

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2006~2015年北京市不同地区 O ₃ 浓度变化	王占山, 李云婷, 安欣欣, 李倩, 孙乃迪, 王步英, 潘锦秀 (1)
南京北郊黑碳气溶胶的来源解析	肖思略, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺, 吕睿, 沙丹丹 (9)
电镀厂周边大气 PM ₁₀ 中重金属季节性分布特征及生态风险评价	赵珍丽, 赵委托, 黄庭, 程胜高, 余葱葱, 尹伊梦 (18)
广西玉林市大气 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 中有机碳和元素碳污染特征分析	黄炯丽, 陈志明, 莫招育, 李宏姣, 杨俊超, 刘慧琳, 毛敬英, 梁桂云, 张达标, 吴熊平, 郝爽 (27)
青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征	张瑞峰, 祁建华, 丁雪, 谢丹丹 (38)
大气环境分区管理: 以广东省为例	杨柳林, 李敏辉, 廖程浩, 曾武涛, 张晖, 张永波 (49)
基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别: 以南京为例	温爽, 王桥, 李云梅, 朱利, 吕恒, 雷少华, 丁萧蕾, 苗松 (57)
基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 δ ¹⁵ N 和 δ ¹⁸ O 模拟	王康, 冉宁, 林忠兵, 周祖昊 (68)
程海流域非点源污染负荷估算及其控制对策	陈学凯, 刘晓波, 彭文启, 董飞, 黄智华, 冯顺新, 王若男 (77)
陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价	余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 谢地, 马鹏途 (89)
天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价	张新波, 宋姿, 张丹, 刘楠楠, 李楠, 温海涛 (99)
西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响	王琼, 李乃稳, 李磊, 李龙国, 苟思, 杨凌肖 (109)
北京市地下水有机氯和有机磷农药健康风险评价	陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (117)
黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险	姚宏, 卢双, 张旭, 裴晋, 鲁垠涛 (123)
淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征	周健, 李春辉, 张志永, 胡红青, 万成炎, 胡莲, 潘晓洁 (130)
磷酸盐对铁锰复合氧化膜去除地表水中氨氮的影响	卓瑞双, 黄廷林, 张瑞峰, 文刚 (137)
K ₂ S ₂ O ₈ 强化 g-C ₃ N ₄ 薄膜电极光电催化降解 Cu(CN) ₂ ⁻ 并同步回收 Cu	党聪哲, 李一兵, 王彦斌, 赵旭 (145)
以 HKUST-1 为模板制备铜氧化物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B	蒲嘉懿, 万金泉, 王艳, 马邕文, 武书彬 (152)
氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能	马亚红, 黄婉婷, 刁开盛, 李鹏飞, 谭学才, 董慧岭, 覃方夸, 雷福厚, 刘绍刚 (161)
铁锰泥除砷颗粒吸附剂对 As(V) 的吸附去除	曾辉平, 吕赛赛, 杨航, 尹灿, 曹瑞华, 王艳菊, 李冬, 张杰 (170)
水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态	马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 雷梅, 郭华明, 翁莉萍, 李永涛 (179)
阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响	任爽, 孟昭福, 王腾, 张洋, 田凯, 刘伟, 闫东旭 (187)
典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征	赵雪, 张子峰, 祝富杰, 李一凡, 马万里 (195)
水力停留时间对活性炭生物转盘处理污水的影响	许雯佳, 成小英 (202)
环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性	戴琦, 刘锐, 舒小铭, 张永明, 陈吕军 (212)
AAO 工艺低氧条件下的运行及其模拟	曹特特, 王林, 李咏梅 (219)
磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复	顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 张程锦 (227)
碳源对污水处理厂 SAD 工艺小试的影响	李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (232)
容积负荷对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷性能的影响	吕亮, 尤雯, 韦佳敏, 吴鹏, 沈耀良 (239)
DNBF-O ₃ -GAC 组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物	钟丽燕, 郝瑞霞, 王卫东, 万京京, 朱晓霞 (247)
交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响	孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (256)
纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响	周丰, 王翻翻, 钱飞跃, 黄慧敏, 沈耀良, 周建民 (263)
高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用	韩芸, 曹玉芹, 卓杨, 王晓飞, 韩雅婷, 彭党聪 (269)
浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析	刘甜甜, 崔崇威, 赫俊国, 唐建 (276)
去除城市生活污泥中有机络合态金属强化其厌氧生物制气	卢怡清, 许颖, 董滨, 戴晓虎 (284)
污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价	王丰, 李润东, 李彦龙, 赵云斌, 杨天华 (292)
初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的 CH ₄ 和 N ₂ O 通量日变化特征	杨平, 谭立山, 黄佳芳, 何清华, 全川 (300)
3 种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响	武岩, 红梅, 林立龙, 刘梅, 刘宇杰 (310)
有机氮替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N ₂ O 排放的影响	侯苗苗, 吕凤莲, 张弘毅, 周应田, 路国艳, Ayaz Muhammad, 黎青慧, 杨学云, 张树兰 (321)
拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应: ¹³ C-CO ₂ 脉冲标记	陈珊, 祝贞科, 袁红朝, 王久荣, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (331)
陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征	兰志龙, 赵英, 张建国, 李会杰, 司炳成, 焦瑞, Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial (339)
不同地表条件下生物炭对土壤氮挥发的影响	邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 陈窃君, 王向前, 刘扬 (348)
秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响	徐国鑫, 王子芳, 高明, 田冬, 黄容, 刘江, 黎嘉成 (355)
县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估	李锦芬, 瞿明凯, 刘刚, 黄标 (363)
基于改进 LUR 模型的区域土壤重金属空间分布预测	曾菁菁, 沈春竹, 周生路, 陆春峰, 金志丰, 朱雁 (371)
沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析	李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 王颖怡, 李玉双, 郑学昊 (379)
磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤	赵庆圆, 李小明, 杨麒, 陈灿, 钟振宇, 钟宇, 陈飞, 陈寻峰, 王祥 (389)
控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响	封文利, 郭朝晖, 史磊, 肖细元, 韩晓晴, 冉洪珍, 薛清华 (399)
典型土壤双季稻对 Cd 吸收累积差异	李欣阳, 龙坚, 王树兵, 陈齐, 董霞, 蒋凯, 侯红波, 彭佩钦, 廖柏寒 (406)
松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征	张曼胤, 李梦洁, 崔丽娟, 王贺年, 郭子良, 徐卫刚, 魏圆云, 杨思, 肖红叶 (415)
硝酸盐对土壤反硝化活性及厌氧降解的影响	代军帅, 左小虎, 王明霞, 姚炎红, 周志峰 (422)
长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响	王伟华, 刘毅, 唐海明, 孙志龙, 李宝珍, 葛体达, 吴金水 (430)
海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫酸化菌群落分析方法的比较	张玉, 米铁柱, 甄毓, 陈烨, 付璐璐, 王勋功 (438)
鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化及生物因子的关系	袁丽娟, 廖旦根, 张莉, 张大文, 罗林广, 刘聚涛 (450)
畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因分布特征	张昊, 王盼亮, 杨清香, 俞宁 (460)
烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧灰灰性质的影响	章骅, 于思源, 邵立明, 何品晶 (467)

氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能

马亚红¹, 黄婉婷¹, 刁开盛¹, 李鹏飞¹, 谭学才¹, 董慧峪², 覃方夸¹, 雷福厚^{1*}, 刘绍刚^{1,2*}

(1. 广西民族大学化学化工学院, 广西林产化学与工程重点实验室, 广西高校食品安全与药物分析化学重点实验室, 南宁 530008; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

摘要: 将松香基功能高分子进行胺基化得到氨化松香基交联聚合树脂(aminated rosin-based resin, ARBR), 采用扫描电镜(SEM)、红外光谱(FTIR)和比表面分析(BET)对ARBR进行了表征。利用ARBR树脂对水中诺氟沙星(NOR)吸附去除, 系统研究了树脂投加量、pH值、接触时间、离子强度和温度等因素对NOR吸附性能的影响。结果表明, pH在2.0~6.0范围内, ARBR对NOR的去除效果随着溶液pH值的增加而升高, 在8~10之间则呈现下降趋势; 共存离子溶液的存在对ARBR去除NOR的行为总体上表现为促进作用。ARBR对水中诺氟沙星的吸附动力学过程符合准二级动力学模型。Langmuir等温吸附模型可较好地描述ARBR对水中NOR的吸附过程, 理论最大吸附量为30.29 mg·g⁻¹ (pH 6.0, 20℃)。吸附热力学分析表明, ARBR对水中诺氟沙星的吸附是自发吸热的过程, 属于物理吸附, 其吸附机制主要为氢键与静电作用。脱附再生实验发现, 0.1 mol·L⁻¹ HCl溶液效果明显优于其它脱附液, 进一步确证了氢键在吸附中的主导作用; 经过5次吸附-脱附循环后, 对NOR仍具有稳定的吸附性能, 可再生循环使用。对比了不同类型商品化树脂, ARBR具有较好的吸附效果。该研究结果拓展了松香高值化的应用研究领域, 对开发松香在环境微污染控制中的应用具有理论指导意义。

