

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.2
第41卷 第2期

目次

基于GAM模型分析中国典型区域网格化PM _{2.5} 长期变化影响因素	南洋, 张倩倩, 张碧辉 (499)
我国PCDD/Fs网格化大气排放清单	陈露露, 黄韬, 陈凯杰, 宋世杰, 高宏, 马建民 (510)
成都平原PM _{2.5} 中碳质组分时空分布特征与来源	史芳天, 罗彬, 张巍, 刘培川, 郝宇放, 杨文文, 谢绍东 (520)
南京江北新区冬季PM _{2.5} 中化学组分的昼夜变化特征及其来源解析	邱晨晨, 于兴娜, 丁铖, 时政, 张瑞芳, 侯思宇, 侯新红 (529)
南京北郊四季PM _{2.5} 中有机物的污染特征及来源解析	李栩婕, 施晓雯, 马嫣, 郑军 (537)
长三角背景点夏季大气PM _{2.5} 中正构烷烃和多环芳烃的污染特征和来源解析	薛国艳, 王格慧, 吴灿, 谢郁宁, 陈玉宝, 李杏茹, 王心培, 李大鹏, 张思, 葛双双, 丁志健 (554)
2017年秋季长春市PM _{2.5} 中多环芳烃的污染来源及健康风险评价	张艺璇, 曹芳, 郑涵, 张东东, 翟晓瑶, 范美益, 章炎麟 (564)
京津冀及周边区域PM _{2.5} 叠加沙尘重污染过程特征及预报效果分析	朱媛媛, 高愈霄, 柴文轩, 王帅, 李亮, 王威, 王光, 刘冰, 王晓彦, 李健军 (574)
河南省臭氧污染特征与气象因子影响分析	齐艳杰, 于世杰, 杨健, 尹沙沙, 程家合, 张瑞芹 (587)
河南省气溶胶光学特性的时空变化特征	张瑞芳, 于兴娜 (600)
黑炭气溶胶质谱仪(SP-AMS)分析春季PM _{2.5} 中水溶性有机气溶胶	黄雯倩, 陈彦彤, 李旭东, 赵竹子, 马帅帅, 叶招莲, 盖鑫磊 (609)
南京市黑碳气溶胶时间演变特征及其主要影响因素	杨晓旻, 施双双, 张晨, 王红磊, 王振彬, 朱彬 (620)
连云港不同功能区挥发性有机物污染特征及臭氧生成潜势	乔月珍, 陈凤, 李慧鹏, 赵秋月 (630)
挥发性有机物污染控制方案的运行费用效能比较	羌宁, 史天哲, 缪海超 (638)
西安市大气降水污染和沉降特征及其来源解析	丁铖, 于兴娜, 侯思宇 (647)
4种动物养殖场空气中抗生素耐药菌的生物多样性及群落结构	沙云菲, 孙兴滨, 辛文鹏, 高浩泽, 程首涛, 高敏, 王旭明 (656)
辽宁省2000~2030年机动车排放清单及情景分析	金嘉欣, 孙世达, 王芃, 林应超, 王婷, 吴琳, 魏宁, 常俊雨, 毛洪钧 (665)
国六柴油发动机DPF再生时VOCs排放特性	钱枫, 薛常鑫, 许小伟, 马东, 李朋, 祝能 (674)
南小河流域地表水和地下水的稳定同位素和水化学特征及其指示意义	郭亚文, 田富强, 胡宏昌, 刘亚平, 赵思晗 (682)
乐安河中下游重金属时空分布特征及风险评价	余杨, 吕雅宁, 王伟杰, 渠晓东, 刘聚涛, 温春云 (691)
温榆河水环境质量与浮游植物群落结构的时空变化及其相互关系	朱利英, 陈媛媛, 刘静, 王亚炜, 王春荣, 魏源送, 张育新 (702)
新安江水库河口区水质及藻类群落结构高频变化	宣文怡, 朱广伟, 黎云祥, 吴志旭, 郑文婷, 兰佳, 王裕成, 许海, 朱梦圆 (713)
环渤海芦苇湿地磷的吸附容量及释放风险评估	宋佳伟, 徐刚, 张扬, 吕迎春 (728)
洱海藻类水华高风险期沉积物氮磷释放通量时空变化	刘思儒, 赵继东, 肖尚斌, 倪兆奎, 王圣瑞 (734)
西安市降雪中DOM荧光特性和来源分析	杨毅, 韩丽媛, 刘焕武, 雷颖, 李兢, 徐会宁 (743)
透水砖铺装的设施构造对运行效果的影响	张佳炜, 刘勇, 金建荣, 李田 (750)
微米SiC/石墨烯复合物光催化降解罗丹明B	朱红庆, 杨兵, 魏世强, 杨静静, 张进忠 (756)
锰铁改性针簇莫来石对水中BPA和EE2的去除	周秋红, 龙天渝, 何靖, 郭劲松, 高俊敏 (763)
载钼磁性水热生物炭的制备及其除磷性能	宋小宝, 何世颖, 冯彦房, 花昀, 唐婉莹, 朱秋蓉, 薛利红, 杨林章 (773)
复合金属改性生物炭对水体中低浓度磷的吸附性能	孙婷婷, 高菲, 小莉, 黎睿, 董磊 (784)
磁性硅藻土负载纳米过氧化钙对水中磷酸盐吸附	徐楚天, 李大鹏, 张帅, 耿雪, 陈丽媛, 宋小君, 郭超然, 黄勇 (792)
污水厂尾水受纳河段沉积物磷形态及释放风险效应	汤宁, 李如忠, 王丰庆, 何瑞亮, 刘超 (801)
生物膜生态浮床对城市尾水净化特征分析	赵志瑞, 张佳瑶, 李铎, 李方红 (809)
磁凝凝对市政污水中抗生素抗性基因和重金属抗性基因的削减效能	于雯超, 郑利兵, 魏源送, 王哲晓, 张鹤清, 黄光华, 焦赞仪, 吴振军 (815)
四环素抗生素对污泥中四环素抗性基因丰度和表达水平的作用影响	阮晓慧, 钱雅洁, 薛罡, 高品 (823)
异养硝化细菌Pseudomonas aeruginosa YL的脱氮过程及N ₂ O产生特性	杨垒, 崔坤, 任勇翔, 郭淋凯, 张志昊, 肖倩, 陈宁, 汪旭晖 (831)
包埋厌氧氨氧化菌的环境因子影响特性及群落结构分析	王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (839)
包埋反硝化填料强化二级出水深度脱氮性能研究及中试应用	周亚坤, 杨宏, 王少伦, 何海超, 刘宗跃, 苏扬, 张辉 (849)
厌氧时间对间歇进水-间歇曝气的好氧颗粒污泥系统影响	张杰, 王玉颖, 李冬, 曹思雨, 李帅 (856)
除磷颗粒诱导的同步短程硝化反硝化除磷颗粒污泥工艺	李冬, 刘博, 王文琪, 张杰 (867)
桂西南地区地球化学异常区农田重金属空间分布特征及污染评价	王佛鹏, 肖乃川, 周浪, 虎瑞, 宋波 (876)
青藏高原表土重金属污染评价与来源解析	杨安, 王艺涵, 胡健, 刘小龙, 李军 (886)
黄河三角洲不同植物群落土壤酶活性特征及影响因子分析	莫雪, 陈斐杰, 游冲, 刘福德 (895)
管理措施对黄土高原油松人工林土壤水溶性碳氮及其三维荧光特征的影响	宋亚辉, 张娇阳, 刘鸿飞, 薛蕊, 李秧秧 (905)
生物炭输入对不同滨岸带土壤营养元素有效态变化的影响	周慧华, 袁旭音, 熊钰婷, 韩年, 叶宏萌, 陈耀祖 (914)
水热炭减少稻田氨挥发损失的效果与机制	余姗, 薛利红, 花昀, 李德天, 谢斐, 冯彦房, 孙庆业, 杨林章 (922)
接种菌根真菌对湿生植物根际土壤硝化反硝化活性的影响及其微生物机制	刘猷, 王磊, 曹湛波, 段灏 (932)
基于漂浮箱法和扩散模型测定淡水养殖鱼塘甲烷排放通量的比较	胡涛, 黄健, 丁颖, 孙志荣, 徐梦凡, 刘树伟, 邹建文, 吴双 (941)
超高效液相色谱串联质谱法同时测定叶菜中13种抗生素	陈乾, 刘洋, 肖丽君, 邹德玉, 刘海学, 吴惠惠 (952)
青菜中镉的吸收和累积对硒的响应规律	余焱, 罗丽韵, 刘哲, 付平南, 李花粉 (962)
两种不同镉富集能力油菜品种耐性机制	卞建林, 郭俊梅, 王学东, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 曹柳, 成永霞, 任战红, 王杰, 周小勇 (970)
可生物降解螯合剂GLDA强化三叶草修复镉污染土壤	贺玉龙, 余江, 谢世前, 李佩柔, 周宽, 何欢 (979)
我国畜禽粪便重金属含量特征及土壤累积风险分析	穆虹宇, 庄重, 李彦明, 乔玉辉, 陈清, 熊静, 郭丽莉, 江荣凤, 李花粉 (986)
畜禽粪便和桃树枝工业化堆肥过程中微生物群落演替及其与环境因子的关系	蔡涵冰, 冯雯雯, 董永华, 马中良, 曹慧锦, 孙俊松, 张保国 (997)
4种粪便堆肥过程中抗生素的降解特性	朱为静, 朱凤香, 王卫平, 洪春来, 姚燕来 (1005)

锰铁改性针簇莫来石对水中 BPA 和 EE2 的去除

周秋红^{1,2}, 龙天渝¹, 何靖^{1,2}, 郭劲松^{1*}, 高俊敏¹

(1. 重庆大学环境与生态学院, 重庆 400045; 2. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714)

