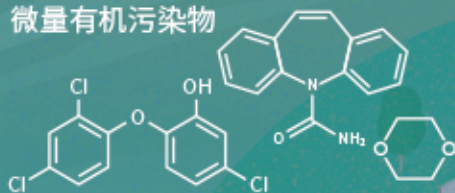


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路

王文龙, 吴乾元, 杜烨, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准

污水处理厂

深度处理

污水再生利用

湖泊湿地等

景观娱乐用水

下游城市河湖

污水达标排放

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

- 城市环境生物安全研究的进展与挑战 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)
城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)
污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

- 北京大气 PM_{2.5} 载带金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)
京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM_{2.5} 质量浓度特征及相关性分析 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)
天津市 PM_{2.5} 中二次硝酸盐形成及防控 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)
南京市大气细颗粒物(PM_{2.5})中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)
汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)
西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析
... 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沐, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)
气溶胶中溶解性有机质(DOM)液相氧化 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)
基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析
曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)
石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)
基于光化学指标法的邯郸市臭氧生成敏感性 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)
基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)
基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)
中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)
北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)
工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)
基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)
基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)
基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)
大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)
不同流域水陆过渡带氮磷有效态的特征对比及环境意义 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)
基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析
李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)
渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)
太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素
梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡延江 (2826)
低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量:以白洋淀为例 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)
覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)
圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 庄海峰, 方程冉 (2856)
两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)
铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)
CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)
pg-C₃N₄/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)
海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI)的还原去除 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 李诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)
超顺磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 功能化材料对镉的吸附机制 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)
典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)
印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)
短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)
厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)
市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)
不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 黄福义, 周曙仡, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)
宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)
温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响
许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)
小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)
农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)
汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)
调理剂对磷富集土壤中两种元素交互作用的影响 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)
S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)
连续 4 个生长季大气 CO₂ 升高与土壤铅(Pb)污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征
贾夏, Lkhagvajargal Khadkhurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)
嗜热脂肪地芽孢杆菌对聚苯乙烯的降解性能 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)
冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤禄, 蒋敏, 宋琪 (3063)
罗红霉素对大型溞生殖生长及抗氧化系统的影响 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)
中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染的响应关系 冯兆忠, 彭金龙 (3084)
《环境科学》征订启事(2698) 《环境科学》征稿简则(2712) 信息(3027, 3055, 3073)

圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附

薛向东¹, 杨宸豪¹, 于荐麟¹, 庄海峰¹, 方程冉²

(1. 浙江科技学院土木与建筑工程学院, 杭州 310023; 2. 浙江工业大学土木工程学院, 杭州 310023)

摘要: 为识别重金属、抗生素与腐殖酸之间的相互作用, 提取圩区河道底泥中腐殖酸, 以铜 (Cu^{2+}) 与土霉素 (OTC) 及诺氟沙星 (NOR) 作为探针物, 研究了腐殖酸在单一 Cu^{2+} 体系、单一 OTC 体系、单一 NOR 体系以及 Cu^{2+} + OTC 和 Cu^{2+} + NOR 共存体系下的吸附行为, 利用扫描电镜、红外光谱、X 射线衍射和 BET 等方法进行了物相表征, 并就可能存在的作用机制进行了分析讨论。结果表明, 腐殖酸属典型的无定型非结晶体, 其表面荷负电, 具有非均匀多孔结构, 孔径分布在介孔尺度, 以 3.76 ~ 6.40 nm 孔体积占比最大。单一体系下, 腐殖酸对 Cu^{2+} 、OTC 和 NOR 的饱和吸附量分别为 33.043、19.521 和 26.676 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 在质量浓度比为 1:1 的 Cu^{2+} + OTC 和 Cu^{2+} + NOR 共存体系下, Cu^{2+} 的饱和吸附量分别为 38.053 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 39.187 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, OTC 和 NOR 的饱和吸附量分别为 25.965 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 32.728 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。单一和共存体系下的吸附特征具有相似性, 吸附过程符合准二级动力学方程, 吸附等温线遵循 Sips 模型, 吸附热力学特征为自由能降低、熵变和熵变增加的自发型吸热反应, 反应类型接近于化学性吸附和络合性吸附。共存体系中的 Cu^{2+} 与 OTC 及 NOR 可生成络合物, 这增加了腐殖酸可吸附的物种数量, 而已吸附的 Cu^{2+} 亦可通过吸附架桥等形式结合 OTC 和 NOR, 吸附量因此较单一体系下有所增加。腐殖酸所含羧基、酚羟基、酮基和醛基等含氧官能团普遍参与了吸附反应。

关键词: 腐殖酸; 铜; 土霉素 (OTC); 诺氟沙星 (NOR); 共吸附

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2856-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202010152

Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment

XUE Xiang-dong¹, YANG Chen-hao¹, YU Jian-lin¹, ZHUANG Hai-feng¹, FANG Chen-ran²

(1. School of Civil Engineering and Architectural, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. College of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: To clarify the interactions between heavy metals, antibiotics, and humic acid, copper (Cu^{2+}), oxytetracycline (OTC), norfloxacin (NOR), and humic acid samples from river sediment in the Polder area were selected to build single and coexisting systems. Groups of experiments were designed to investigate the kinetics, thermodynamics, and isotherms of Cu^{2+} , OTC, and NOR adsorption onto humic acid in single and Cu^{2+} + OTC and Cu^{2+} + NOR coexisting systems (concentration ratio = 1:1). The physicochemical properties of humic acid were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), BET tests, and IR spectroscopy, and the possible adsorption mechanisms are discussed. The results showed that the humic acid was a typical amorphous material with a negative charge and non-uniform porous structure, and the pore size was at the mesoporous scale. In the single systems, the saturated adsorption capacity (q_m) of Cu^{2+} , OTC, and NOR onto humic acid was 33.043, 19.512, and 26.676 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. In the Cu^{2+} + OTC system, the q_m of Cu^{2+} and OTC was 38.053 and 25.965 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. In the Cu^{2+} + NOR system, the q_m of Cu^{2+} and NOR was 39.187 and 32.728 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The adsorption behaviors in the single and coexisting systems were similar and the adsorption processes were well fitted by the pseudo-second-order kinetic equation; the Sips model provided good descriptions for the isothermal adsorption equilibrium. Moreover, adsorption thermodynamics were characterized by spontaneous endothermic reactions with the reduction of free energy and the increase of enthalpy and entropy. It can be concluded that Cu^{2+} combines with OTC and NOR to form complexes, which increases the number of species available for adsorption by humic acid. Also, adsorbed Cu^{2+} can combine with free OTC and NOR in a bridging manner. Thus, a more favorable adsorption situation occurred in the coexisting systems. The IR characteristics of the carboxyl, phenolic hydroxyl, ketone, and aldehyde groups of humic acid changed by different degrees after adsorption, indicating that oxygen-containing functional groups generally participated in the adsorption reactions.

Key words: humic acid; copper; oxytetracycline (OTC); norfloxacin (NOR); coadsorption

在水产和畜禽养殖业, 重金属 (如 Cu 和 Zn 等) 和抗生素 (如四环素类和喹诺酮类等) 常作为饲料添加剂或生长激素使用^[1, 2]。受制于体内代谢机制、药物动力学及药溶性等方面的限制, 重金属和抗生素通常不能被生物体完全利用, 其体内残余量多随尿液及粪便等排至体外并最终进入水体和土壤环境, 由此诱发了微生物抗性基因的产生及传播^[3~5]。

圩区是我国南方地区常见的土地利用形式, 总面积约为 0.4 亿 hm^2 。围堤筑圩在减缓洪涝灾害的

收稿日期: 2020-10-22; 修订日期: 2020-11-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51878617); 浙江省嘉善县科技计划项目 (2020D01); 浙江科技学院研究生教研项目 (2019jskj02)

作者简介: 薛向东 (1971 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境污染控制与修复, E-mail: 103130@zust.edu.cn

同时,也阻拦了区域内、外水体的正常交换;而发达的水系及适宜的喂养条件又使得水产和畜禽养殖业在圩区内分布广泛^[6,7],这带来了重金属和抗生素污染的潜在风险。

在圩区水体沉积物与土壤环境中分布有以腐殖酸为代表的大量腐殖质,而腐殖质多具有苯环骨架及丰富的含氧官能团,当其与重金属和抗生素相遇时可以共存形式构成多介质体系,不可避免地相互间作用使得重金属和抗生素在环境中的迁移与转化行为变得复杂,其危害性的追溯与控制也因此变得困难^[8~12]。而有效识别抗生素、重金属与环境物质之间的相互作用是合理应对其环境危害性的前提,但迄今在此方面的研究尚不深入。现有研究多集中于抗生素或重金属抗性的发现以及某单一介质体系下的吸附行为,但对于抗生素与重金属共存体系下的相互作用以及环境物质对两者的影响则较少涉及^[13~15]。有鉴于此,以圩区河道底泥中腐殖酸作为典型环境物质,以铜(Cu^{2+})与土霉素(OTC)及诺氟沙星(NOR)作为探针污染物,研究了单一 Cu^{2+} 体系、单一 OTC 体系、单一 NOR 体系以及 Cu^{2+} + OTC 和 Cu^{2+} + NOR 共存体系下腐殖酸的吸附行为差异,并就可能存在的作用机制进行了分析讨论,以期为后续深入研究多介质条件下重金属和抗生素的