关键词: 氨化松香基交联聚合树脂; 诺氟沙星; 作用机制; 吸附; 热力学

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)01-0161-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201701058

Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions

MA Ya-hong¹, HUANG Wan-ting¹, DIAO Kai-sheng¹, LI Peng-fei¹, TAN Xue-cai¹, DONG Hui-yu², QIN Fang-kua¹, LEI Fu-hou^{1*}, LIU Shao-gang^{1,2*}

(1. Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Key Laboratory of Guangxi Colleges and Universities for Food and Pharmaceutical Analytical Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530008, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: An aminated rosin-based resin (ARBR) was synthesized as a novel environmentally-friendly adsorbent for removal of Norfloxacin (NOR) from aqueous solutions. Its features were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and surface area measurements (BET). The effects of resin dosage, pH, and ionic strength on the ARBR adsorption properties of NOR were investigated by batch experiments. Results showed that the NOR adsorption amounts increased with pH in the range from 2.0 to 6.0, but decreased at higher pH (8-10). The adsorption process of NOR followed a pseudo-second rate model and could be fitted to the Langmuir isotherm, with calculated maximum monolayer adsorption capacity of 30.29 mg·g⁻¹ at pH 6.0 and 20℃. Thermodynamic calculations showed that the adsorption of NOR was a spontaneous and endothermic process and could be attributed to a combination of electrostatic interactions and hydrogen bonding. Furthermore, the adsorbed NOR on ARBR could be efficiently desorbed by 0.1 mol·L⁻¹ HCl to regenerate the resin. After five adsorption-desorption recycles, ARBR had a stable adsorption performance and could be recycled. The adsorption performance is better than that of various commercial resins, and these research results contribute to the development of applications of rosin derivatives and their utilization in the environmental control of micro pollutants.

Key words: aminated rosin-based resin; norfloxacin; interaction mechanisms; adsorption; thermodynamics

饮用水源中抗生素的频繁检出使其成为威胁饮用水安全的隐患之一, 从而引起了广泛关注^[1~3]。其中, 诺氟沙星(NOR)因其具有广谱抗菌、副作用少、价格低廉等特点而被广泛应用于医疗领域, 而用药后的大量残留会随污水进入到周围环境中, 进而通过食物链富集作用危害人体健康。据统计, 我国的多处水源中均检测出NOR且含量相较于其它

种类抗生素高很多^[4], 因此, 去除水中的环境微量

收稿日期: 2017-01-09; 修订日期: 2017-07-21

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0600804); 国家自然科学基金项目(21367004, 21567004, 21667004); 广西自然科学基金项目(2014GXNSFAA118284, 2016GXNSFCA380009); 广西民族大学相思湖青年学者创新团队项目

作者简介: 马亚红(1990~), 女, 硕士, 主要研究方向为饮用水安全保障技术, E-mail: myh105060@163.com

* 通信作者, E-mail: leifuhou@163.com; liushaogang2005@163.com

污染物是当前水处理领域一个亟待解决的问题。

相比其它水处理工艺,吸附法因具有速度快、无二次污染、投资少等优点,得以广泛应用^[5~7]。对于吸附技术而言,吸附剂的开发一直是该方法的核心。在诸多吸附剂中,树脂吸附因具有机械强度高,适用范围宽、吸附效率高、化学稳定性高、易再生等优点,在水处理领域日益受到人们的重视^[8~10]。然而,目前大多数吸附树脂(苯乙烯系、丙烯酸系和乙烯吡啶系等)主要以石油资源为原料,常用交联剂几乎都是二乙烯苯,均有一定的毒性,在环境中容易造成二次污染,实际应用于饮用水处理领域中存在着潜在风险^[11,12]。近年来,对于“绿色”吸附剂的开发已成为水处理领域的研究热点之一。

我国松香资源丰富,天然无毒,属于天然可再生资源,内部含有的三元菲骨架使其具有分子骨架大优点,因此对其进行化学改性有着重要的应用价值。相比石油基系树脂,松香基功能高分子聚合树脂因其原料来源丰富、绿色低毒等优点有望成为一类新型的吸附分离材料。目前,松香基功能高分子聚合材料主要应用于中药成分的提取^[13]、染料^[14]、金属离子^[15]的吸附去除领域,而对水中抗生素的吸附去除研究尚未见报导。