摘要: 为提高传统水处理工艺对内分泌干扰物的去除效果, 本研究合成了锰铁二元金属氧化物改性的针簇莫来石陶粒 (Mn-Fe-M), 对其理化性质进行了表征, 并以黏土陶粒为对照, 结合批次吸附实验研究其对水中典型内分泌干扰物双酚 A (bisphenol A, BPA) 和 17 α -乙炔雌二醇 (17 α -ethinylestradiol, EE2) 的去除效果和溶液环境对其吸附效果的影响, 并对其再生效果进行了研究. 结果表明, 锰改性后, 针簇莫来石陶粒上负载了平均粒径为 450 nm 的水锰矿, 使针簇莫来石陶粒的比表面积、累积孔体积和介孔比表面积均显著增加. 未改性针簇莫来石陶粒对 BPA 和 EE2 几乎没有去除能力, 锰铁改性后的针簇莫来石陶粒对 BPA 和 EE2 的去除效率显著增加. 针簇莫来石陶粒比黏土陶粒更适合做改性滤料的载体材料. 锰铁改性针簇莫来石陶粒对 BPA 和 EE2 的吸附动力学符合颗粒内扩散模型, 颗粒内扩散是影响吸附速率的重要因素. 等温吸附数据与 Langmuir-Freundlich 模型拟合效果较好, 基于该模型计算出的 BPA 和 EE2 最大吸附量分别为 5.043 mg·g⁻¹ 和 3.990 mg·g⁻¹. 热力学研究表明锰铁改性针簇莫来石陶粒对 BPA 和 EE2 的吸附为自发的吸热反应. 锰铁改性针簇莫来石陶粒对 BPA 和 EE2 的吸附量随 pH 值的升高而降低. 离子强度的增加有利于锰铁改性针簇莫来石陶粒对 BPA 和 EE2 的吸附去除, 共存阴离子中 SO₄²⁻ 对 BPA 和 EE2 的吸附均有促进作用, 而 CO₃²⁻ 和 PO₄³⁻ 则会抑制 BPA 和 EE2 的吸附. 吸附剂再生实验表明锰铁改性针簇莫来石陶粒是易于再生可循环使用的吸附剂. 因此, 锰铁改性针簇莫来石陶粒对水中典型内分泌干扰物有较好的去除效果, 其推广应用可有效解决传统水处理工艺中过滤单元对内分泌干扰物去除效率低的问题.

关键词: 针簇莫来石陶粒; 锰; 内分泌干扰物 (EDCs); 吸附; 滤料改性

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)02-0763-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201908009

Removal of BPA and EE2 from Water by Mn-Fe Embedded in Acicular Mullite

ZHOU Qiu-hong^{1,2}, LONG Tian-yu¹, HE Jing^{1,2}, GUO Jin-song^{1*}, GAO Jun-min¹

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China)

Abstract: Acicular mullite was modified by ferromanganese binary metal oxide (Mn-Fe) to improve the removal efficiency of endocrine disruptors by traditional water treatment practices, using the commercial ceramicsite for comparison. The physicochemical properties of synthesized samples were characterized, and batch adsorption experiments were carried out to study the adsorption efficiency of bisphenol A (BPA) and 17 α -ethinylestradiol (EE2) on synthesized samples, investigating how solution chemistry and regeneration may affect the adsorption efficiency. Results show that the manganese oxide loaded on the acicular mullite was manganite with an average particle size of 450 nm. After Mn-Fe impregnation, the specific surface area, cumulative pore volume, and mesoporous ratio of the acicular mullite were significantly increased. The virgin acicular mullite had no removal ability for BPA and EE2, and the removal efficiency of BPA and EE2 by Mn-Fe impregnated acicular mullite were significantly increased. Acicular mullite was more suitable as support material for modified filter material. The adsorption kinetics of BPA and EE2 on Mn-Fe-M were fitted with the intra-particle diffusion model, and found to be mainly affected by intra-particle diffusion. The isothermal adsorption data was best fitted to the Langmuir-Freundlich model, and the maximum adsorption capacities of BPA and EE2 were 5.043 mg·g⁻¹ and 3.990 mg·g⁻¹, respectively. Thermodynamic experiments showed that the adsorption of BPA and EE2 by Mn-Fe embedded in acicular mullite was an endothermic reaction, and the temperature increase is beneficial to the adsorption. The adsorption amount of BPA and EE2 on Mn-Fe embedded in acicular mullite decreased with increasing pH. The increase of ionic strength favored the adsorption removal of BPA and EE2. The co-existing anion of SO₄²⁻ promoted the adsorption of both BPA and EE2, while CO₃²⁻ and PO₄³⁻ inhibited the adsorption of both BPA and EE2 on Mn-Fe embedded in acicular mullite. The adsorbent regeneration test showed that Mn-Fe embedded acicular mullite was an easily recyclable adsorbent. Mn-Fe embedded in high-porosity acicular mullite can effectively remove typical endocrine disruptors in water, and it can be potentially extensively used to alleviate the problem of low removal efficiency of endocrine disrupting chemicals in traditional water treatment practice.

Key words: acicular mullite; manganese; endocrine disrupting chemicals (EDCs); adsorption; modified filter material

内分泌干扰物 (endocrine disrupting chemicals, EDCs) 因其能导致人类和动物的生殖紊乱, 尤其在妊娠期和青春期, 且对神经系统和其他代谢系统产生危害, 而引起关注. 双酚 A (bisphenol A, BPA) 和 17 α -乙炔雌二醇 (17 α -ethinylestradiol, EE2) 为两种典型内分泌干扰物, 近年来在地表水^[1,2]、河流沉积

物^[3]、污水厂出水^[4]、甚至自来水厂出水^[5]中均有检出. 表明传统水处理工艺不能有效去除水中 BPA

收稿日期: 2019-08-01; 修订日期: 2019-09-06

基金项目: 重庆市重大科技专项 (cstc2018jszx-zdyfmxX0013-03)

作者简介: 周秋红 (1984 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染治理, E-mail: zhouqiuHong10@mails.ucas.ac.cn

* 通信作者, E-mail: guo0768@cqu.edu.cn

和 EE2, 因此提高传统水处理工艺中过滤单元对 BPA 和 EE2 的去除效果甚为必要。

氧化锰为自然界中广泛存在的矿物, 廉价易得, 其通过离子交换作用对水中重金属离子有较好的去除效率。因此常被用来改性滤料, 以提高水厂中过滤单元对水中重金属的去除效果^[6-8]。MnO₂ 具有较高的氧化还原电位, 是一种天然氧化剂, 其标准电极电势 MnO₂/Mn²⁺-H⁺ 为 1.23 V, 因此, 除吸附重金属的功能外, 其也可以氧化多种合成或天然有机污染物, 包括腐殖酸、酚类有机物、内分泌干扰物和含氯有机化合物^[9,10]。近年来多篇研究报道了氧化锰去除水中酚类有机物的过程和机制^[11,12]。这些研究认为 MnO_x 氧化酚类化合物的过程始于酚类化合物经过扩散吸附于矿物表面, 随之在 MnO_x 与酚类化合物形成表面络合物, 之后通过络合物内部电子转移, 使酚类官能团被氧化, 最终形成苯醌^[13-15]。Balgooyen 等^[11]的研究进一步表明, 在 MnO₂ 氧化 BPA 的过程中, BPA 在矿物表面吸附并形成表面络合物是主要的控速步骤。Jiang 等^[9]的研究也表明氧化锰对水中 EE2 的去除过程有类似的步骤: 首先氧化锰表面的羟基官能团通过氢键将 EE2 吸附在表面; 然后 EE2 与氧化锰形成表面络合物, 最后 EE2 在氧化锰表面被氧化。因此, 吸附过程是锰氧化物对 BPA 和 EE2 去除的第一步, 研究其吸附过程与机制十分必要。已有研究主要关注的是氧化锰对有机物氧化的机制, 及氧化反应速率和氧化副产物等问题, 且大部分集中于氧化锰纳米颗粒^[16,17], 对于锰铁 (Mn-Fe) 二元金属氧化物负载的滤料鲜有报道。而已有氧化锰或氧化铁改性滤料主要被用于去除水中重金属离子^[7]、磷酸根^[18,19]和硝酸根^[20], 对锰铁改性滤料去除水中内分泌干扰物的研究较少。

莫来石 (3Al₂O₃·2SiO₂) 因其孔隙率高、抗蠕变性强、化学稳定性好、机械强度高和比表面积大等特点一直是研究者关注的热点^[21,22]。针簇莫来石即针簇状莫来石, 其的特点是在保持较高的机械强度下同时具有较高的孔隙率, 能够很好地满足水处理用滤料的要求。较高的孔隙率和比表面积有利于针簇莫来石负载更多的改性剂, 具备成为理想的改性滤料载体的基础。基于此, 本研究制备了锰铁二元金属氧化物负载的针簇莫来石陶粒, 并研究了其对水中典型内分泌干扰物 BPA 和 EE2 的吸附去除。

1 材料与方法

1.1 实验材料

材料和试剂: 高锰酸钾、草酸铵、氯化亚铁、氢氧化钠、氯化钠、硝酸钠、碳酸钠、硫酸钠、磷酸

钠、氟化铝和氢氧化铝均为分析纯, 购自成都科龙化工试剂厂。高岭土为工业级购自上海凯茵化工有限公司。盐酸 (分析纯) 购自重庆川东化工有限公司。甲醇为液相色谱纯, 购自天津市四友精细化学品有限公司。BPA (99%) 和 EE2 (99%) 的标准物质购自德国 Dr. Ehrenstoefer 公司。黏土陶粒粒径为 0.8 ~ 1.2 mm, 购自巩义市净宇滤材有限公司。