环境行为奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

土霉素标准品(中检所,纯度>98%);诺氟沙星标准品(中检所,纯度>98%),硫酸铜(阿拉丁,纯度>99%)。

抗生素贮备液:准确称取土霉素或诺氟沙星标准品,用少量色谱级甲醇溶解后用超纯水稀释至 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,置于 4°C 冰箱内贮存备用; Cu^{2+} 贮备液:准确称取硫酸铜样品,用超纯水稀释至 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 Cu^{2+} 计)备用; Cu^{2+} + 抗生素储备液:定量取土霉素(或诺氟沙星)和 Cu^{2+} 贮备液,按质量浓度比1:1充分混合后置于 4°C 冰箱内贮存备用。

腐殖酸样品:提取嘉善县鸦鹊浜段($\text{E}120^{\circ}52'55.13''$, $\text{N}30^{\circ}59'48.93''$)河道底泥,烘干称重后加水振荡,经离心分离后取沉淀物加入 $\text{NaOH}\text{-Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液,再次充分振荡后离心分离,取清液用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 溶液调pH至2.0以下,静置24 h后再次离心分离,取沉淀物用超纯水充分洗涤,烘干后经筛分取100~200目颗粒,即为实验用腐殖酸样品,样品主要物化指标见表1。

表1 腐殖酸比表面积、平均孔径和主要元素

参数	比表面积 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	平均孔径 nm	总孔体积 $\times 10^{-2}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	筛分粒径 μm	主要元素				
					$\omega(\text{C})/\%$	$\omega(\text{O})/\%$	$\omega(\text{H})/\%$	$\omega(\text{N})/\%$	$\omega(\text{S})/\%$
数值	8.08	13.38	1.60	100~200	48.82	36.25	8.41	6.17	0.36

1.2 检测分析

元素检测采用元素分析仪(Vario MICRO型,Elementar公司,德国);官能团表征采用傅里叶变换红外光谱仪(IRPrestige-21型,岛津公司,日本);表面形态分析采用台式扫描电子显微镜(ProX型,Phenom公司,荷兰)。土霉素和诺氟沙星测定采用液相色谱法(e2695型,Waters公司,美国),配Eclipse plus C18色谱柱,流动相流速设定为 $0.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温设定为 30°C ;土霉素检测波长为 369 nm ,流动相为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸-乙腈溶液(体积比为70:30)^[16];诺氟沙星检测波长为 278 nm ,流动相为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸-乙腈(体积比为80:20)^[17];共存体系所取待测水样先滴加浓盐酸至 $\text{pH}<2$,经强阳离子型SPE小柱(安捷伦SilicaSCX)萃取后再测定抗生素含量; Cu^{2+} 浓度测定采用火焰原子吸收光谱法(ICE3500型,ThermoScientific公司,美国),检测波长为 325 nm 。晶相分析采用X射线衍射仪(XRD,D8 Advance,Bruker公司,德国)。腐殖酸比表面积与

孔径测定采用比表面积测定仪(Autosorb-IQC型,Quantachrome公司,美国)。

1.3 实验方法

吸附动力学:准确称取若干份 20 mg 腐殖酸样品,分别加入 50 mL 棕色带盖玻璃瓶;将OTC、NOR、 Cu^{2+} 、 Cu^{2+} + OTC和 Cu^{2+} + NOR储备液分别用超纯水稀释至 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,调pH至6.5,各取 45 mL 加入前述玻璃瓶内,置于摇床中,于 $120\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 25°C 条件下吸附反应至设定的时间间隔,取出对应时间间隔的样品瓶,抽取混合液经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后,测定滤液中残余物浓度。

等温吸附:OTC、NOR、 Cu^{2+} 、 Cu^{2+} + OTC和 Cu^{2+} + NOR质量浓度梯度分别设置为5、10、15、20、30、40和 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,根据动力学实验结果,平衡时间设定为48 h以确保各吸附体系总体达到平衡,其余条件同动力学实验。

吸附热力学:吸附反应温度设定为15、25和 35°C 这3个梯度,其余条件同等温吸附实验。

文中除另有说明外,实验温度为 25℃,初始 pH 为 6.5,初始质量浓度为 20 mg·L⁻¹,共存体系中质量浓度比为 1:1.

1.4 吸附模型与数值拟合

吸附动力学采用准一级[式(1)]、准二级[式(2)]、Elovich[式(3)]和 Weber-Morris[式(4)]模型^[18],等温吸附采用 Langmuir[式(5)]、Freundlich[式(6)]和 Sips[式(7)]模型^[19],吸附热力学采用 van't Hoff[式(8)]模型^[20],依次如下:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = K_2 q_e^2 t / (1 + K_2 q_e t) \quad (2)$$

$$q_t = (1/\beta) \ln[1 + (\alpha \cdot \beta \cdot t)] \quad (3)$$

$$q_t = bt^{1/2} + C \quad (4)$$

$$q_e = q_m K_L c_e / (1 + K_L c_e) \quad (5)$$

$$q_e = K_f \cdot c_e^{1/n} \quad (6)$$

$$q_e = K_{LF} c_e^n / (1 + \alpha_{LF} c_e^n) \quad (7)$$

$$\ln(K_T) = -(\Delta H/RT) + (\Delta S/R) \quad (8)$$

式中, t 表示吸附时间(h); q_t 表示 t 时刻吸附量(mg·g⁻¹); q_e 表示平衡时吸附量(mg·g⁻¹); q_m 表示饱和吸附量(mg·g⁻¹); c_e 表示平衡浓度(mg·L⁻¹); K_1 表示准一级模型常数(h⁻¹); K_2 表示准二级模型

常数[g·(mg·h)⁻¹]; α 表示初始吸附速率常数[mg·(g·h)⁻¹]; β 表示与覆盖度和吸附能相关的吸附常数(g·mg⁻¹); b 表示内扩散速率常数[mg·(g·h^{1/2})⁻¹]; C 表示扩散边界层相关常数(mg·g⁻¹); K_L 表示 Langmuir 吸附常数(L·mg⁻¹); K_f 表示 Freundlich 经验常数(mg^{1-1/n}·g⁻¹·L^{1/n}); n 表示与吸附体系相关常数; α_{LF} 表示 Sips 吸附常数(Lⁿ·mg⁻ⁿ); K_{LF} 表示 Sips 经验常数(mg¹⁻ⁿ·Lⁿ·g⁻¹); K_T 表示热力学平衡常数(无量纲); ΔH 表示吸附体系焓变(kJ·mol⁻¹); ΔS 表示吸附体系熵变[J·(mol·K)⁻¹]; T 表示绝对温度(K); R 表示气体常数,其值为 8.314 J·(mol·K)⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 腐殖酸物相特征

腐殖酸形态特征见图 1. 图 1(a) 可见,腐殖酸粒度分布不均匀,粒径差异显著;大颗粒呈团聚体状,而小颗粒呈零散剥离状,可推断颗粒间的结合较为松散,刚度不高. 图 1(b) 可见,颗粒表面凹凸不平且暴露程度较高,存在明显孔隙结构,显示出腐殖酸具有易于吸附的形态特征.

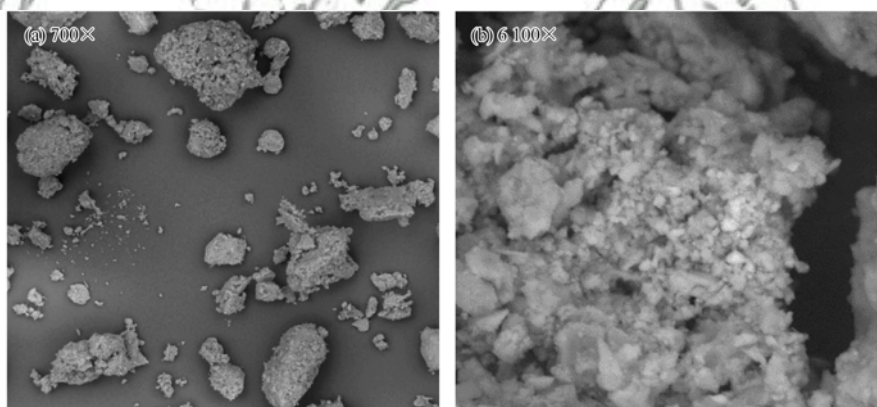


图 1 腐殖酸扫描电镜图

Fig. 1 SEM of humic acid

腐殖酸 BET 测试结果见图 2. 在 $p/p_0 < 0.4$ 范围, N_2 吸附量随 p/p_0 增大呈渐缓式增加(曲线上凸);在 $p/p_0 > 0.4$ 范围, N_2 吸附量随 p/p_0 增大呈跃迁式增加(曲线下凹). 测试结果说明, N_2 分子之间的相互作用要强于其与腐殖酸之间的吸附作用,表层吸附热因小于 N_2 液化热而使得吸附在低分压时较难进行;随分压增大,吸附以多层方式逐级增强,自加速现象开始出现,吸附量因此快速增加. 图中还可看出,分压增加时的吸附曲线分支与分压减小时的脱附曲线分支不完全重合,在中、高压区间存在回滞环,这说明孔内存在毛细凝聚现象,据此可判断腐殖酸孔径分布在介孔尺度范围(2 ~ 50

nm)^[21]. 由图 2 可知, 3.76 ~ 6.40 nm 孔径对应的单位孔体积占比较大,其余孔径对应的单位孔体积占比较小.