本文基于前期研究,以松香为原料进行 Diels-Alder 双烯加成反应获得交联剂,并与功能单体聚合得到松香基大孔基体树脂,在其骨架上修饰极性基团——氨基,进而得到氨化松香基交联聚合树脂(aminated rosin-based resin, ARBR),并分析其对水中诺氟沙星的吸附性能,对其吸附的机制进行了探讨,以期拓展松香资源在环境微污染控制中的应用及开发新型水处理材料提供基础依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

所有化学试剂均为分析纯试剂,均购买于上海国药集团。NOR 购于梯希爱(上海)化成工业发展有限公司,分子结构式如图 1 所示。实验用水由 Millipore 纯水器(Millipore 公司,美国)制备的超纯水。D001 型大孔吸附树脂购于天津树脂厂。Amberlite XAD-1180、DAX-8、IRA410 和 IRC748 树脂均购于 Rohm & Haas 公司。

1.2 ARBR 的制备及表征

在前期研究的松香基树脂基础上进行氨基化改性得到新型的氨化松香基交联聚合树脂^[16]。所用 ARBR 用纯水 100℃ 抽提 24 h,乙醇抽提 72 h,然后

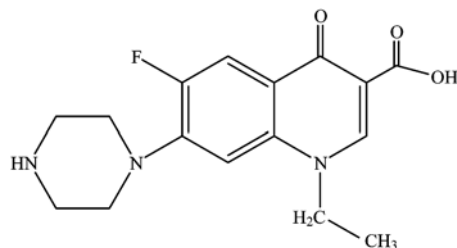


图 1 诺氟沙星的分子结构式

Fig. 1 Chemical structure of NOR

水洗至中性,干燥,保存备用。采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 5700, 美国)对 ARBR、吸附 NOR 后的 ARBR 进行了化学结构官能团对比分析(用 KBr 压片,波数范围是 400 ~ 4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1});对吸附剂的表面形貌结构采用扫描电子显微镜(Carl Zeiss SUPRA-55, 德国)进行观察;使用全自动比表面积测定仪(Micromeritics ASAP2020M, 美国)测定 ARBR 的比表面积和孔径;采用电位仪(Malvern Nano-ZS90, 英国)测定树脂的 Zeta 电位。

1.3 静态吸附-脱附实验

分别准确称取一定质量经预处理的 ARBR 投加至 50 mL 分别含有不同质量浓度的 NOR 溶液中,并用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 或 HCl 溶液调节溶液的 pH 至预定值,置于振荡器上 150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 24 h,恒温 20℃。对于吸附动力学实验,在预定的时间内,取样测定溶液中的 NOR 随时间的变化规律。吸附等温线实验中, NOR 初始浓度范围 0.5 ~ 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,温度分别设定为 20、30、40 和 50℃。收集经吸附饱和的 ARBR 并置于 30℃ 的烘箱被烘干,并进行脱附再生实验,加入 50 mL 脱附剂在 25℃ 下静态脱附平衡后,测定脱附溶液中 NOR 的浓度。为了检验 ARBR 的实际应用性能,实际水样样品采自广西南宁的邕江、广西民族大学校内相思湖和实验室内自来水,过 0.45 μm 滤膜,4℃ 保存备用。

NOR 在 ARBR 上的平衡吸附量 q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 通过式(1)计算:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, c_0 和 c_e 分别为溶液中 NOR 的初始浓度和平衡浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_e 为 ARBR 的平衡吸附量 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), V 为溶液的体积(L), m 为 ARBR 的投加量(g)。