仪器和设备: 全方位行星球磨机 (QQM-4L, 长沙天创粉末技术有限公司); 箱式高温烧结炉 (MF-1700C, 安徽贝意克设备技术有限公司); 恒温培养振荡器 (ZQY-240, 上海智诚分析仪器制造有限公司); 固相萃取装置 (24 孔, Supelco 公司, 美国); 固相萃取小柱型号为 Waters Oasis HLB (3 mL, 60 mg, 美国 Waters 公司); 多功能氮吹仪 (HN200, 济南海能仪器股份有限公司); 高效液相色谱仪 (G1314F 1260, 安捷伦科技有限公司, 美国); 色谱柱型号为 SB-C18 Analytical HPLC 4.6 × 150 mm (安捷伦科技有限公司, 美国); 热场发射扫描电镜 (JSM-7800F, 捷欧路, 日本); 场发射透射电镜 (Tecnai G2 E20, 美国 FEI 公司); X 射线衍射仪 (X perte Powder, 荷兰帕纳科公司); 比表面积及微孔分析仪 (ASAP 2020M, 美国麦克仪器公司); 热重分析仪 (METTLER, 德国); Zeta 电位分析仪 (Zetasizer Nano ZS, 马尔文仪器有限公司) 和超纯水机 (ATS gene 1820C, 重庆安特生环保设备有限公司)。

1.2 材料合成及表征

1.2.1 针簇莫来石陶粒合成

针簇莫来石陶粒由本实验室合成, 合成方法如下: 以高岭土和氢氧化铝 [Al(OH)₃] 为主要原料, 添加氟化铝 (AlF₃) 为催化剂。高岭土粉末和 Al(OH)₃ 的配比按照莫来石的理论化学组成 (3Al₂O₃·2SiO₂) 添加。AlF₃ 作为附加材料以总重量的 3% 被加入其中。然后用行星式球磨机, 400 r·min⁻¹ 球磨 4 h, 混合均匀。随后烘箱风干并压成直径 50 mm 的薄片。把薄片放入有盖的刚玉坩埚, 放入高温烧结炉, 5 K·min⁻¹ 逐步升温到 1 223.15 K, 最终在 1 673.15 K 下煅烧 150 min。将合成的样品粉碎过 24 目和 16 目筛, 收集两个筛子之间的颗粒物 (约 0.8 ~ 1.2 mm), 然后冲洗干净, 在 378.15 K 烘干, 放入自封袋备用, 针簇莫来石陶粒记为 M, 黏土陶粒记为 C。

1.2.2 氧化锰和氧化铁改性滤料制备

溶液 A: 准确称取 7.9 g 高锰酸钾溶于 1 L 纯水中; 溶液 B: 称取 21.32 g 草酸铵溶于 500 mL 纯水中。然后称取 30 g 待改性滤料放入 500 mL 锥形瓶中, 加入 300 mL 溶液 A, 再加入 90 mL 溶液 B, 将该

溶液 pH 值调至 7.3, 然后 363.15 K 水浴, $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 10 h. 收集改性后的陶粒并用纯水洗净, 373.15 K 烘干备用^[23]. 锰改性黏土陶粒标记为 Mn-C, 锰改性莫来石陶粒标记为 Mn-M. 上述方法中不加陶粒即可制备氧化锰纳米颗粒, 标记为 Mn NPs, 同时制备了高温煅烧的氧化锰纳米颗粒, 标记为 Mn-H. 通过浸渍 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_2 溶液, 之后烘干, 重复 10 次, 制备氧化铁改性针簇莫来石陶粒, 然后按照上述方法进行锰改性, 得到的锰铁二元金属氧化物改性 M 标记为 Mn-Fe-M.

1.2.3 锰铁改性针簇莫来石陶粒性质表征

样品的微观形貌用热场发射扫描电镜 (SEM) 观察, 样品的元素组成用扫描电镜附带的能谱分析. 样品的高分辨微观形貌使用场发射透射电镜 (TEM) 观察. 样品的 X 射线衍射光谱通过 Cu-K α 辐射在 4 kW 和 40 mA 条件下测得, 扫描步长为每秒 0.013° , 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 使用 Jade. 6.0 软件分析 X 射线衍射 (XRD) 数据. 样品的比表面积 (BET) 和孔结构由比表面积和微孔分析仪测得. 热重分析 (TGA) 的范围为 298.15 ~ 973.15 K, 空气气氛, 升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

1.2.4 BPA 和 EE2 分析方法

水样中 BPA 和 EE2 的提取采用固相萃取法, 固相萃取具体步骤如下: 10 mL 甲醇和 10 mL 纯水 (盐酸调 pH 值到 3.0 ± 0.5) 依次流经固相萃取小柱, 再取 80 mL 样品萃取, 样品中加入一滴 1:3 (HCl: H_2O , 体积比) 的盐酸水溶液. 萃取完成后, 用 10 mL 纯水冲掉杂质, 最后用 10 mL 甲醇洗脱, 洗脱液在氮吹仪上吹至近干, 用 1 mL 甲醇定容, $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 用高效液相色谱仪测溶液中 BPA 和 EE2 的浓度. 检测条件如下: 进样量 $10 \mu\text{L}$, 流动相为 100% 甲醇, 流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温为 303.15 K, UV 检测器波长为 230 nm.

1.3 改性陶粒对 BPA 和 EE2 吸附过程研究

1.3.1 吸附实验

改性陶粒对 BPA 和 EE2 去除率对比实验: 配制浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BPA 和 EE2 溶液 100 mL, 加入 0.1 g 改性陶粒. 288 K $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 恒温摇床中振荡 24 h, 之后过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 量取 80 mL 滤液, 固相萃取后, 高效液相色谱分析滤液中 BPA 和 EE2 的浓度 (以下吸附实验条件与此相同, 除非特别说明). 吸附平衡: 配制一系列浓度 ($0.02 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 BPA 或 EE2 水溶液 100 mL, 加入锰改性的陶粒 0.1 g, 之后分别在 288、298 和 308 K 这 3 个温度梯度下进行. 吸附动力学: 配制浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BPA 和 EE2 溶液, 体积 100 mL, 加入锰改性的陶粒 0.1 g,

之后在一系列时间点 ($5 \sim 2000 \text{ min}$) 取样.

1.3.2 溶液环境对 Mn-Fe-M 吸附 BPA 和 EE2 的影响

离子强度: 分别在 100 mL 浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BPA 和 EE2 溶液中添加不同浓度的 NaCl (0.01 、 0.1 、 0.3 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 共存阴离子: 分别在 100 mL $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BPA 和 EE2 溶液中添加浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 和 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; pH 值: 配制一系列 ($3.0 \sim 11.0$) pH 值的 BPA 和 EE2 水溶液 ($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 100 mL, 以上 Mn-Fe-M 加入量均为 0.1 g.

1.3.3 吸附剂再生及重复利用

选取两种再生方法: ①将吸附饱和的 Mn-Fe-M 陶粒在甲醇中浸泡 30 min, 之后用纯水清洗干净, 烘干, 进行再吸附, 反复进行 5 次实验; ②将吸附饱和的 Mn-Fe-M 陶粒, 浸入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, 将该溶液放于恒温摇床中, $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 24 h, 之后过滤, 收集滤料, 用纯水清洗至中性, 烘干, 进行再吸附, 反复进行 5 次实验.

1.4 数据分析

本研究中所用公式及模型如表 1 所示.

2 结果与讨论

2.1 锰铁改性针簇莫来石陶粒性质表征

2.1.1 微观形貌及物相分析

图 1 为本研究合成的锰氧化物改性针簇莫来石的微观形貌, 其中图 1(a) 为空白 M 的 SEM 图片, 可以看到针簇莫来石由各向异性的针状结晶结构堆叠而成. 图 1(b) 是直接合成的锰氧化物纳米颗粒的 SEM 图片, 可以看到, 直接合成的锰氧化物纳米颗粒成圆球状, 其表面比较平整光滑, 用软件 Nano Measurer 分析电镜照片, 其粒径主要分布在 $150 \sim 800 \text{ nm}$ 之间, 平均粒径大约为 450 nm . 如图 1(c) 为合成的锰改性 M 的 SEM 图, 锰氧化物纳米颗粒主要包裹在针状结晶结构上, 保留了 M 内部的孔结构, 增加其比表面积. 图 1(d) 为锰铁改性 M 的 SEM 图, 从中可知, 该方法也能在铁负载针簇莫来石上再生长锰氧化物纳米颗粒.

分析样品的 XRD 图谱, 以确定锰氧化物的种类. 本实验结果如图 2 所示, 样品的 XRD 峰型与水锰矿 (MnOOH) 匹配度较高, 是具有片层状结构的锰氧化物. 图 1(e) 和图 1(f) 分别为锰改性 M 的 TEM 和高分辨 TEM 图片, 可以看出本研究中合成的锰氧化物纳米颗粒具有片层状构造, 且结晶度较差, 与 XRD 结果一致, 因此可以判定本研究中合成的是水锰矿. TGA 分析结果表明 Mn-M 在 $493.15 \sim 773.15 \text{ K}$ 脱去羟基

表 1 本研究中所用的等温吸附模型、动力学模型及其他公式
Table 1 Isotherm models, kinetic models and other equations used in this study

模型或公式	公式	参数释义
平衡吸附容量计算	$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m}$	q_e 为 BPA 或 EE2 的平衡吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_0 为 BPA 或 EE2 的初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_e 为平衡时 BPA 或 EE2 的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为溶液体积 (L); m 为加入的吸附剂的质量 (g)
Freundlich 模型	$q_e = K_F c_e^{1/n}$	K_F 为与吸附亲和力有关的 Freundlich 常数; $1/n$ 为 Freundlich 异质系数
Langmuir 模型	$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e}$	q_m 为 BPA 或 EE2 的最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_L 为 Langmuir 常数, 表示吸附亲和力 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)
Langmuir-Freundlich 模型	$q_e = \frac{Q_s (K_{LF} c_e)^n}{1 + (K_{LF} c_e)^n}$	Q_s 为 BPA 或 EE2 最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_{LF} 为与吸附亲和力相关的 Langmuir-Freundlich 常数, n 为与吸附剂表面异质性相关的常数
伪一级动力学模型	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	q_t 为时间 t (min) 时的 BPA 或 EE2 吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); k_1 是伪一级动力学模型的速率常数 (min^{-1})
伪二级动力学模型	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	k_2 是伪二级动力学模型的速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]
颗粒内扩散模型	$q_t = k_{pi} t^{1/2} + c$	k_{pi} 为颗粒内扩散速率常数 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$); c 为截距 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
热力学参数计算	$\Delta G^0 = -RT \ln K_0$	ΔG^0 是吉布斯自由能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 为通用气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为绝对温度 (K)
	$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$	ΔH^0 为焓变 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); ΔS^0 为熵变 [$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]
	$K_0 = M_w \times 55.5 \times 1\,000 \times K$	M_w 为分子质量 (g), 55.5 是每升纯水的摩尔数 ($1\,000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 除以 $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), K 为 K_F 、 K_L 或 K_{LF} 之一, 根据等温吸附模型拟合结果选择