腐殖酸 Zeta 电位值随 pH 变化见图 3(a). 可知,电位值随 pH 增加趋于降低;在 pH 2.2 ~ 9.7 范围,电位值始终小于 0. 电位值变化反映了腐殖酸质子迁移状况^[22]. 一般认为,腐殖酸表面官能团中的羧基和羟基对 Zeta 电位值影响较大,二者所含质子的释放程度与主体相中 OH⁻ 数量正相关,体系 pH 越高,质子释放量越大,腐殖酸负电性则越强(绝对值越大);反之,质子释放受到抑制,负电性则相对降低(绝对值变小).

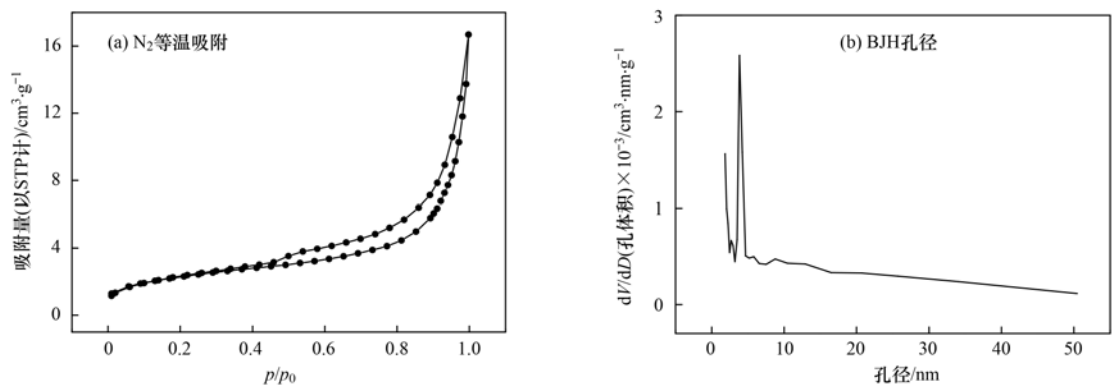


图 2 N₂ 等温吸附和 BJH 孔径分布

Fig. 2 N₂ adsorption isotherms and corresponding BJH pore size distribution of humic acid

图 3(b)为腐殖酸 X 射线衍射. 在衍射角 24.46° 位置处($d=0.363\text{ nm}$)有一明显衍射峰,而在其余衍射角处则无明显衍射峰,这说明腐殖酸是典型的非晶体,具有无定型结构特征^[23]. 一般而言,结构对称、无

支链或少支链或少侧基基团、分子间作用力大的有机高分子易结晶,晶体结构多致密且表面规则. 腐殖酸是自然环境中多种类型有机质的聚集体,其结构疏松,表面缺陷明显,不具有结晶体的内在特征.

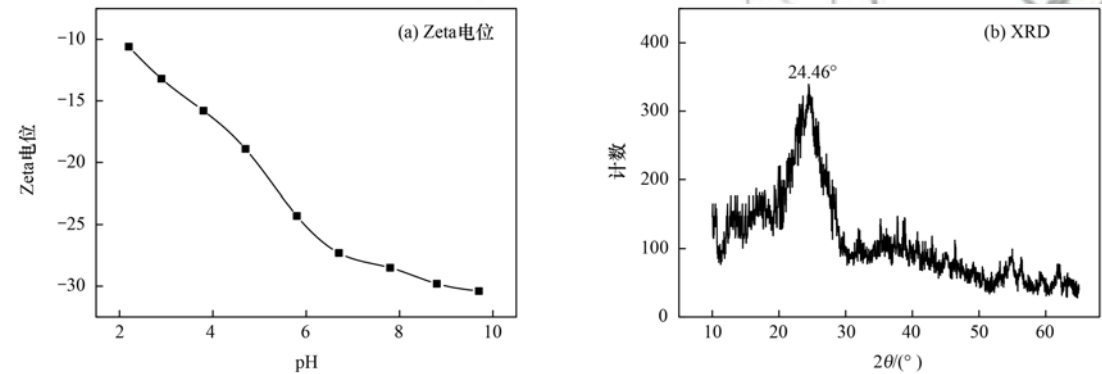


图 3 腐殖酸 Zeta 电位和 XRD 图谱

Fig. 3 Zeta potential and XRD of humic acid

2.2 吸附动力学

单一体系和共存体系下的吸附动力学实验结果见图 4,动力学模型拟合参数列于表 2.

由图 4(a)可知,单一体系下,腐殖酸对 Cu²⁺ 和 NOR 的初期吸附明显较快,吸附量在 8 h 左右即可达平衡吸附量的 50% 以上,之后吸附量增加平缓. 而腐殖酸对 OTC 的初期吸附则相对较慢,吸附量随吸附时间增加平缓. Cu²⁺ + OTC 共存体系下[图 4(b)],腐殖酸对 OTC 的初期吸附速率明显快于单

一体系,平衡吸附量亦显著增加;而对 Cu²⁺ 的初期吸附速率则有所降低,但平衡吸附量较单一体系略增加. Cu²⁺ + NOR 共存体系下[图 4(c)],腐殖酸对 NOR 的初期吸附速率有所加快,而对 Cu²⁺ 基本不变,但两者的平衡吸附量均有所增加. 整体而言,单一和共存体系下的吸附平衡可在 48h 左右完成. 动力学实验结果反映出 Cu²⁺ 与 OTC 及 NOR 之间存在协同吸附效应.

由表 2 可知,准二级动力学模型对应的 R² 值相

表 2 吸附动力学模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters for the kinetic models

吸附体系	吸附质	准一级模型			准二级模型			Elovich 模型		
		K_1/h^{-1}	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{h})^{-1}$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$\alpha/\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$	$\beta/\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2
单一	Cu ²⁺	0.206	20.822	0.929	0.011	22.732	0.965	5.552	3.881	0.983
	NOR	0.236	16.561	0.794	0.016	18.295	0.877	4.989	3.031	0.917
	OTC	0.051	9.343	0.956	0.004	11.971	0.967	0.703	1.698	0.855
Cu ²⁺ + OTC	Cu ²⁺	0.135	22.678	0.979	0.006	25.741	0.995	4.707	4.548	0.994
	OTC	0.111	16.415	0.989	0.006	19.566	0.998	2.108	3.640	0.985
Cu ²⁺ + NOR	Cu ²⁺	0.123	24.270	0.987	0.005	23.388	0.993	4.583	4.772	0.955
	NOR	0.151	21.510	0.997	0.007	24.527	0.996	4.367	4.431	0.980

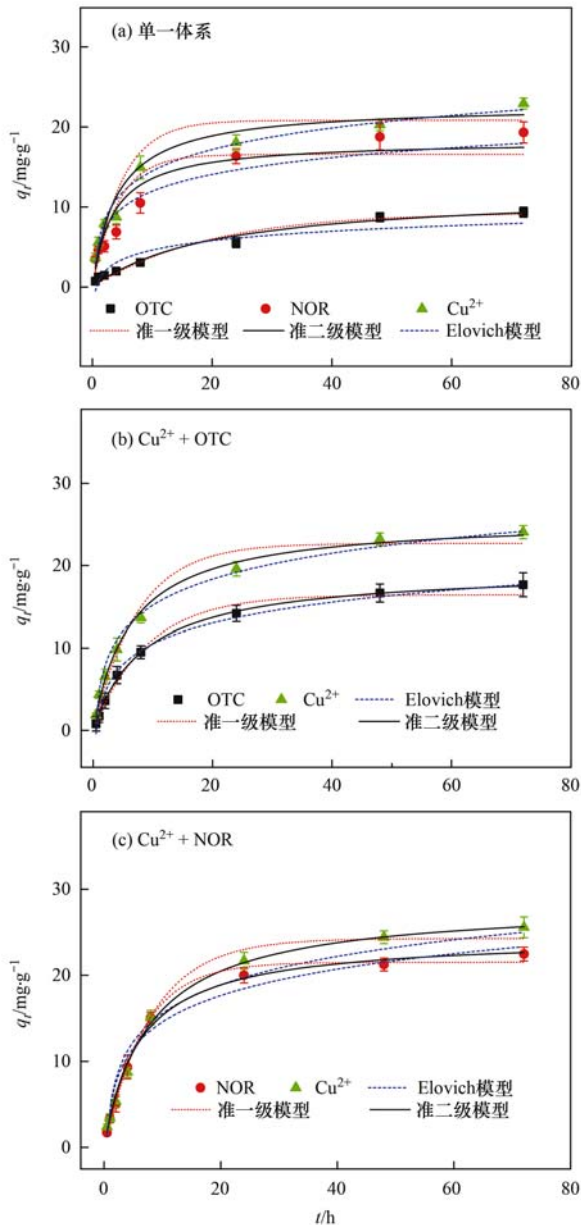


图4 单一体系和共存体系下的吸附动力学

Fig. 4 Change of adsorption capacity with time under the single system and coexisting system

对更高,其拟合数据也与实测值更为接近,这反映出该模型用于单一体系和共存体系吸附过程的描述更为合理.而准一级和 Elovich 模型虽然对共存体系下的吸附过程有较好的拟合,但对单一体系下的吸附过程拟合效果并不理想.这种差异说明共存物之间存在影响吸附的物化作用.