1.4 分析方法

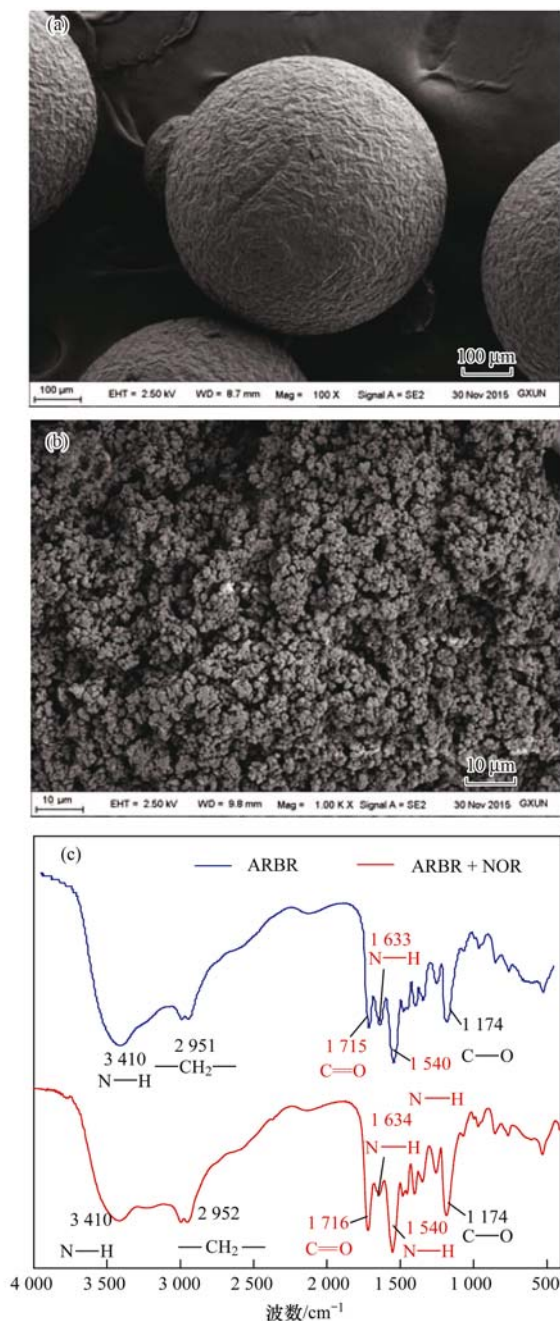
溶液中 NOR 浓度采用高效液相色谱仪在波长 280 nm 下测定(Agilent Technologies 1200, 美国)^[17]。水样的溶解性总有机碳(DOC)采用 TOC

仪进行测定 (TOC-VCN, 日本岛津公司). 每个数据均取自两组平行实验数据的平均值.

2 结果与讨论

2.1 ARBR 树脂表征

图 2(a) 和 2(b) 为 ARBR 的扫描电镜图, 从中可看出 ARBR 外观呈球状, 表面均一, 并拥有丰富



(a) ARBR 外观 SEM 图, (b) 表面微观形貌 SEM 图, (c) ARBR 红外光谱图

图 2 ARBR 的 SEM 图及吸附前后的红外谱图

Fig. 2 SEM images of ARBR and FTIR spectra of ARBR before and after adsorption

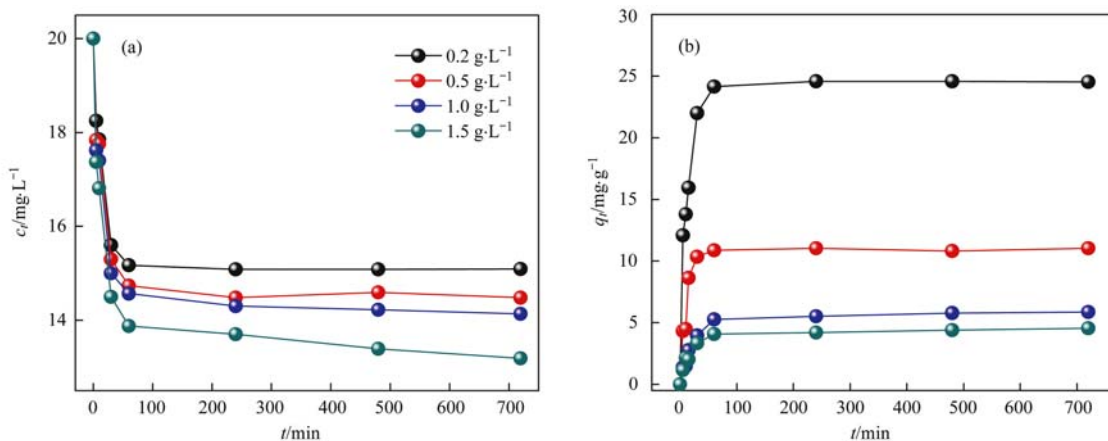
的孔结构. ARBR 的比表面积为 $10.65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径 58.24 nm , 总孔体积为 $0.021 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 本研究还将吸附 NOR 前后的 ARBR 进行了红外谱图分析, 得到的红外光谱如图 2(c) 所示. ARBR 图谱中, 2924 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2-$ 拉伸特征峰, 位于 1715 cm^{-1} 处的峰是酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动特征吸收峰^[18]. 而位于 1174 cm^{-1} 和 1257 cm^{-1} 处的两个峰是 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动的特征吸收. 在 $3100 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 间出现的宽频吸收峰被认为是 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰^[19,20], 并且在 1634 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 处的吸收分别为伯胺和仲胺的 $\text{N}-\text{H}$ 的特征吸收峰, 这也证明了氨基基团已经成功引入到树脂的骨架上. 对比 ARBR 吸附 NOR 后的 FTIR 谱图, 发现 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰变强并且伯胺 $\text{N}-\text{H}$ 的特征峰吸收减弱, 说明 NOR 在 ARBR 上的作用位点集中于伯胺基团.