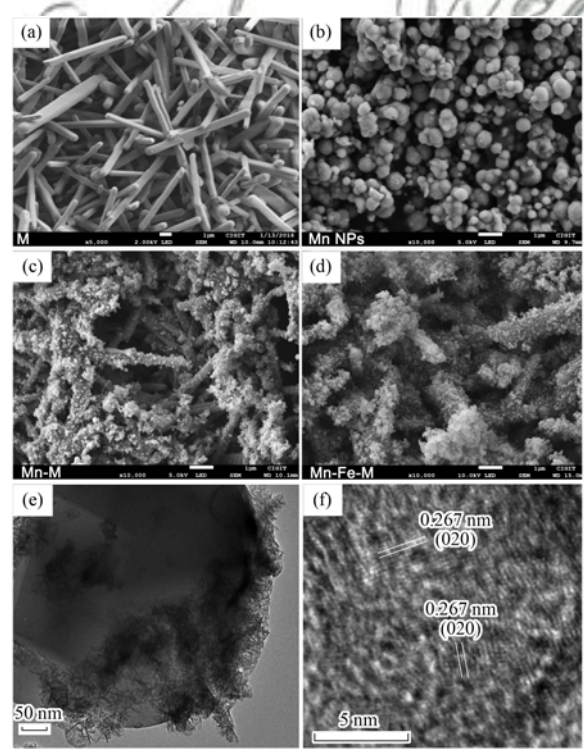


图 1 锰铁改性针簇莫来石陶粒的 SEM 和 TEM 图片
Fig. 1 SEM and TEM images of synthesized Mn modified acicular mullite

缩合水,之后羟基水锰矿转化为锰钾矿^[24]。

2.1.2 孔结构分析

黏土陶粒和锰改性针簇莫来石陶粒的比表面积和孔径分布如表 2 所示,从中可知,锰改性后,C 和 M 的锰含量、比表面积、累积孔体积和介孔比表面

积均有所增加,且介孔所占比例均大于微孔和大孔。对比可以看出,同等条件下,M 可以负载更多的锰,其比表面积、孔体积和介孔孔面积均大于 C。对 C 而言,锰改性后平均孔径有下降的趋势,而对 M 而言,锰改性后平均孔径由 6.44 nm 增加到 8.09 nm,推测可能是由于载体本身结构的差异造成的,C 表面比较平滑,内部有少量孔隙,而 M 是由针状结晶结构堆叠而成,含有大量超大开孔孔结构。M 负载铁之后再锰改性可以增加锰的负载量,且 M 的比表面积、累积孔体积和平均孔径会进一步增加(表 2)。吸附剂的孔结构会对其吸附污染物的吸附容量及吸附动力学产生影响^[25],Li 等^[26]的研究也表明吸附剂不同孔径的孔可以吸附不同的污染物,且当吸附剂的孔径为目标污染物分子动力学直径的 1.3 ~ 1.8 倍时,其对目标污染物的吸附效果最好。

2.1.3 陶粒及改性针簇莫来石陶粒对 BPA 和 EE2 去除率对比分析

比较了锰铁改性前后两种陶粒对 BPA 和 EE2 的去除效果,结果如表 2 所示,水锰矿纳米颗粒对 BPA 和 EE2 都具有较高的去除效率,分别达 96.47% 和 95.82%。煅烧后水锰矿脱水生成锰钾矿,其对两种目标污染物的去除效率显著降低,说明水锰矿对目标污染物具有更好的去除效果。未改性的 M 和 C 对 BPA 和 EE2 几乎没有去除效果,负载锰后,M 对 BPA 的去除效率为 69.52%,而 EE2 为 52.78%,负载锰后,C 对 BPA 和 EE2 的去除效率较

低,分别为 16.07% 和 7.55%. 由于 M 和 C 本身对 BPA/EE2 没有去除效果,所负载的水锰矿是 BPA 和 EE2 去除的主要原因,M 由于其发达的开孔孔结构及特有的三维针状结构[图 1(a)],可以负载更多的水锰矿,提高对 BPA 和 EE2 的去除效果. 由表 2 可知,氧化铁改性后,M 可以负载更多的锰,Mn-

Fe-M 对 BPA 和 EE2 的去除率达到 98.15% 和 91.22%. 首先负载氧化铁之后,M 比表面积增大,比表面积增加更利于水锰矿的负载;其次,M 上负载的氧化铁本身对 BPA 和 EE2 有一定的吸附作用. Mn-Fe-M 为最优改性方案,因此选择 Mn-Fe-M 进一步分析 BPA 和 EE2 的吸附去除过程.

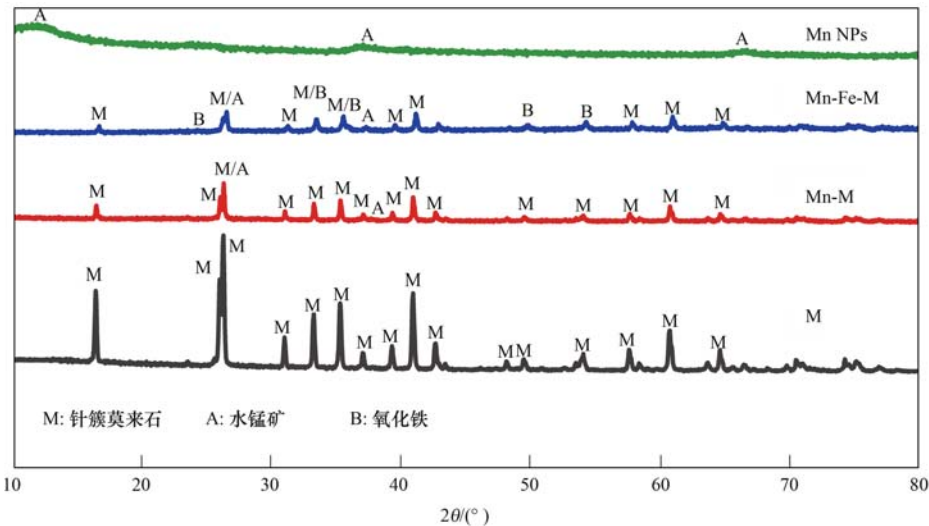


图 2 锰氧化物及其负载的针簇莫来石陶粒样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of as-synthesized manganese oxides and modified acicular mullite ceramicsite

表 2 黏土陶粒及锰改性针簇莫来石陶粒的比表面积、孔结构参数及其对 BPA 和 EE2 去除率¹⁾

Table 2 Surface area, pore distribution, and the removal efficiency for BPA and EE2 of ceramicsite and Mn-Fe modified acicular mullite ceramicsite									
吸附剂	BPA 去除率 /%	EE2 去除率 /%	锰含量 /%	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔体积 /cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径 /nm	微孔孔面积 /m ² ·g ⁻¹	介孔孔面积 /m ² ·g ⁻¹	大孔孔面积 /m ² ·g ⁻¹
Mn NPs	96.47	95.82	38.86	14.00 *	0.050 *	—	—	—	—
Mn-H	34.79	29.47	49.32	44.00 *	0.380 *	—	—	—	—
C	0	0	/	0.412	0.002	15.208	/	0.204	0.029
Mn-C	16.07	7.55	18.37	1.539	0.003	8.051	0.037	0.638	0.045
M	0	0	/	2.401	0.004	6.440	0.105	1.898	0.106
Mn-M	69.52	52.78	26.61	8.560	0.017	8.093	0.301	8.046	0.279
Mn-Fe-M	98.15	91.22	31.36	13.522	0.041	12.126	0.376	14.652	0.536

1) * 表示数据来源于文献[24]; — 表示未检测; /表示未检测出

2.2 吸附动力学

Mn-Fe-M 吸附水中 BPA 和 EE2 的动力学实验结果如图 3 所示,吸附开始后 400 min 内反应速率比较快,之后缓慢增加,直至达到平衡. 本研究中的吸附平衡时间比文献[9]中报道的氧化锰纳米颗粒达到的吸附平衡时间 30 min 长. 这一差异的产生主要由于纳米颗粒具有更大的比表面积,且其分散于水溶液中,利于物质交换,而 Mn-Fe-M 上的氧化铁、水锰矿主要包裹在 M 的针状结晶上,充满 M 内部,其物质交换必须通过陶粒内部狭小的孔道进行.