对吸附动力学数据进行 Weber-Morris 模型拟合,结果见图 5.可以看出,单一体系和共存体系下的吸附过程均可划分为前后两个阶段^[24],即表面吸附(外扩散阶段)和孔内吸附(内扩散阶段).前一阶段的拟合线斜率普遍大于后一阶段,说明表面吸附快于孔内吸附;两阶段拟合线的截距均不为零,说明表面吸附和孔内吸附均对吸附过程起控制性作

用,只是前者的作用程度要弱于后者.对比图中拟合线斜率数值可知,共存体系下, Cu^{2+} 、OTC 和 NOR 的表面吸附较单一体系下进行得更快,但 Cu^{2+} 和 NOR 的孔内吸附较单一体系则有所降低,而 OTC 的孔内吸附则明显加快.这种差异进一步反映出 Cu^{2+} 和 NOR 及 OTC 之间存在影响吸附的相互作用.

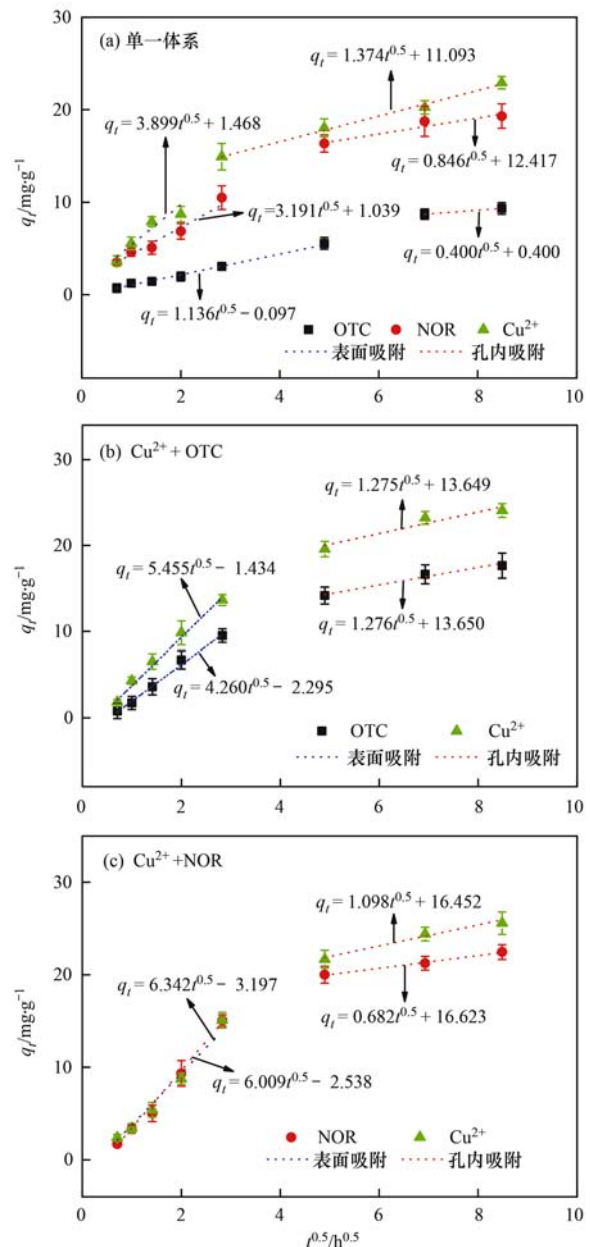


图5 Weber-Morris 动力学模型拟合

Fig. 5 Dynamic data fitting using the Weber-Morris model

2.3 吸附等温线

单一体系和共存体系下的吸附等温线见图 6. 随平衡浓度增加,腐殖酸对 Cu^{2+} 、OTC 和 NOR 的吸附量不断增大,各体系对应的等温线切向斜率均呈现先大后小的变化趋势,说明腐殖酸吸附活性点不断被占位而趋于饱和.单一体系下[图 6(a)],自上而下依次为 Cu^{2+} 、NOR 和 OTC 的等温线,即可知腐殖酸对 Cu^{2+} 具有更大的吸附容量,而对 OTC

的吸附容量则较小. Cu^{2+} + OTC 共存体系下[图 6 (b)], Cu^{2+} 的吸附等温线较单一体系略有抬升, 而 OTC 的吸附等温线则有明显抬升; Cu^{2+} + NOR 共存体系下[图(c)]的情形与前相似, 但 NOR 等温线的变化幅度要小于 OTC.

对图 6 中数据进行等温吸附模型拟合, 结果见表 3. 由拟合参数 R^2 数值可知, 在单一体系下, Langmuir 模型对 OTC 和 NOR 吸附的拟合效果较好, 而 Freundlich 模型则对 Cu^{2+} 吸附的拟合效果更佳. 在共存体系下, Langmuir 模型对 Cu^{2+} 、OTC 和 NOR 的拟合效果均好于 Freundlich 模型. 从模型的基本假定出发^[25], 可以推测腐殖酸对单一体系下的 OTC 和 NOR 的吸附倾向于单层表面吸附, 而对 Cu^{2+} 的吸附则倾向于不均匀表面吸附. 共存体系下, 腐殖酸对 Cu^{2+} 、OTC 和 NOR 的吸附均倾向于单层表面吸附. 单一体系和共存体系下的模型拟合差异表明, OTC 和 NOR 的存在改变了 Cu^{2+} 的吸附属性. 由表 3 还可知, Sips 模型对单一体系和共存体系下的拟合效果均好于 Langmuir 和 Freundlich 模型, 考虑到 Sips 模型本质上是 Langmuir 和 Freundlich 模型的组合^[26], 可推断腐殖酸在 2 种体系下的吸附兼具单层表面吸附和不均匀表面吸附的共同特征, 但以前一方式为主. 以饱和和吸附量拟合值计, 单一体系下 Cu^{2+} 、NOR 和 OTC 的吸附量分别为 33.043、26.676 和 19.512 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Cu^{2+} + NOR 共存体系下, Cu^{2+} 和 NOR 的饱和吸附量分别为 39.187 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 32.728 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Cu^{2+} + OTC 共存体系下, Cu^{2+} 和 OTC 的饱和吸附量分别为 38.053 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 25.965 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 实验结果反映出 Cu^{2+} 的存在显著增强了腐殖酸对 OTC 和 NOR 的吸附; 而 OTC 和 NOR 的存在对 Cu^{2+} 的吸附亦产生类似作用, 但程度相对较弱.

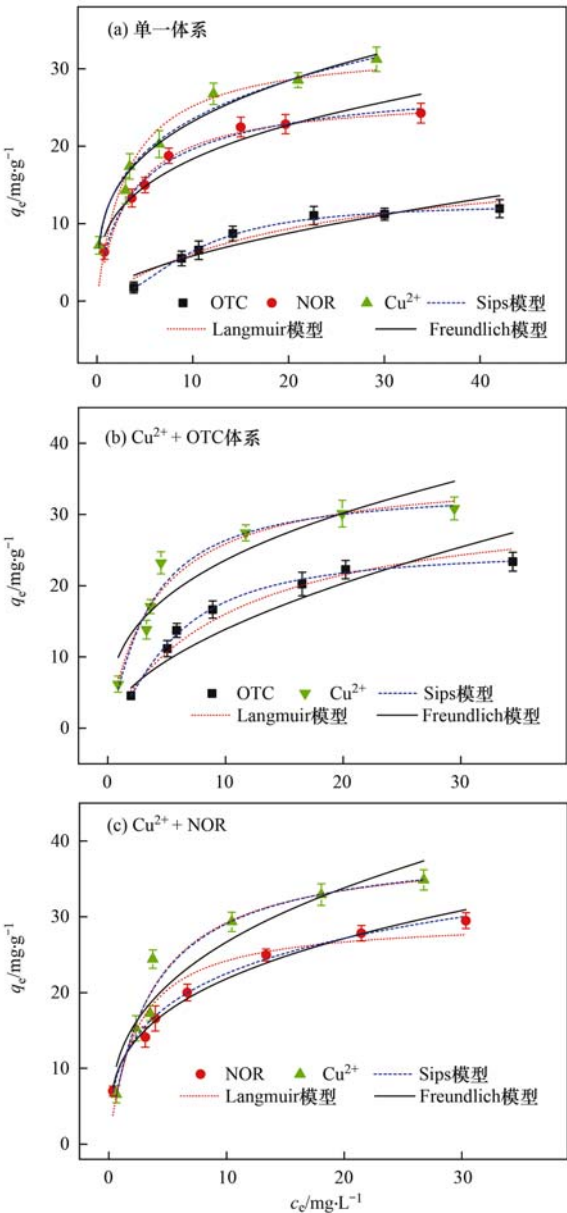


图 6 单一体系和共存体系下的吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherm under the single system and coexisting system

表 3 等温吸附模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters for the isothermal adsorption models