2.2 ARBR 投加量对其吸附的影响

图 3 为不同树脂投加量对吸附性能的影响, 及不同投加量对应单位吸附量随时间的变化. 图 3(a) 表明, 相同的吸附时间内, 随着 ARBR 投加量的增加, 对 NOR 的吸附量逐渐降低. 初始阶段, ARBR 对 NOR 的吸附量随着时间的增加而明显增加, 但当 60 min 后, 吸附达到平衡. 当吸附剂投加量由 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增至 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, ARBR 对 NOR 的吸附量由 $24.15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降到了 $10.86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 当吸附剂投加量由 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附量由 $5.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 减少到 $4.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 对于单位吸附量而言, ARBR 对水中 NOR 的单位吸附量随着吸附剂投加量的增加而降低, 其原因为吸附剂投加量的增加会使吸附剂表面处于不饱和状态的吸附位增多. 考虑到经济成本, 因此在后续研究中选取 ARBR 投加量为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.3 pH 对吸附的影响

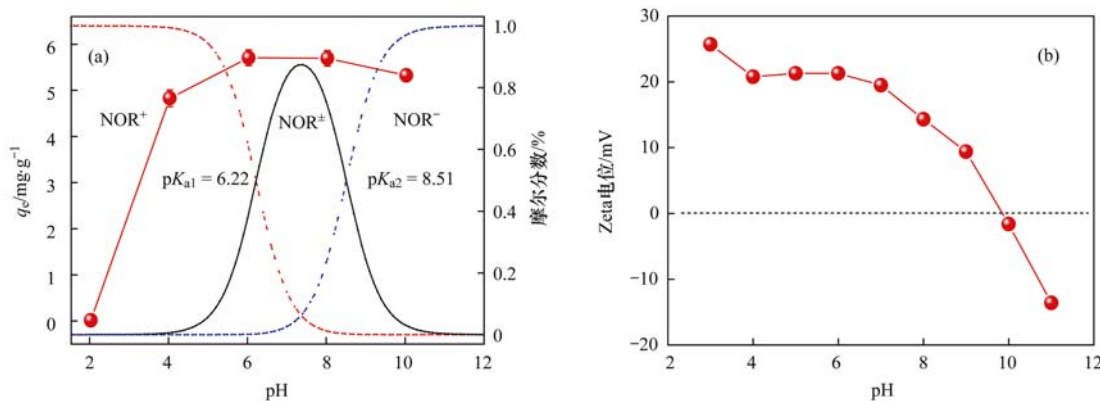
pH 通常影响吸附质的存在形式及吸附剂的表面物理化学性质. 图 4 分别为 pH 对 NOR 在 ARBR 上吸附量以及其 Zeta 电位的影响. 由图 4(a) 可知, 当 pH 值由 2 增加到 6, 吸附量由 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加至 $5.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 pH 由 6 增加到 10, NOR 的吸附量有所下降. NOR 的 pK 值分别为 6.22 和 8.51^[21]. 当 $\text{pH} < 6.22$ 时, NOR 以 NOR^+ (阳离子形式) 的存在为主; 当溶液 pH 介于 6.22 ~ 8.51 之间时, NOR 主要则以 NOR^0 中性分子形式存在为主; 当 $\text{pH} > 8.51$ 时, NOR 以 NOR^- (阴离子形式) 存在为主^[22]. ARBR 的零电荷点 (PZC) 在 9.8 附近 [图 4(b)]. 当溶液 $\text{pH} < 2.0$ 时, ARBR 表面的氨基会被质子化与



实验条件: $c_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$, $T = 20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

图3 投加量对 ARBR 去除 NOR 效果的影响

Fig. 3 Effect of adsorbent dosage on the adsorption capacity on ARBR



实验条件: $c_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ARBR 投加量 = $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$