采用伪一级动力学模型、伪二级动力学模型和颗粒内扩散模型来拟合实验数据,结果如表 3 所示. 根据相关系数 R^2 可知,颗粒内扩散模型与 BPA 和

EE2 在 Mn-Fe-M 上吸附的动力学数据拟合效果较好. 从图 3(a)和图 3(b)也可以看到,实验数据点的分布与颗粒内扩散曲线的形状吻合度较高,表明颗粒内扩散是影响吸附速率的重要因素. 继续用 q_t 和 $t^{1/2}$ 进行线性拟合,如图 3(c)和图 3(d)所示. 拟合结果显示 BPA 和 EE2 在 Mn-Fe-M 上的吸附主要分为 3 个阶段:第一个阶段为颗粒外部质量传输,主要为液膜扩散过程,即 BPA 和 EE2 由溶液中扩散到 Mn-Fe-M 的表面;第二个阶段为颗粒内扩散过程,即 BPA 和 EE2 由 Mn-Fe-M 的表面扩散到内部孔隙中;第三个阶段为颗粒内扩散缓慢达到平衡. 从图 3(c)和图 3(d)可以看出 3 个阶段都不经过原点,说明颗粒内扩散并不是控制反应速率的唯一步骤,还有其他影响因素. 已有研究^[27]表明氧化锰对水中 BPA

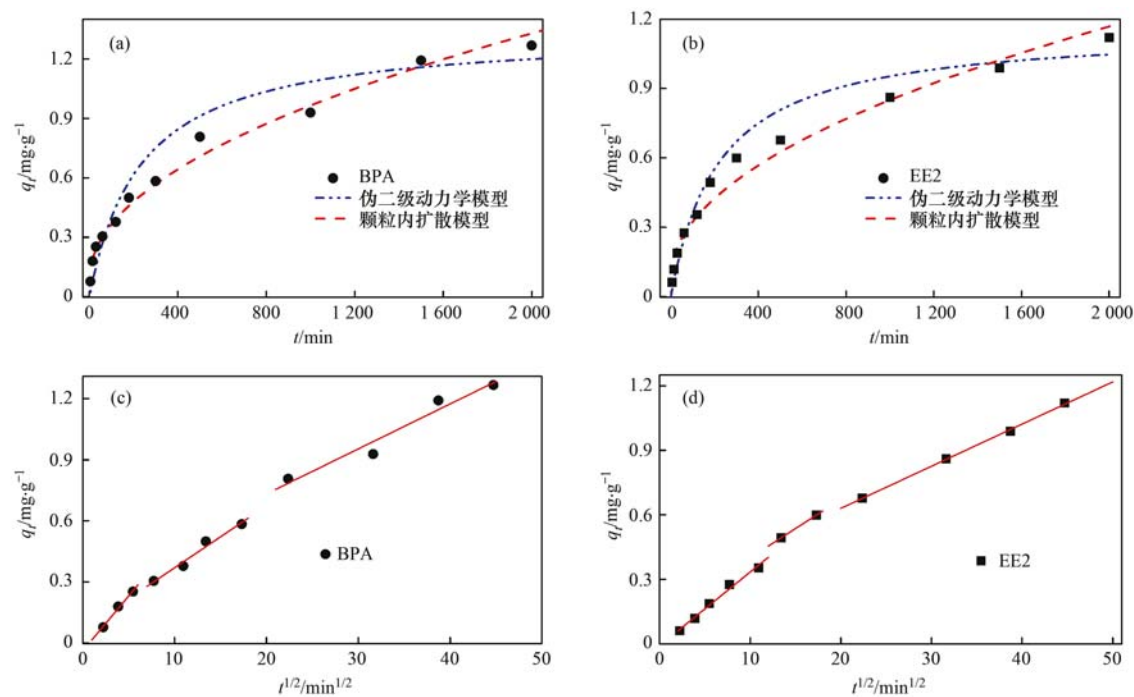


图3 Mn-Fe-M对BPA和EE2的吸附动力学曲线及颗粒内扩散模型中 q_t 与 $t^{1/2}$ 线性关系

Fig. 3 Kinetic study of BPA and EE2 adsorption on Mn-Fe-M and the relationship between q_t and $t^{1/2}$ in intraparticle diffusion model

表3 BPA和EE2在Mn-Fe-M上的吸附动力学参数

Table 3 Kinetic models parameters for adsorption of BPA and EE2 on Mn-Fe-M

吸附质	伪一级动力学模型			伪二级动力学模型			颗粒内扩散模型		
	k_1 /min ⁻¹	q_e /mg·g ⁻¹	R^2	k_2 /g·(mg·min) ⁻¹	q_e /mg·g ⁻¹	R^2	k_{pi} /mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2}	c /mg·kg ⁻¹	R^2
BPA	0.002 8	1.168	0.922	0.003	1.340	0.967	0.028	0.087	0.984
EE2	0.003 2	0.994	0.940	0.004	1.162	0.980	0.024	0.082	0.972

和EE2的去除包括两个过程,首先是通过氧化锰表面的氧和BPA和EE2分子上的羟基形成氢键,而将BPA和EE2吸附到氧化锰表面形成表面络合物;然后所形成的表面络合物发生内电子转移,进而将BPA和EE2转化,此外,本研究中伪二级动力学模型与BPA和EE2的拟合效果也比较好的,推测可能存在化学吸附作用。

2.3 等温吸附曲线

图4展示了288、298和308 K这3个温度下Mn-Fe-M吸附BPA和EE2的平衡数据点及相应的Langmuir-Freundlich模型拟合曲线,由图可知,曲

线的形状属于“L”形,BPA和EE2的平衡吸附量(q_e)均随着平衡浓度(c_e)的增加而增加,直至达到平衡。BPA和EE2的平衡吸附量均随温度的升高而增加,说明温度升高有利于Mn-Fe-M对BPA和EE2的吸附,吸附反应倾向于吸热。用Langmuir模型、Freundlich模型和Langmuir-Freundlich模型对等温吸附数据进行拟合,结果如表4所示,从中可知,在3个温度梯度下,Langmuir-Freundlich模型对BPA和EE2在Mn-Fe-M上的等温吸附数据的拟合效果均较好, Q_g 为通过Langmuir-Freundlich模型计算出的理论最大吸附量,由表4可知298 K

表4 BPA和EE2在Mn-Fe-M上吸附的等温吸附曲线模型拟合参数

Table 4 Equilibrium parameters for BPA and EE2 adsorption on Mn-Fe-M

吸附质	温度/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Langmuir-Freundlich 模型			
		K_L /L·mg ⁻¹	q_m /mg·g ⁻¹	R^2	1/n	K_F /L·g ⁻¹	R^2	Q_g /mg·g ⁻¹	K_{LF} /L·mg ⁻¹	n	R^2
BPA	288	0.521	3.510	0.997	0.535	1.142	0.989	4.325	0.318	0.838	0.999
	298	1.250	3.570	0.990	0.427	1.750	0.987	4.971	0.492	0.689	0.997
	308	3.137	4.184	0.968	0.339	2.587	0.951	5.043	1.713	0.688	0.978
EE2	288	0.306	3.883	0.984	0.668	0.849	0.963	2.685	0.634	1.439	0.991
	298	0.523	4.425	0.990	0.564	1.376	0.955	3.800	0.730	1.207	0.993
	308	0.750	5.075	0.973	0.521	1.855	0.924	3.990	1.332	1.595	0.986

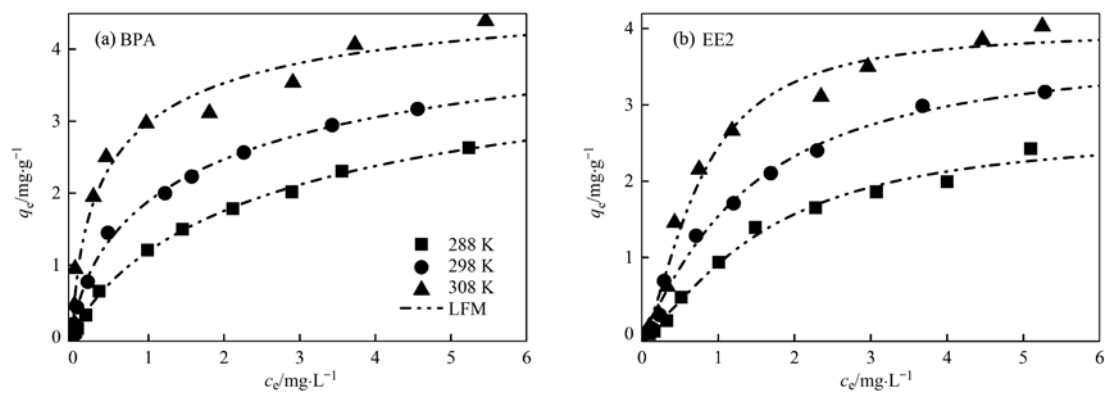


图4 不同温度下 Mn-Fe-M 吸附 BPA 和 EE2 的等温吸附曲线

Fig. 4 Adsorption isotherms of BPA and EE2 by Mn-Fe-M at different temperatures

时,Mn-Fe-M 对 BPA 和 EE2 的最大吸附量分别为 4.971 mg·g⁻¹ 和 3.800 mg·g⁻¹,说明 Mn-Fe-M 对 BPA 的吸附量大于 EE2,且 Q_g 值随温度升高而增大.

2.4 吸附热力学研究

由等温吸附数据分析可知,Langmuir-Freundlich 模型对 BPA 和 EE2 在 Mn-Fe-M 上的等温吸附数据的拟合效果最好,因此使用该模型的拟合参数进行热力学参数的计算. Mn-Fe-M 吸附 BPA 和 EE2 过程

中的标准吉布斯自由能变(ΔG^0)、标准焓变(ΔH^0)和标准熵变(ΔS^0)计算结果见表 5. ΔG^0 均为负值,且随着温度的升高而降低,说明本研究中 Mn-Fe-M 对 BPA 和 EE2 的吸附均为自发过程,温度升高,吸附更易发生. $\Delta H^0 > 0$ 说明吸附反应为吸热过程,这与等温吸附数据一致. 此外 $\Delta S^0 > 0$ 说明随着吸附的进行,固液界面的混乱度增加. 另外由表 5 可知, Mn-Fe-M 吸附 BPA 的 ΔH^0 要大于 EE2,说明 Mn-Fe-M 对 BPA 的亲合力更大.

表 5 Mn-Fe-M 对 EE2 和 BPA 吸附的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of Mn-Fe-M adsorbed EE2 and BPA						
吸附剂	吸附质	温度/K	$G^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^0/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	
Mn-Fe-M	BPA	288	-36.414	61.781	339.801	
		298	-38.763	61.781	339.801	
		308	-43.258	61.781	339.801	
	EE2	288	-38.695	27.177	228.070	
		298	-40.387	27.177	228.070	
		308	-43.283	27.177	228.070	

2.5 溶液环境对 Mn-Fe-M 吸附 BPA 和 EE2 的影响

溶液 pH 值不仅可以改变吸附剂表面电荷,也可以影响吸附质分子离子化程度,是影响吸附过程的重要因素^[28,29]. 图 5(a) 为溶液 pH 值对 Mn-Fe-M 吸附 BPA 和 EE2 的影响,可以看到 BPA 和 EE2 随着 pH 值升高,会电离出 H⁺,而带上负电荷. BPA 和 EE2 在 Mn-Fe-M 上的吸附量随溶液 pH 值的变化有相似的变化趋势. 当 pH < 4 时, Mn-Fe-M 对 BPA 和 EE2 吸附量均较大;在 pH 值为 6~8 之间时,两种目标污染物在 Mn-Fe-M 上的吸附量基本保持不变;当 pH > 8 时, EE2 的吸附量急剧下降,直到 pH 值为 11 时,其吸附量基本为零. 而 BPA 吸附量在 pH 值 8~9 之间有小幅度增加,之后急剧下降至接近零.