吸附体系	吸附质	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Sips 模型			
		K_L $/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	q_m $/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	K_f $/\text{mg}^{1-1/n}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{1/n}$	n	R^2	K_{LF} $/\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n\cdot\text{g}^{-1}$	α_{LF} $/\text{L}^n\cdot\text{mg}^{-n}$	n	R^2
单一	Cu^{2+}	0.320	33.043	0.899	11.723	3.374	0.983	12.982	0.117	2.763	0.980
	OTC	0.046	19.512	0.945	1.500	1.696	0.882	0.122	0.010	0.492	0.996
	NOR	0.299	26.676	0.980	9.042	3.250	0.923	9.284	0.311	1.254	0.986
Cu^{2+} + OTC	Cu^{2+}	0.251	38.053	0.956	10.393	2.810	0.853	7.641	0.227	0.831	0.951
	OTC	0.096	25.965	0.973	3.895	1.813	0.890	2.056	0.082	0.679	0.997
Cu^{2+} + NOR	Cu^{2+}	0.293	39.187	0.948	12.094	2.913	0.885	11.838	0.296	1.047	0.935
	NOR	0.438	32.728	0.920	10.573	3.178	0.989	12.514	0.201	2.218	0.994

2.4 吸附热力学

分别进行 15、25 和 35℃ 条件下的等温吸附实验, 依据 van't Hoff 热力学模型, 以温度倒数(按绝对温度计)为自变量, 以平衡常数的对数值 $\ln(K_T)$ 为应

变量, 作图并对数据进行线性拟合, 结果见图 7. 可以看出, 单一体系和共存体系下, Cu^{2+} 、NOR 和 OTC 对应的 $\ln(K_T)$ 值均表现出随温度升高而增大的趋势, 这说明体系温度升高有利于吸附反应的进行.

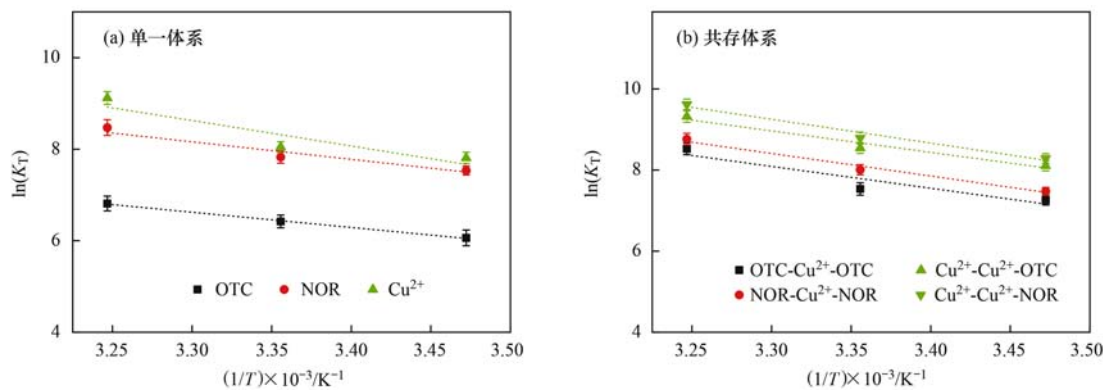


图 7 单一体系和共存体系下的吸附热力学

Fig. 7 Adsorption thermodynamics under the single system and coexisting system

热力学参数计算结果列于表 4. 单一和共存体系下, Gibbs 自由能 ΔG 值均为负值, 且温度越高, ΔG 值越小, 这表明吸附过程具有自发属性, 温度升高使得自由能减小, 反应速率因此而加快. 此外, 共存体系下的 ΔG 值要小于单一体系下的相应值, 这意味着吸附反应在共存体系下更易于进行.

依据热力学相关理论, 在恒压条件下, ΔH 在数值上等于恒压反应热, 其值增加, 说明反应后体系热量增大. 表 4 中的各项 ΔH 值均为正值, 由此可判断, 单一和共存体系下的吸附反应均为吸热

反应. ΔH 的数值大小还可用于判别吸附反应的类型, 若 $\Delta H > 29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应为化学性吸附; 若 $8 < \Delta H < 60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则为络合性吸附^[20]. 鉴于表 4 中的 ΔH 数值在 $27.49 \sim 63.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围, 可以认为, 吸附反应具有化学性和络合性吸附两种特征. 熵变 ΔS 用以描述反应体系的混乱度, 而表 4 中的 ΔS 均为正值, 即吸附平衡后各体系的混乱程度均有所加大, 这意味着吸附过程以自发方式进行是符合热力学规律的, 反应是在随机无序状态下进行的.

表 4 吸附热力学参数¹⁾

Table 4 Fitting parameters for adsorption thermodynamics

吸附质	T/K	单一体系			共存体系		
		ΔG /kJ·mol ⁻¹	ΔH /kJ·mol ⁻¹	ΔS /J·(mol·K) ⁻¹	ΔG /kJ·mol ⁻¹	ΔH /kJ·mol ⁻¹	ΔS /J·(mol·K) ⁻¹
Cu ²⁺	288	-18.70	63.16	280.19	-19.41 [*] ; -19.84 ^{**}	43.98 [*] ; 44.80 ^{**}	219.69 [*] ; 215.10 ^{**}
	298	-19.94			-21.17 [*] ; -21.76 ^{**}		
	308	-23.35			-23.88 [*] ; -24.63 ^{**}		
OTC	288	-14.51	27.49	145.82	-17.38	48.79	237.93
	298	-15.91			-18.66		
	308	-17.44			-21.83		
NOR	288	-18.04	47.63	225.04	-17.90	46.24	222.50
	298	-19.39			-19.84		
	308	-21.69			-22.44		

1) * 表示 Cu²⁺ + OTC 体系中的 Cu²⁺; ** 表示 Cu²⁺ + NOR 体系中的 Cu²⁺

2.5 共存物量比的影响

共存体系中的 Cu²⁺ 浓度设定为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变 OTC 或 NOR 的浓度以进行量比变化条件下的吸附平衡实验, 平衡吸附量表示为 $q_{e\text{共存}}$; 同步进行单一体系下 OTC 或 NOR 的吸附平衡实验, 浓度值与共存体系中浓度值相同, 平衡吸附量表示为 $q_{e\text{单一}}$, 结果见图 8.

由图 8 (a) 可知, OTC 和 Cu²⁺ 的吸附量均随 OTC: Cu²⁺ 浓度比 (O/Cu 比) 的改变而变化. 在设定的 O/Cu 比范围内, OTC 的吸附量较单一体系下均有所增加, $q_{e\text{共存}}/q_{e\text{单一}}$ 的最大值和最小值分别为

2.21 和 1.37, 相应的 O/Cu 比为 2:1 和 4:1; Cu²⁺ 对应的 $q_{e\text{共存}}/q_{e\text{单一}}$ 最大值和最小值分别为 1.33 和 0.76, 相应的 O/Cu 比为 0.25:1 和 4:1. 图 8 (b) 中, NOR 对应的 $q_{e\text{共存}}/q_{e\text{单一}}$ 最大值为 1.28, 最小值为 1.07, 相应的 NOR: Cu²⁺ (N/Cu 比) 分别为 0.5:1 和 4:1; Cu²⁺ 对应的 $q_{e\text{共存}}/q_{e\text{单一}}$ 最大值为 1.19, 最小值为 0.78; 相应的 N/Cu 比为 1:1 和 4:1. 以上数据反映出, Cu²⁺ 与 OTC 及 Cu²⁺ 与 NOR 之间不仅存在协同吸附效应, 也存在竞争性吸附效应, 而量比变化是决定协同或竞争效应及其程度的重要因素.

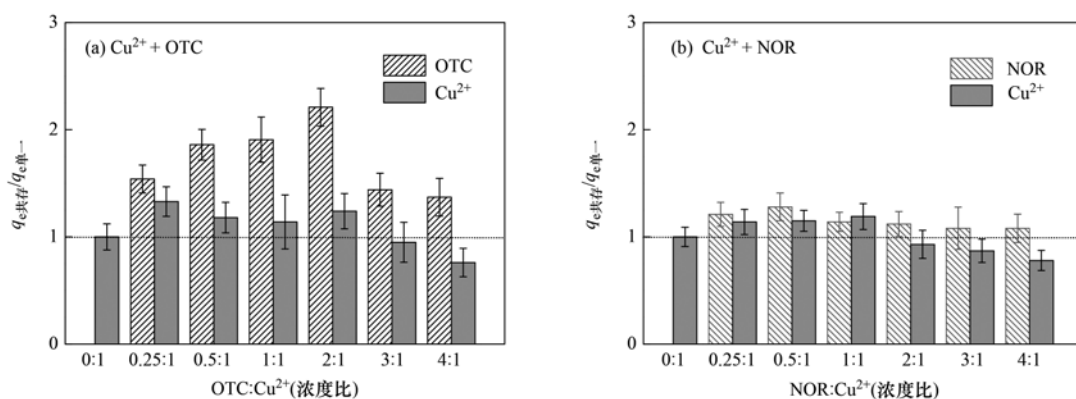


图8 共存物浓度比对吸附的影响

Fig. 8 Effect of the ratio of coexistence content on adsorption

2.6 背景离子的影响

背景离子和 pH 是影响吸附的重要环境因素,考虑到自然水体和土壤 pH 多在 6~9 范围,而中性及弱碱条件时重金属离子即会形成沉淀从而影响测试结果的准确性,故文中仅对背景离子的影响进行分析。