图4 溶液 pH 对 ARBR 吸附 NOR 性能的影响和 ARBR 的 Zeta 电位

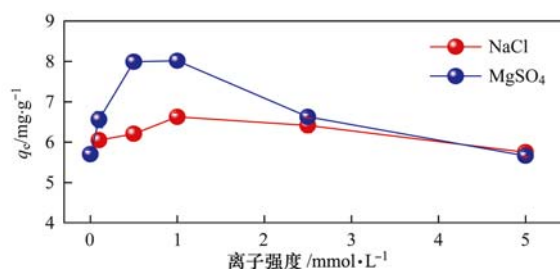
Fig. 4 Effect of solution pH on the adsorption of NOR on ARBR and the Zeta-potential of ARBR

带正电荷的 NOR 之间产生静电斥力,阻止了它们之间的相互接触,导致几乎没有 NOR 分子吸附在树脂上^[21]. 随着 pH 的升高,静电斥力逐渐减弱, NOR 分子逐步扩散并通过静电吸引、氢键与氨基作用吸附在树脂表面^[23]. 此外,强酸条件下,吸附剂和吸附质的氮、氧原子与酸中质子容易形成铵盐和锌盐,降低了氮氧的给电子能力,导致氢键作用力减弱而使吸附能力降低,进一步说明氢键在吸附过程中起主要作用.

2.4 离子强度对吸附的影响

通过向 NOR 溶液中添加 NaCl 和 MgSO_4 ,以考察 ARBR 对 NOR 吸附性能随离子强度的变化情况,实验结果如图 5 所示. 从中可知,当离子浓度小于 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, NOR 的吸附量随着离子浓度的升高而增加;当离子溶液浓度大于 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量随着离子浓度增大而有所减少. 因此,共存离子溶液的存在对 ARBR 去除 NOR 的行为总体上表现为促进

作用. 而 MgSO_4 相较于 NaCl 对 NOR 的吸附影响表现出更强的促进作用,其原因可能是前者对 NOR 与水形成的氢键的破坏作用大于后者^[22].



实验条件: $c_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$,

ARBR 投加量 = $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$

图5 离子强度对 ARBR 吸附 NOR 的影响

Fig. 5 Effect of ionic strength on the adsorption of NOR on ARBR

2.5 吸附动力学行为分析

吸附动力学是重要的吸附速率评价指标之一. 由图 3(b)可见,吸附过程分为两步,即开始的快速吸附阶段和随后的缓慢吸附阶段. 在吸附最初,

ARBR 对 NOR 的吸附速率较快,吸附量迅速增加,吸附时间在 60 min 时即可达到平衡. 在吸附初期 ARBR 上的活性位点较多. 随着吸附过程的进行,可用于吸附的活性位点变少并且 NOR 溶液的浓度降低,吸附推动力减弱致使吸附逐渐达到平衡.

为进一步理解吸附过程,采用准一级动力学、准二级动力学模型及粒内扩散模型来拟合实验数据^[17],3 种模式表达式如式(2)~(4)所示.

准一级动力学模型:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t$$

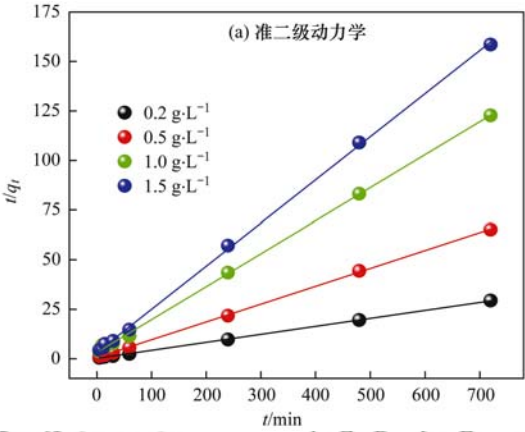
(2)

准二级动力学模型:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

(3)

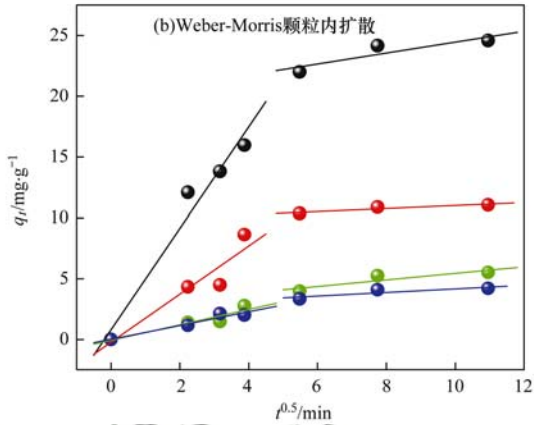
Weber-Morris 颗粒内扩散模型:



$$q_t = k_{id} t^{0.5} + c_i$$

(4)