有研究报道^[30],氧化锰对有机物的氧化速度在酸性条件下会加快,氧化锰氧化有机污染物时,自身被还原为 Mn(Ⅱ)和 Mn(Ⅲ),二者的出现会降低氧化锰对有机污染物的去除量及光化学活性^[31]. Zhao 等^[32]的研究表明,较低的 pH 促使 Mn(Ⅲ)歧

化为 Mn(Ⅱ)和 Mn(Ⅳ),其中 Mn(Ⅳ)主要吸附于氧化锰表面,继续氧化有机污染物,因此在 pH 较低时, Mn-Fe-M 表现出较大的吸附量. 图 5(b) 展示了 Mn-Fe-M 的 Zeta 电位分布,由图可知, Mn-Fe-M 的等电点约为 7.5. 当 pH > 8 时, Mn-Fe-M 表面带负电,可与溶液中的 Mn²⁺ 结合,造成吸附位点减少,且水溶液中的 OH⁻ 也会与 BPA 和 EE2 竞争吸附位点,当 pH 值进一步升高到 BPA 和 EE2 的 pK_a 值, BPA 和 EE2 电离出 H⁺ 带上负电荷,与 Mn-Fe-M 存在静电斥力,进而使吸附量进一步降低.

以 NaCl 为模型离子化合物,研究了离子强度对 Mn-Fe-M 吸附 BPA 和 EE2 的影响,结果如图 6(a) 所示. 随着 NaCl 的浓度由 0 mol·L⁻¹ 增加到 0.5 mol·L⁻¹, BPA 的吸附量由 0.552 mg·g⁻¹ 增加到 0.668 mg·g⁻¹, EE2 也有类似的现象,说明离子强度的增加可以促进 BPA 和 EE2 在 Mn-Fe-M 上的吸附,这主要是由于高离子强度导致的表面电荷的屏蔽作用和盐析效应^[33],这一结果与已有报道^[34]类

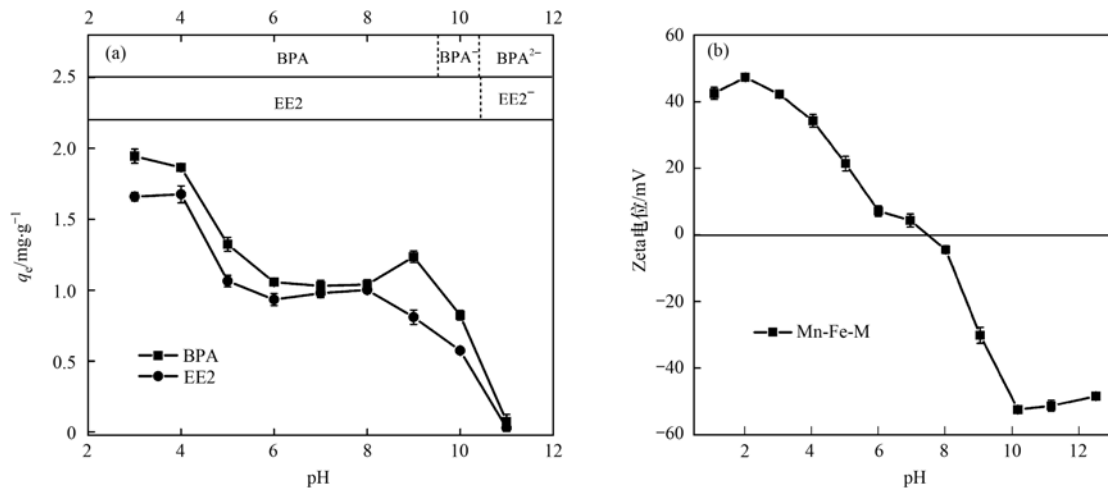


图5 溶液 pH 值对 Mn-Fe-M 吸附 BPA 和 EE2 的影响及 Mn-Fe-M 的 Zeta 电位分布

Fig. 5 The pH effects on adsorption of BPA and EE2 by Mn-Fe-M and Zeta potential distribution of Mn-Fe-M

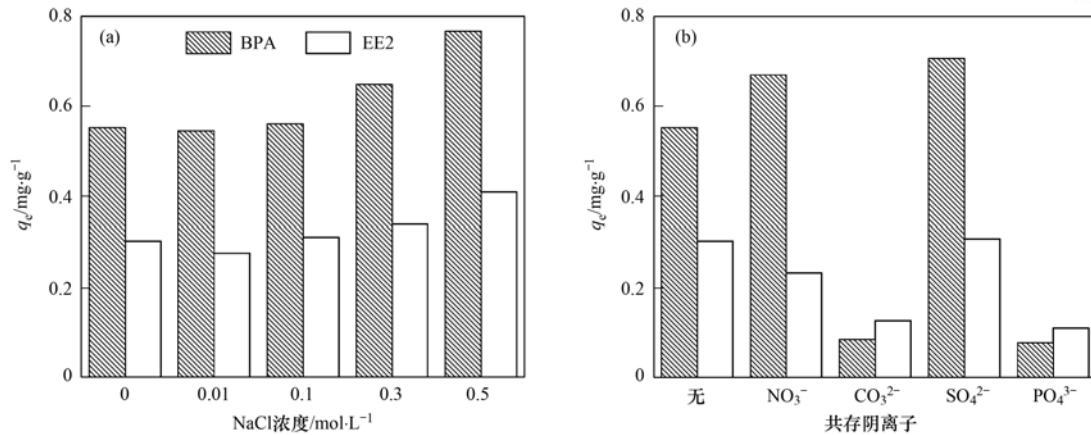


图6 溶液中离子强度和共存阴离子对 BPA 和 EE2 在 Mn-Fe-M 吸附的影响

Fig. 6 Effects of ionic strength and co-existing anions on adsorption of BPA and EE2 by Mn-Fe-M

似. 共存阴离子对 BPA 和 EE2 在 Mn-Fe-M 上吸附的影响如图 6(b) 所示. NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 对 BPA 在 Mn-Fe-M 上的吸附有促进作用, 而 CO₃²⁻ 和 PO₄³⁻ 则会抑制 BPA 在 Mn-Fe-M 上的吸附. 除 SO₄²⁻ 外, NO₃⁻、CO₃²⁻ 和 PO₄³⁻ 均会抑制 EE2 在 Mn-Fe-M 上的吸附, 且抑制作用呈现 NO₃⁻ < CO₃²⁻ < PO₄³⁻ 的规律, 这可能是由于共存阴离子与 EE2 和 BPA 竞争吸附

位点^[35].

2.6 吸附剂再生

对 Mn-Fe-M 可循环利用性进行了评估, 用两种再生方法: 一种为 NaOH 溶液浸泡过夜; 另一种为 CH₃OH 快速再生. 结果如图 7 所示. 随着循环次数的增加, NaOH 再生的 Mn-Fe-M 对 BPA 的吸附量逐渐降低[图 7(a)], 而 CH₃OH 再生后的 Mn-Fe-M 对

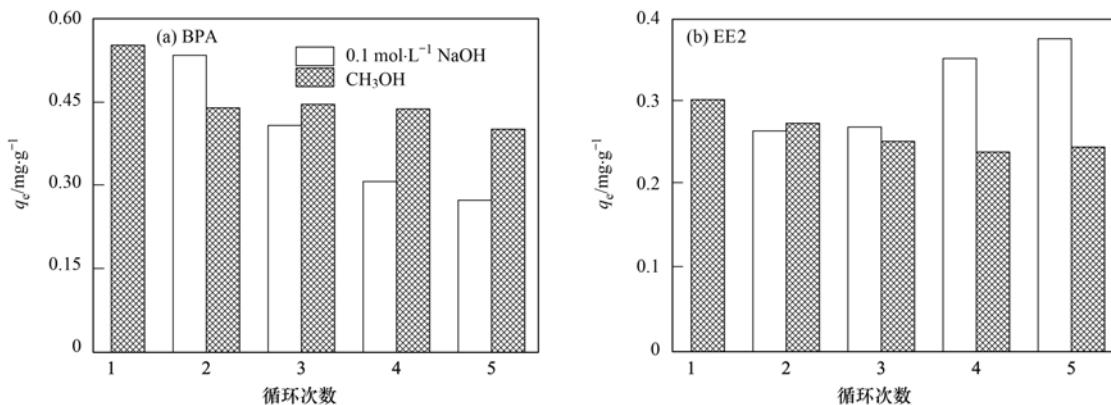


图7 Mn-Fe-M 对水中 BPA 和 EE2 吸附的可重复利用性

Fig. 7 Recyclability of Mn-Fe-M for adsorption of BPA and EE2 from water

BPA 的吸附量下降比较缓慢,说明 CH_3OH 对 Mn-Fe-M 再生效果比较好。由图 7(b) 可知, NaOH 和 CH_3OH 对 EE2 吸附饱和后的 Mn-Fe-M 均具有较好地再生效果,经过 CH_3OH 再生后的 Mn-Fe-M,循环使用 5 次后对 EE2 的吸附量保留了最初的 81.26%,而 NaOH 再生后的 Mn-Fe-M,循环使用 5 次后对 EE2 的吸附量甚至大于新制备的 Mn-Fe-M。因此, Mn-Fe-M 是易于再生,可循环使用的吸附剂。

