simultaneous Analysis of 18 Glucocorticoids in Surface Water	GUO Wen-jing, CHANG Hong, SUN De-zhi, <i>et al.</i> (2719)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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 7 月 15 日 第 36 卷 第 7 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 7 Jul. 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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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 国内邮发代号: 2-821
CN 11-1895/X

国 内 定 价: 120.00 元 国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行