由图 9(a) 可知,在 NaCl 浓度 50 mg·L⁻¹ 条件下,OTC 的吸附量较无背景离子时略有增加,而 NOR 及 Cu²⁺ 均未出现此现象。整体看,单一体系下吸附量随 NaCl 浓度增加趋于降低,这说明吸附受到 NaCl 的抑制。背景离子的存在不仅会带来竞争性作用从而抑制其它吸附质的吸附,同时亦可能通过盐溶或盐析效应影响吸附质的存在形态。对于腐殖酸而言,高浓度的背景离子还可能会改变其表面的离

子分布状况。受静电引力作用,Na⁺ 可进入腐殖酸电子层,部分负电荷因被中和而使得 Zeta 电位绝对值减小;NaCl 浓度越高,则腐殖酸 Zeta 电位绝对值越小,这有利于腐殖酸吸附 OTC 和 NOR 中的电负性物种。但背景离子同时会抑制腐殖酸官能团的解离并促使其卷曲^[27],吸附活性点数量存在降低的可能,这又将不利于吸附反应的进行。由图 9(b) 可知,背景离子对共存体系吸附的影响与其对单一体系的影响相似,但吸附量仍大于单一体系下的对应量,这说明在背景离子存在条件下,OTC 和 NOR 与 Cu²⁺ 之间仍存在协同吸附效应,但其程度因背景 Na⁺ 离子与 Cu²⁺ 之间可能存在的竞争性作用而被削弱。从实验结果看,背景离子的存在总体上不利于吸附反应。

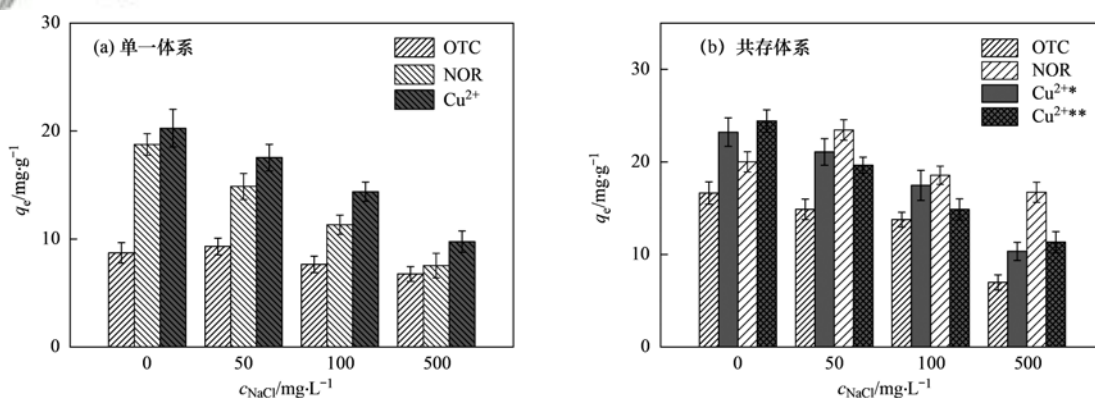
* 表示 Cu²⁺ + OTC 体系; ** 表示 Cu²⁺ + NOR 体系

图9 背景离子对吸附的影响

Fig. 9 Effect of background ions on adsorption

3 机制分析

为明确 Cu²⁺ 与 OTC 和 NOR 以及三者与腐殖酸之间的相互作用机制,对单一体系和共存体系的紫外-可见光谱和吸附前后腐殖酸的红外光谱进行分析。

由图 10 可以看出,共存体系较单一体系出现明

显的吸收峰红移现象。图 10(a) 中,单一 OTC 体系的特征吸收峰位于 273 nm 和 352 nm, Cu²⁺ + OTC 共存体系的特征吸收峰则位于 277 nm 和 369 nm; 图 10(b) 中,单一 NOR 体系的特征吸收峰位于 272 nm, Cu²⁺ + NOR 共存体系的特征吸收峰则位于 278 nm。此外,两共存体系对应的特征峰强度均明显高于单一体系对应峰强,且呈现由低浓度到高浓度规

律性增加. 红移现象表明^[28], Cu^{2+} 与 OTC 及 NOR 可分别形成络合物, 而络合物与其前驱物的物化性质有所不同, 这导致了吸附性能的改变. 在实验 pH 范围, pH 6.5 附近, $[\text{CuOTC}]^0$ 和 $[\text{CuHOTC}]^+$ 是 Cu^{2+} 与 OTC 的主要络合物形式, $[\text{CuNOR}]^{2+}$ 和

$[\text{Cu}(\text{NOR})_2]^{2+}$ 是 Cu^{2+} 与 NOR 的主要络合物形式, 络合物的形成增加了体系中的正电性物种数量^[29~31]; 而在相同条件下, 腐殖酸表面荷负电, 显然, 静电引力作用的增强将使得吸附反应更易于进行.

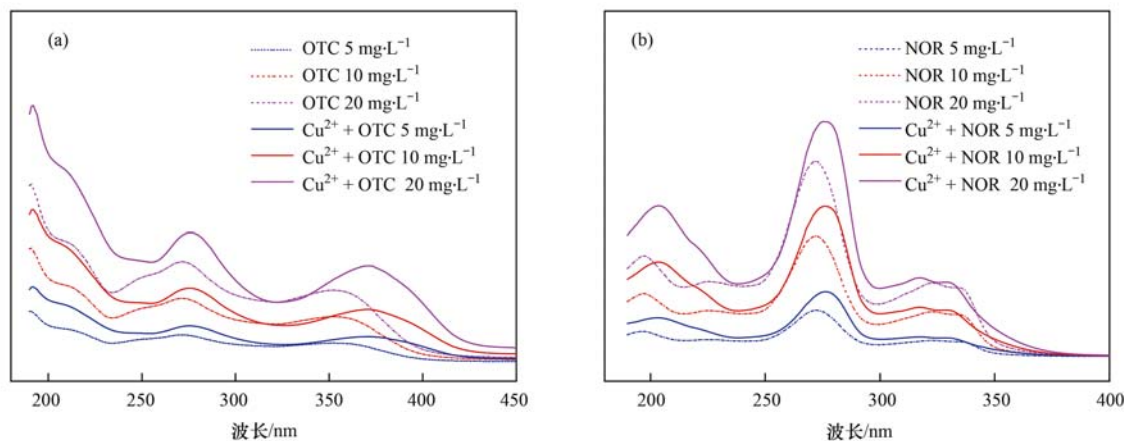


图 10 单一体系和共存体系的紫外-可见光谱

Fig. 10 UV-vis spectra of the single system and coexisting system

从实验结果看, 共存时, Cu^{2+} 对 OTC 和 NOR 吸附的促进作用相对更大, 而 OTC 和 NOR 对 Cu^{2+} 吸附的促进作用相对较小. 这可能说明络合物形式的吸附对 Cu^{2+} 而言是一种辅助性的吸附形式, 而 Cu^{2+} 与腐殖酸官能团的直接吸附则起主导作用. 由于 Cu^{2+} 属典型的架桥离子^[32,33], 可以推测, 已被腐殖酸吸附的 Cu^{2+} 亦可与液相中的 OTC 和 NOR 形成络合物, 即通过吸附架桥形式促进后者吸附; 而已吸附的 OTC 和 NOR 的类似作用则可能较弱, 这可归因于吸附机制的差异, 如 OTC 和 NOR 与腐殖酸的官能团可能形成更加稳定的化学键而无法自由结合 Cu^{2+} .

腐殖酸带有羧基、酚羟基、酮基和醛基等多种官能团^[34,35]. 从图 11(a) 可以看出, 在 541 (α 位取代脂肪醛)、689 (单取代苯环)、914 (脂类骨架)、1 012 (伯醇)、1 034 (伯醇)、1 115 (仲醇)、1 374 ($-\text{CH}$ 键)、1 558 ($-\text{C}=\text{C}$ 键)、2 921 ($-\text{CH}_2$ 键)、3 412 (羧基中 $-\text{C}=\text{O}$ 键)、3 619 (游离羟基) 和 3 690 cm^{-1} (游离羟基) 等位置存在多个红外吸收峰. 此外, 在 727 ~ 821 cm^{-1} 范围 (双取代苯环) 和 1 374 ~ 1 787 cm^{-1} 范围 (酮或醛中 $-\text{C}=\text{O}$ 键) 存在多个小吸收峰.