3 结论

(1) 制备锰铁改性针簇莫来石陶粒,以黏土陶粒作对照,将其用于去除水中典型内分泌干扰物 BPA 和 EE2。负载的锰氧化物为平均粒径 450 nm 圆球状的水锰矿,改性后的针簇莫来石陶粒比表面积、锰含量、累积孔体积和介孔比表面积均明显增加。污染物去除对比研究表明,未改性针簇莫来石陶粒对 BPA 和 EE2 几乎没有去除能力,锰铁改性后的针簇莫来石陶粒对 BPA 和 EE2 的去除效率显著增加。与黏土陶粒相比,针簇莫来石陶粒具有较大的比表面积和开孔孔隙率,更适合做改性滤料的载体材料。

(2) Mn-Fe-M 对 BPA 和 EE2 的吸附动力学符合颗粒内扩散模型,颗粒内扩散是影响吸附速率的重要因素。等温吸附实验表明 298 K 时 Mn-Fe-M 对 BPA 和 EE2 的最大吸附容量分别为 $4.971 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $3.800 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,热力学研究表明锰铁改性针簇莫来石陶粒对 BPA 和 EE2 的吸附为自发的吸热反应。Mn-Fe-M 对 BPA 和 EE2 的吸附量随着 pH 值的升高而降低。

(3) 离子强度的增加有利于 Mn-Fe-M 对 BPA 和 EE2 的吸附,共存阴离子中 SO_4^{2-} 对 BPA 和 EE2 的吸附都有促进作用,而 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 则会抑制 BPA 和 EE2 在 Mn-Fe-M 上的吸附。吸附剂再生实验表明 Mn-Fe-M 是易于再生可循环使用的吸附剂。

参考文献:

- [1] 陈政宏, 郭敏, 刘丹, 等. 典型内分泌干扰物在太湖及其支流水体和沉积物中的污染特征[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(11): 4323-4332.
Chen M H, Guo M, Liu D, et al. Occurrence and distribution of typical endocrine disruptors in surface water and sediments from Taihu Lake and its tributaries[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(11): 4323-4332.
- [2] Liu Y H, Zhang S H, Ji G X, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of suspected endocrine-disrupting chemicals in surface water and suspended particulate matter of Yangtze River (Nanjing section)[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, **135**: 90-97.
- [3] Nie M H, Yan C X, Dong W B, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of estrogens in surface water, suspended particulate matter, and sediments of the Yangtze Estuary[J]. Chemosphere, 2015, **127**: 109-116.
- [4] Bai X L, Acharya K. Removal of seven endocrine disrupting chemicals (EDCs) from municipal wastewater effluents by a freshwater green alga[J]. Environmental Pollution, 2019, **247**: 534-540.
- [5] Padhye L P, Yao H, Kung'u F T, et al. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant[J]. Water Research, 2014, **51**: 266-276.
- [6] Qin Q D, Wang Q Q, Fu D F, et al. An efficient approach for Pb(II) and Cd(II) removal using manganese dioxide formed *in situ*[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **172**(1): 68-74.
- [7] 朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 等. 针铁矿改性生物炭对吸附性能[J]. 环境科学, 2019, **40**(6): 2773-2782.
Zhu S H, Zhao J J, Yin Y J, et al. Application of goethite modified biochar for arsenic removal from aqueous solution[J]. Environmental Science, 2019, **40**(6): 2773-2782.
- [8] 曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 等. 铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除[J]. 环境科学, 2018, **39**(1): 170-178.
Zeng H P, Lü S S, Yang H, et al. Arsenic (V) removal by granular adsorbents made from backwashing residuals from biofilters for iron and manganese removal[J]. Environmental Science, 2018, **39**(1): 170-178.
- [9] Jiang L Y, Gu Y L, Guo H Q, et al. Efficient removal of 17 α -ethinylestradiol (EE2) from water using freshly formed Fe-Mn binary oxide[J]. RSC Advances, 2017, **7**(38): 23802-23811.
- [10] Wang L H, Jiang J, Pang S Y, et al. Oxidation of bisphenol A by nonradical activation of peroxymonosulfate in the presence of amorphous manganese dioxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **352**: 1004-1013.
- [11] Balgooyen S, Alaimo P J, Remucal C K, et al. Structural transformation of MnO_2 during the oxidation of bisphenol A[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(11): 6053-6062.
- [12] Tan X Q, Wan Y F, Huang Y J, et al. Three-dimensional MnO_2 porous hollow microspheres for enhanced activity as ozonation catalysts in degradation of bisphenol A[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **321**: 162-172.
- [13] Jiang J, Gao Y, Pang S Y, et al. Understanding the role of manganese dioxide in the oxidation of phenolic compounds by aqueous permanganate[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(1): 520-528.
- [14] Lin K D, Liu W P, Gan J. Oxidative removal of bisphenol A by manganese dioxide: efficacy, products, and pathways[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(10): 3860-3864.
- [15] Im J, Prevatte C W, Campagna S R, et al. Identification of 4-Hydroxycumyl alcohol as the major MnO_2 -mediated bisphenol A transformation product and evaluation of its environmental fate[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(10): 6214-6221.
- [16] Li G, Lu Y T, Lu C, et al. Efficient catalytic ozonation of bisphenol-A over reduced graphene oxide modified sea urchin-like α - MnO_2 architectures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **294**: 201-208.
- [17] Dong Z Y, Zhang Q, Chen B Y, et al. Oxidation of bisphenol A by persulfate via Fe_3O_4 - α - MnO_2 nanoflower-like catalyst: mechanism and efficiency[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **357**: 337-347.
- [18] 王丹赫, 张宏华, 林建伟, 等. 四氧化三铁改性沸石改良底

- 泥对水中磷酸盐的吸附作用[J]. 环境科学, 2018, **39**(11): 5024-5035.
- Wang D H, Zhang H H, Lin J W, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solutions on sediments amended with magnetite-modified zeolite[J]. Environmental Science, 2018, **39**(11): 5024-5035.
- [19] 付军, 范芳, 李海宁, 等. 铁锰复合氧化物/壳聚糖珠: 一种环境友好型除磷吸附剂[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4882-4890.
- Fu J, Fan F, Li H N, *et al.* Fe-Mn binary oxide impregnated chitosan bead (FMCB): an environmental friendly sorbent for phosphate removal[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4882-4890.
- [20] 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 等. 铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性[J]. 环境科学, 2018, **39**(3): 1220-1232.
- Zheng X Q, Wei A L, Zhang Y X, *et al.* Characteristic of nitrate adsorption in aqueous solution by iron and manganese oxide/biochar composites[J]. Environmental Science, 2018, **39**(3): 1220-1232.
- [21] Bucevac D, Maletaskic J, Omerasevic M, *et al.* Porous acicular mullite ceramics fabricated with in situ formed soot oxidation catalyst obtained from waste MoSi_2 [J]. Ceramics International, 2017, **43**(13): 9815-9822.
- [22] Xu L F, Xi X A, Zhu W L, *et al.* Investigation on the influence factors for preparing mullite-whisker-structured porous ceramic [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, **649**: 739-745.
- [23] Wang J L, Yunus R, Li J G, *et al.* In situ synthesis of manganese oxides on polyester fiber for formaldehyde decomposition at room temperature [J]. Applied Surface Science, 2015, **357**: 787-794.
- [24] Wang J L, Zhang P Y, Li J G, *et al.* Room-temperature oxidation of formaldehyde by layered manganese oxide: effect of water [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(20): 12372-12379.
- [25] Wang J, Li H B, Shuang C D, *et al.* Effect of pore structure on adsorption behavior of ibuprofen by magnetic anion exchange resins[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, **210**: 94-100.
- [26] Li L, Quinlivan P A, Knappe D R U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution [J]. Carbon, 2002, **40**(12): 2085-2100.
- [27] 杨晶晶. 纳米水合二氧化锰氧化水中典型有机污染物的效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- Yang J J. Performance and mechanism of the oxidation of typical organic pollutants by nanoscale hydrous manganese dioxide[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [28] Guo W L, Hu W, Pan J M, *et al.* Selective adsorption and separation of BPA from aqueous solution using novel molecularly imprinted polymers based on kaolinite/ Fe_3O_4 composites [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **171**(2): 603-611.
- [29] Park Y, Sun Z M, Ayoko G A, *et al.* Bisphenol A sorption by organo-montmorillonite: Implications for the removal of organic contaminants from water [J]. Chemosphere, 2014, **107**: 249-256.
- [30] Liou S Y, Chen W R. Oxidative transformation kinetics and pathways of albendazole from reactions with manganese dioxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **347**: 299-306.
- [31] Zhu M Q, Ginder-Vogel M, Parikh S J, *et al.* Cation effects on the layer structure of biogenic Mn-oxides [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(12): 4465-4471.
- [32] Zhao W, Cui H J, Liu F, *et al.* Relationship between Pb^{2+} adsorption and average Mn oxidation state in synthetic birnessites [J]. Clays and Clay Minerals, 2009, **57**(5): 513-520.
- [33] Duan F F, Chen C Q, Zhao X F, *et al.* Water-compatible surface molecularly imprinted polymers with synergy of bi-functional monomers for enhanced selective adsorption of bisphenol A from aqueous solution[J]. Environmental Science: Nano, 2016, **3**(1): 213-222.
- [34] Joseph L, Boateng L K, Flora J R V, *et al.* Removal of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials and powdered activated carbon [J]. Separation and Purification Technology, 2013, **107**: 37-47.
- [35] Ouyang K, Zhu C H, Zhao Y, *et al.* Adsorption mechanism of magnetically separable Fe_3O_4 /graphene oxide hybrids [J]. Applied Surface Science, 2015, **355**: 562-569.

CONTENTS

Influencing Factors of Long-term Variations on Gridded PM _{2.5} of Typical Regions in China Based on GAM Model	NAN Yang, ZHANG Qian-qian, ZHANG Bi-hui (499)
Gridded Atmospheric Emission Inventory of PCDD/Fs in China	CHEN Lu-lu, HUANG Tao, CHEN Kai-jie, <i>et al.</i> (510)
Spatio-Temporal Variations and Source Apportionment of Carbonaceous Species in PM _{2.5} Across Multiple Sampling Locations in the Chengdu Plain	SHI Fang-tian, LUO Bin, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (520)
Diurnal Variations and Source Apportionment of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter in Nanjing Jiangbei New Area	QIU Chen-chen, YU Xing-na, DING Cheng, <i>et al.</i> (529)
Characterization, Seasonal Variation, and Source Apportionments of Particulate Amines (PM _{2.5}) in Northern Suburb of Nanjing	LI Xu-jie, SHI Xiao-wen, MA Yan, <i>et al.</i> (537)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes and PAHs in Summertime PM _{2.5} at Background Site of Yangtze River Delta	XUE Guo-yan, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> (554)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} in Changchun City, Autumn of 2017	ZHANG Yi-xuan, CAO Fang, ZHENG Han, <i>et al.</i> (564)
Heavy Pollution Characteristics and Assessment of PM _{2.5} Predicted Model Results in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Surrounding Areas During November 23 to December 4, 2018	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, CHAI Wen-xuan, <i>et al.</i> (574)
Analysis of Characteristics and Meteorological Influence Factors of Ozone Pollution in Henan Province	QI Yan-jie, YU Shi-jie, YANG Jian, <i>et al.</i> (587)
Spatio-Temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Properties in Henan Province	ZHANG Rui-fang, YU Xing-na (600)
Analysis of Water Soluble Organic Aerosol in Spring PM _{2.5} with Soot Particle Aerosol Mass Spectrometry (SP-AMS)	HUANG Wen-qian, CHEN Yan-tong, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (609)
Temporal Evolution and Main Influencing Factors of Black Carbon Aerosol in Nanjing	YANG Xiao-min, SHI Shuang-shuang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (620)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient Volatile Organic Compounds(VOCs) in Summer and Autumn in Different Functional Zones of Lianyungang, China	QIAO Yue-zhen, CHEN Feng, LI Hui-peng, <i>et al.</i> (630)
Operation and Maintenance of Cost-Effective Volatile Organic Compounds Abatement Alternatives	QIANG Ning, SHI Tian-zhe, MIAO Hai-chao (638)
Pollution and Deposition Characteristics of Precipitation and Its Source Apportionment in Xi'an City	DING Cheng, YU Xing-na, HOU Si-yu (647)
Bacterial Diversity and Community Structure Antibiotic-resistant Bacteria in Bioaerosol of Animal Farms	SHA Yun-fei, SUN Xing-bin, XIN Wen-peng, <i>et al.</i> (656)
Vehicle Emission Inventory and Scenario Analysis in Liaoning from 2000 to 2030	JIN Jia-xin, SUN Shi-da, WANG Peng, <i>et al.</i> (665)
VOCs Emission Characteristics of DPF Regeneration in National VI Diesel Engine	QIAN Feng, XUE Chang-xin, XU Xiao-wei, <i>et al.</i> (674)
Characteristics and Significance of Stable Isotopes and Hydrochemistry in Surface Water and Groundwater in Nanxiaohegou Basin	GUO Ya-wen, TIAN Fu-qiang, HU Hong-chang, <i>et al.</i> (682)
Spatio-Temporal Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Middle and Lower Reaches of Le'an River	YU Yang, LÜ Ya-ning, WANG Wei-jie, <i>et al.</i> (691)
Spatio-temporal Evolution and Relationship of Water Environment Quality and Phytoplankton Community in Wenyu River	ZHU Li-ying, CHEN Yuan-yuan, LIU Jing, <i>et al.</i> (702)
High-Frequency Dynamics of Water Quality and Phytoplankton Community in Inflowing River Mouth of Xin'anjiang Reservoir, China	DA Wen-yi, ZHU Guang-wei, LI Yun-xiang, <i>et al.</i> (713)
Phosphorus Storage Capacity and Loss Risk in Coastal Reed Wetland Surrounding Bohai Sea	SONG Jia-wei, XU Gang, ZHANG Yang, <i>et al.</i> (728)
Spatio-Temporal Variation of Release Flux of Sediment Nitrogen and Phosphorus in High-Risk Period of Algal Bloom in Lake Erhai	LIU Si-ru, ZHAO Ji-dong, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (734)
Fluorescence Characteristics and Source Analysis of DOM in Snowfall of Xi'an	YANG Yi, HAN Li-yuan, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (743)
Performance Assessment of Permeable Interlocking Concrete Pavement Facility Structure	ZHANG Jia-wei, LIU Yong, JIN Jian-rong, <i>et al.</i> (750)
Photocatalytic Degradation of Rhodamine B with Micro-SiC/Graphene Composite Under Visible Light Irradiation	ZHU Hong-qing, YANG Bing, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (756)
Removal of BPA and EE2 from Water by Mn-Fe Embedded in Acicular Mullite	ZHOU Qiu-hong, LONG Tian-yu, HE Jing, <i>et al.</i> (763)
Fabrication of La-MHTC Composites for Phosphate Removal; Adsorption Behavior and Mechanism	SONG Xiao-bao, HE Shi-ying, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (773)
Adsorption of Low-Concentration Phosphorus from Water by Composite Metal Modified Biochar	SUN Ting-ting, GAO Fei, LIN Li, <i>et al.</i> (784)
Phosphate Adsorption from Water on CaO ₂ -loaded Magnetic Diatomite	XU Chu-tian, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (792)
Phosphorus Forms and Release Risk of Sediments in Urban Sewage Treatment Plant Effluent and Receiving Stream Reach	TANG Ning, LI Ru-zhong, WANG Yu-qing, <i>et al.</i> (801)
Purification Characteristics of Urban Tail Water from Sewage Treatment Plant by Biofilm Ecological Floating Bed	ZHAO Zhi-rui, ZHANG Jia-yao, LI Duo, <i>et al.</i> (809)
Removal Performance of Antibiotic Resistance Genes and Heavy Metal Resistance Genes in Municipal Wastewater by Magnetic-Coagulation Process	YU Wen-chao, ZHENG Li-bing, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (815)
Effect of Tetracycline Antibiotic on Abundance and Transcriptional Expression Level of Tetracycline Resistance Genes in Activated Sludge	RUAN Xiao-hui, QIAN Ya-jie, XUE Gang, <i>et al.</i> (823)
Denitrification Process and N ₂ O Production Characteristics of Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas aeruginosa</i> YL	YANG Lei, CUI Shen, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (831)
Environmental Factors Influence and Microbial Community Structure Analysis of Entrapped Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> (839)
Research on Denitrification Performance of Enhanced Secondary Effluent by Embedded Denitrification Filler and Pilot Application	ZHOU Ya-kun, YANG Hong, WANG Shao-lun, <i>et al.</i> (849)
Temporal Anaerobic Effect on Aerobic Granular Sludge with Intermittent Influent-Intermittent Aeration	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i> (856)
Simultaneous Short-Cut Nitrification-Denitrification Phosphorus Removal Granules Induced by Phosphorus Removal Granules	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (867)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals on Farmland of Geochemical Anomaly Area in Southwest Guangxi	WANG Fo-peng, XIAO Nai-chuan, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (876)
Evaluation and Source of Heavy Metal Pollution in Surface Soil of Qinghai-Tibet Plateau	YANG An, WANG Yi-han, HU Jian, <i>et al.</i> (886)
Characteristics and Factors of Soil Enzyme Activity for Different Plant Communities in Yellow River Delta	MO Xue, CHEN Fei-jie, YOU Chong, <i>et al.</i> (895)
Effects of Management Measures on Soil Water-soluble Carbon and Nitrogen and Their Three-Dimensional Fluorescence Characteristics of <i>Pinus tabulaeformis</i> Plantations on Loess Plateau	SONG Ya-hui, ZHANG Jiao-yang, LIU Hong-fei, <i>et al.</i> (905)
Effects of Biochar Input on Changes of Available Nutrient Elements in Riparian Soils with Different Landuse Types	ZHOU Hui-hua, YUAN Xu-yin, XIONG Yu-ting, <i>et al.</i> (914)
Effect of Applying Hydrochar for Reduction of Ammonia Volatilization and Mechanisms in Paddy Soil	YU Shan, XUE Li-hong, HUA Yun, <i>et al.</i> (922)
Effects of Mycorrhizal Fungi on Nitrification and Denitrification in the Rhizospheric Soil of Aquatic Plants and Its Microbial Mechanism	LIU Duo, WANG Lei, CAO Zhan-bo, <i>et al.</i> (932)
Comparison of Floating Chamber and Diffusion Model Methods for Measuring Methane Emissions from Inland Fish-Aquaculture Ponds	HU Tao, HUANG Jian, DING Ying, <i>et al.</i> (941)
Simultaneous Quantitative Detection of Thirteen Common Antibiotics in Leafy Vegetables by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry	CHEN Qian, LIU Yang, XIAO Li-jun, <i>et al.</i> (952)
Accumulation and Translocation of Cd in <i>Brassica rapa</i> Under the Influence of Selenium	YU Yao, LUO Li-yun, LIU Zhe, <i>et al.</i> (962)
Tolerance Mechanism and Cadmium Enrichment Abilities in Two <i>Brassica napus</i> L. Cultivars	BIAN Jian-lin, GUO Jun-mei, WANG Xue-dong, <i>et al.</i> (970)
Enhanced Phytoextraction of Cadmium Contaminated Soil by <i>Trifolium Repens</i> with Biodegradable Chelate GLDA	HE Yu-long, YU Jiang, XIE Shi-qian, <i>et al.</i> (979)
Heavy Metal Contents in Animal Manure in China and the Related Soil Accumulation Risks	MU Hong-yu, ZHUANG Zhong, LI Yan-ming, <i>et al.</i> (986)
Microbial Community Succession in Industrial Composting with Livestock Manure and Peach Branches and Relations with Environmental Factors	CAI Han-bing, FENG Wen-wen, DONG Yong-hua, <i>et al.</i> (997)
Degradation Characteristics of Antibiotics During Composting of Four Types of Feces	ZHU Wei-jing, ZHU Feng-xiang, WANG Wei-ping, <i>et al.</i> (1005)