图 11(b)、图 11(c) 和图 11(d) 分别为腐殖酸在单一 OTC、NOR 和 Cu^{2+} 体系吸附后的红外光谱图. 对比图 11(a), 图 11(b) 的主要变化是 726 ~ 821 cm^{-1} 峰区拓展至 727 ~ 839 cm^{-1} , 1 374、1 558 和 3 412 cm^{-1} 处的峰分别移至 1 395、1 577 和 3 384 cm^{-1} 处, 2 921 cm^{-1} 处的峰基本消失; 图 11(c) 中

的峰变化与图 11(b) 相似, 区别处在于 3 619 cm^{-1} 处的峰移至 3 624 cm^{-1} 且强度显著降低; 图 11(d) 中对应的 726 ~ 821 cm^{-1} 峰区基本未发生变化, 1 034 cm^{-1} 处的峰则移至 1 040 cm^{-1} , 而 1 115 cm^{-1} 处的峰消失, 其余峰位变化与前两图相似. 腐殖酸在 Cu^{2+} + OTC 体系吸附后 [图 11(e)], 726 ~ 821 cm^{-1} 峰区拓展至 727 ~ 840 cm^{-1} , 1 374 cm^{-1} 和 1 558 cm^{-1} 处的峰移至 1 387 cm^{-1} 和 1 591 cm^{-1} , 1 115 cm^{-1} 处的峰几乎消失, 3 412 cm^{-1} 处的峰则移至 3 398 cm^{-1} . 腐殖酸在 Cu^{2+} + NOR 体系吸附后 [图 11(f)], 726 ~ 821 cm^{-1} 峰区变化微弱, 1 374 cm^{-1} 和 1 558 cm^{-1} 处的峰分别移至 1 386 cm^{-1} 和 1 582 cm^{-1} 处, 3 619 cm^{-1} 处的峰移至 3 624 cm^{-1} 且强度显著降低, 3 412 cm^{-1} 处的峰移至 3 433 cm^{-1} 处且强度接近于消失. 此外, 单一和共存体系吸附后, 1 374 ~ 1 787 cm^{-1} 范围内的锯齿形小吸收峰普遍消失. 由前述峰位变化可知, 单一体系下, 腐殖酸所含 $-\text{CH}$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}=\text{C}$ 及 $-\text{C}=\text{O}$ 等基团均参与 OTC、NOR 和 Cu^{2+} 的吸附, 而双取代苯环骨架仅参与 OTC 和 NOR 的吸附, 游离羟基仅参与 NOR 的吸附, 伯醇和仲醇基团则仅参与 Cu^{2+} 的吸附. 共存体系下参与吸附的官能团类型基本与单一体系相对应, 但峰位变化不完全一致, 这说明共存体系不是单一体系的简单叠加, 共存体系中存在的络合作用使得腐殖酸官能团结合的吸附质类型发生变化进而引起对应峰位偏移度的改变. 依据红外光谱测试原理, 峰位蓝移至高波数表示化学键的力常数增加, 峰位红移至低波数则表示化学键的力常数减小. 腐殖酸吸附后的

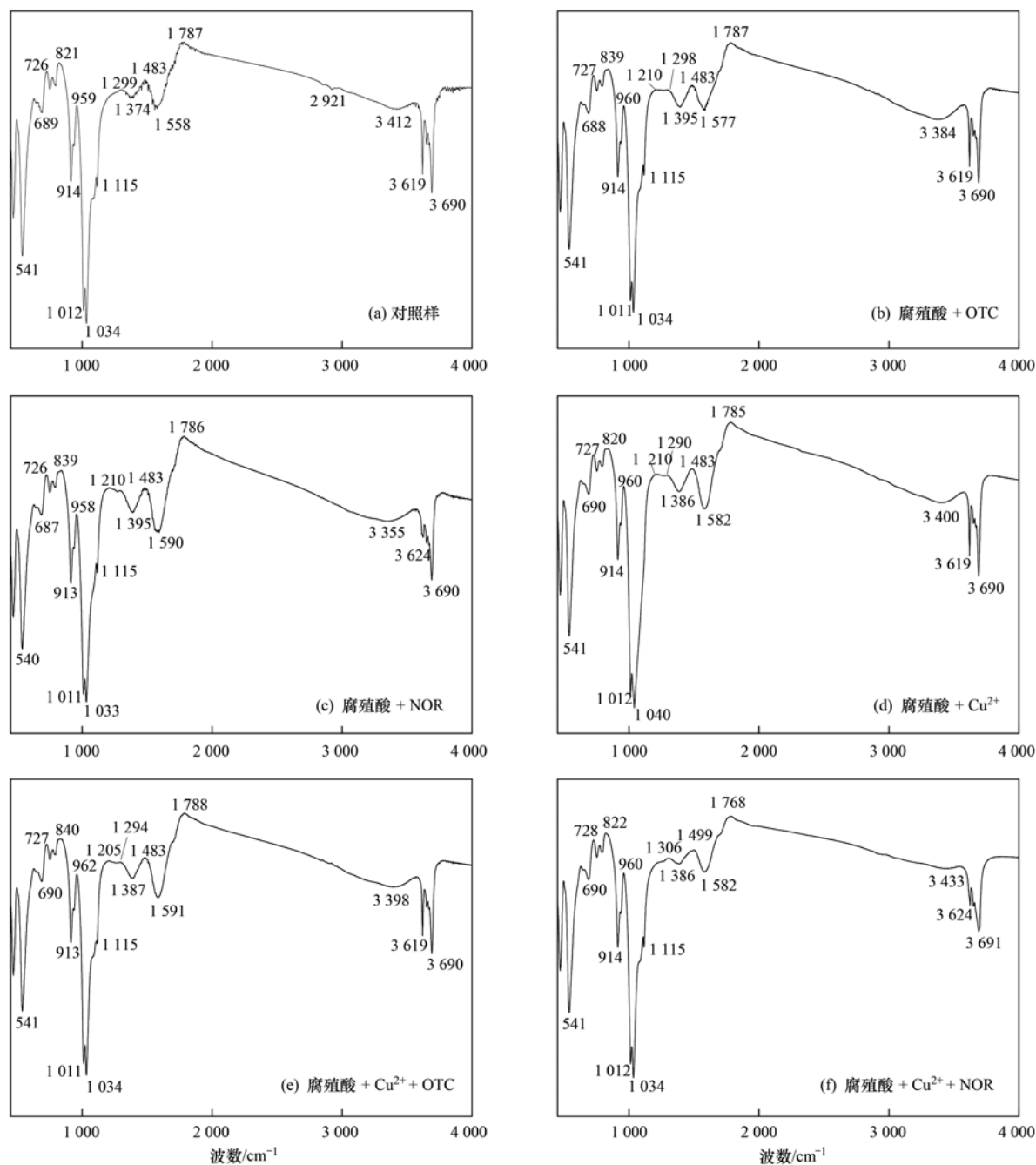


图 11 吸附前后腐殖酸的红外光谱

Fig. 11 IR of humic acid before and after adsorption in the single and coexisting system

蓝移峰位数多于红移峰位数,说明吸附质与腐殖酸官能团之间存在较稳定的键接关系。

根据以上实验结果,可推断腐殖酸对 OTC、NOR 及 Cu^{2+} 的吸附主要涉及 π - π 作用、氢键结合、表面络合及静电引力等机制。在单一体系下,OTC 和 NOR 官能团所含 N 和 O 可作为 π 电子受体,而腐殖酸所含 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 CH 、 CH_2 及苯环骨架等可作为 π 电子供体, π - π 作用因此得以发生。此外,OTC 和 NOR 中的 N 和 O 属强电负性原子,可直接与腐殖酸中的 C 原子以氢键形式结合。 Cu^{2+} 则可与腐殖酸中酯基、羰基及醛基发生表面络合作用而被

吸附^[36]。在共存体系下, Cu^{2+} 可作为腐殖酸与 OTC 或 NOR 之间的架桥离子,OTC-Cu-HA 或 NOR-Cu-HA 形式的三元络合物得以形成,吸附反应因此易于进行。此外,范德华力、孔洞堵塞及表面沉积等物理性作用亦对吸附反应起到促进作用。

4 结论

(1) 圩区河道底泥腐殖酸属典型无定型非晶体,其结构疏松,表面荷负电,孔隙分布在介孔尺度,具有易于吸附的物理特征;腐殖酸含有的羧基、酚羟基、酮基和醛基等含氧官能团使其具有化学性吸

附能力。

(2) 腐殖酸对 Cu^{2+} 、OTC 和 NOR 具有较高吸附容量,单一和共存体系下的吸附特征具有相似性。吸附动力学符合准二级动力学方程,吸附等温线遵循 Sips 模型,吸附热力学表现出自由能降低、熵变和熵变增加的自发型吸热反应特征,反应类型接近于化学性吸附和络合性吸附。

(3) 共存体系中的 Cu^{2+} 与 OTC 及 NOR 可分别形成正电性络合物,这增加了腐殖酸吸附的物种数量,而已吸附的 Cu^{2+} 可通过吸附架桥等形式结合主体相中的 OTC 和 NOR,吸附量因此较单一体系下有所增加。

参考文献:

- [1] 穆虹宇,庄重,李彦明,等. 我国畜禽粪便重金属含量特征及土壤累积风险分析[J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 986-996.
- Mu H Y, Zhuang Z, Li Y M, *et al.* Heavy metal contents in animal manure in China and the related soil accumulation risks [J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 986-996.
- [2] 彭秋,王卫中,徐卫红. 重庆市畜禽粪便及菜园土壤中四环素类抗生素生态风险评估[J]. 环境科学, 2020, **41**(10): 4757-4766.
- Peng Q, Wang W Z, Xu W H. Ecological risk assessment of tetracycline antibiotics in livestock manure and vegetable soil of Chongqing[J]. Environmental Science, 2020, **41**(10): 4757-4766.
- [3] Oladokun S, Adewole D I. In ovo delivery of bioactive substances: an alternative to the use of antibiotic growth promoters in poultry production—a review [J]. Journal of Applied Poultry Research, 2020, **29**(3): 744-763.
- [4] 阮晓慧,钱雅洁,薛翌,等. 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[J]. 环境科学, 2020, **41**(2): 823-830.
- Ruan X H, Qian Y J, Xue G, *et al.* Effect of tetracycline antibiotic on abundance and transcriptional expression level of tetracycline resistance genes in activated sludge [J]. Environmental Science, 2020, **41**(2): 823-830.
- [5] Yang S Z, Deng W W, Liu S L, *et al.* Presence of heavy metal resistance genes in *Escherichia coli* and *Salmonella* isolates and analysis of resistance gene structure in *E. coli* E308[J]. Journal of Global Antimicrobial Resistance, 2020, **21**: 420-426.
- [6] Cui Z, Huang J C, Tian F, *et al.* Modeling the response of river nutrient conditions to land use changes in lowland artificial watersheds (polders)[J]. Ecological Engineering, 2019, **135**: 98-107.
- [7] Yan R H, Li L L, Gao J F. Framework for quantifying rural NPS pollution of a humid lowland catchment in Taihu Basin, Eastern China[J]. Science of the Total Environment, 2019, **668**: 983-993.
- [8] Zhang L, Chen R H, Liu Y, *et al.* Influence of metal ions on sulfonamide antibiotics biochemical behavior in fiber coexisting system[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, **80**: 267-276.
- [9] Shahabadi N, Shiri F, Hadidi S. Studies on the interaction of antibiotic drug rifampin with DNA and influence of bivalent metal ions on binding affinity [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, **219**: 195-201.
- [10] Song Y, Jiang J, Ma J, *et al.* Enhanced transformation of sulfonamide antibiotics by manganese(IV) oxide in the presence of model humic constituents[J]. Water Research, 2019, **153**: 200-207.
- [11] Tang J, Zhuang L, Yu Z, *et al.* Insight into complexation of Cu (II) to hyperthermophilic compost-derived humic acids by EEM-PARAFAC combined with heterospectral two dimensional correlation analyses [J]. Science of the Total Environment, 2019, **656**: 29-38.
- [12] Pan Y W, Zhang Y, Zhou M H, *et al.* Enhanced removal of antibiotics from secondary wastewater effluents by novel UV/pre-magnetized $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ process[J]. Water Research, 2019, **153**: 144-159.
- [13] Sanganyado E, Gwenzi W. Antibiotic resistance in drinking water systems: occurrence, removal, and human health risks [J]. Science of the Total Environment, 2019, **669**: 785-797.
- [14] Kuppasamy S, Kakarla D, Venkateswarlu K, *et al.* Veterinary antibiotics (VAs) contamination as a global agro-ecological issue: a critical view [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2018, **257**: 47-59.
- [15] Imran M, Das K R, Naik M M. Co-selection of multi-antibiotic resistance in bacterial pathogens in metal and microplastic contaminated environments: an emerging health threat [J]. Chemosphere, 2019, **215**: 846-857.
- [16] Wang Y, Wang X J, Li J, *et al.* Coadsorption of tetracycline and copper (II) onto struvite loaded zeolite—an environmentally friendly product recovered from swine biogas slurry[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **371**: 366-377.
- [17] Liu J J, Diao Z H, Liu C M, *et al.* Synergistic reduction of copper (II) and oxidation of norfloxacin over a novel sewage sludge-derived char-based catalyst: performance, fate and mechanism[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, **182**: 794-804.
- [18] 薛向东,王星源,梅雨晨. 等. 微塑料对水中铜离子和四环素的吸附行为[J]. 环境科学, 2020, **41**(8): 3675-3683.
- Xue X D, Wang X Y, Mei Y C, *et al.* Sorption behaviors of copper ions and tetracycline on microplastics in aqueous solution [J]. Environmental Science, 2020, **41**(8): 3675-3683.
- [19] Karimi S, Yaraki T M, Karri R R. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, **107**: 535-553.
- [20] Khosravi R, Moussavi G, Ghaneian M T, *et al.* Chromium adsorption from aqueous solution using novel green nanocomposite; adsorbent characterization, isotherm, kinetic and thermodynamic investigation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, **256**: 163-174.
- [21] Lapham D P, Lapham J L. Gas adsorption on commercial magnesium stearate; effects of degassing conditions on nitrogen BET surface area and isotherm characteristics [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2017, **530**(1-2): 364-376.
- [22] Inagawa A, Fukuyama M, Hibara A, *et al.* Zeta potential determination with a microchannel fabricated in solidified solvents [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, **532**: 231-235.
- [23] Duraia E S M, Das S, Beall G W. Humic acid nanosheets decorated by tin oxide nanoparticles and there humidity sensing behavior[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, **280**: 210-218.
- [24] Inglezakis V J, Fyrrillas M M, Park J. Variable diffusivity

- homogeneous surface diffusion model and analysis of merits and fallacies of simplified adsorption kinetics equations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, **367**: 224-245.
- [25] Chen Y T, Cai W Q, Dang C X, *et al.* A facile sol-gel synthesis of chitosan-boehmite film with excellent acid resistance and adsorption performance for Pb(II)[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2020, **161**: 332-339.
- [26] Zhou A J, Chen W W, Liao L, *et al.* Comparative adsorption of emerging contaminants in water by functional designed magnetic poly(*N*-isopropylacrylamide)/chitosan hydrogels[J]. Science of the Total Environment, 2019, **671**: 377-387.
- [27] Yang J W, Ge M T, Jin Q, *et al.* Co-transport of U(VI), humic acid and colloidal gibbsite in water-saturated porous media[J]. Chemosphere, 2019, **231**: 405-414.
- [28] Brahim H. DFT/TD-DFT investigation on the UV-vis absorption and phosphorescence spectra of platinum(II) and palladium(II) complexes with Schiff-base ligands[J]. Journal of Luminescence, 2019, **210**: 96-103.
- [29] Wu C L, He C Q. Interaction effects of oxytetracycline and copper at different ratios on marine microalgae *Isochrysis galbana* [J]. Chemosphere, 2019, **225**: 775-784.
- [30] Muniz G S V, Incio J L, Alves O C, *et al.* Fluorescence and electron paramagnetic resonance studies of norfloxacin and N-donor mixed-ligand ternary copper(II) complexes: stability and interaction with SDS micelles[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, **189**: 133-138.
- [31] Patel M N, Joshi H N, Patel C R. Copper(II) complexes with norfloxacin and neutral terpyridines: cytotoxic, antibacterial, superoxide dismutase and DNA-interaction approach [J]. Polyhedron, 2012, **40**(1): 159-167.
- [32] Zhou Y Y, He Y Z, Xiang Y J, *et al.* Single and simultaneous adsorption of pefloxacin and Cu(II) ions from aqueous solutions by oxidized multiwalled carbon nanotube[J]. Science of the Total Environment, 2019, **646**: 29-36.
- [33] Greenfield T J, Takemoto T, Cano J, *et al.* A methylenediphosphonate bridged copper(II) tetramer: synthesis, structural, thermal, and magnetic characterization of $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_4(\mu-\text{P}_2\text{O}_6\text{CH}_2)_2] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ [J]. Polyhedron, 2019, **169**: 162-168.
- [34] Jiménez-González M A, Álvarez A M, Carral P, *et al.* Chemometric assessment of soil organic matter storage and quality from humic acid infrared spectra[J]. Science of the Total Environment, 2019, **685**: 1160-1168.
- [35] 杜超, 程德义, 代静玉, 等. 不同来源溶解性有机质在光辐射下产生活性氧基团能力的差异[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(7): 2279-2287.
- Du C, Chen D Y, Dai J Y, *et al.* Differences in the ability of dissolved organic matter from different sources to produce reactive oxygen species under light irradiation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(7): 2279-2287.
- [36] Yousef T A. Structural, optical, morphology characterization and DFT studies of nano sized Cu(II) complexes containing schiff base using green synthesis[J]. Journal of Molecular Structure, 2020, **1215**, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128180.

CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i> (2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i> (2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i> (2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i> (2595)
MAIAC AOD and PM _{2.5} Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i> (2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM _{2.5} in Tianjin	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i> (2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} of Nanjing, China	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i> (2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i> (2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i> (2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i> (2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i> (2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O ₃ and NO ₂ in Shijiazhuang	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i> (2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i> (2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i> (2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan (2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i> (2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i> (2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i> (2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i> (2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i> (2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model	WANG Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i> (2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui (2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng (2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i> (2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang (2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i> (2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i> (2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua (2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i> (2875)
CDS-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i> (2885)
Preparation of pg-C ₃ N ₄ /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i> (2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-juan, <i>et al.</i> (2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Functionalized Materials	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i> (2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i> (2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i> (2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yan, <i>et al.</i> (2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i> (2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i> (3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i> (3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i> (3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i> (3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO ₂ on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i> (3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i>	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i> (3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i> (3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i>	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i> (3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long (3084)