式中, q_e 和 q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 分别为平衡时和 t 时刻的吸附量; k_1 (min^{-1}) 为准一级动力学方程的吸附速率常数; k_2 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$] 为准二级动力学的吸附速率常数; k_{id} [$\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})^{-1}$] 为内扩散速率常数,截距 c_i 为与吸附剂表面特性有关的常数. 相关模型的拟合参数见表 1,从中可见,与准一级动力学模型相比,准二级动力学模型对实验数据的拟合相关性系数较高($R^2 > 0.99$),并且由计算得到的 $q_{e,\text{cal}}$ 值和由实验确定的吸附值比较接近. 所以,准二级动力学模型能更好地描述 ARBR 对水中 NOR 的吸附过程,如图 6(a)所示. 由 Weber-Morris 颗粒内扩散方程的拟合参数可知,粒内扩散模型不通过原点,说明吸附过程受其它吸附阶段的共同控制[图 6(b)].



实验条件: $c_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

图 6 ARBR 吸附 NOR 动力学曲线

Fig. 6 Effect of contact time on the adsorption of NOR on ARBR

表 1 吸附动力学模型参数

Table 1 Kinetic parameters for adsorption of NOR onto ARBR

投加量 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	准一级动力学方程				准二级动力学方程				Weber-Morris 颗粒内扩散方程		
	$q_{e,\text{cal}}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_1 / min^{-1}	R^2		$q_{e,\text{cal}}$ / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	k_2 / $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	R^2		k_{id} / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$	c_i	R^2
0.5	5.27	7.81×10^{-3}	0.506		11.09	1.51×10^{-2}	0.999		1.98	-0.23	0.844
1.0	16.31	7.48×10^{-2}	0.935		6.01	9.00×10^{-3}	0.999		0.63	-7.39×10^{-2}	0.856
1.5	7.32	7.87×10^{-3}	0.897		4.59	1.49×10^{-2}	0.998		0.56	6.45×10^{-3}	0.918

2.6 吸附等温线和热力学研究

吸附等温线是评价吸附剂的吸附能力重要指标. 等温实验数据分别采用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 等温吸附模型来拟合^[24],模型参数见表 2. ARBR 树脂对 NOR 的单位吸附量随反应温度的增加而增加,这说明温度越高越利于 ARBR 对水中 NOR 的吸附.

Langmuir、Freundlich 和 Temkin 吸附等温模型

数学表达式分别为式(5)~(7)所示.

Langmuir 吸附等温式:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e}$$

(5)

Freundlich 吸附等温式:

$$q_e = K_f c_e^{1/n}$$

(6)

Temkin 吸附等温式:

$$q_e = B \ln K_T + B \ln c_e$$

(7)

分离因子:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (8)$$

式中, c_e 是 NOR 吸附达到平衡时的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); $q_{\max}$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 代表最大吸附量; K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)、 K_f ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 K_T ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 分别为 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 吸附速率常数. 而分离因子 R_L 如式 (8) 表示. 拟合参数见

表 2 ARBR 吸附水中 NOR 等温吸附模型参数值

Table 2 Isotherm parameters for adsorption of NOR onto the aminated rosin-based resin at different temperatures

$T/^\circ\text{C}$	Langmuir 模型			Freundlich 模型			Temkin 模型		
	$q_{\max}$ $/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_L $/\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	K_f $/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	n	R^2	K_T $/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	B	R^2
20	30.29	2.85×10^{-3}	0.999	0.16	0.81	0.996	0.080	0.064	0.904
30	58.62	3.59×10^{-3}	0.993	0.38	0.79	0.985	0.017	0.17	0.881
40	66.75	8.12×10^{-3}	0.999	1.36	0.66	0.985	3.27	0.35	0.992
50	125.91	5.88×10^{-3}	0.996	1.61	0.72	0.983	0.41	0.58	0.999

通过不同温度下的吸附实验可以计算吸附过程的标准吉布斯自由能变 (ΔG^θ)、焓变 (ΔH^θ) 和熵变 (ΔS^θ) 等吸附的相关热力学参数, 如公式 (9) 和 (10) 所列:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_d \quad (9)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \quad (10)$$

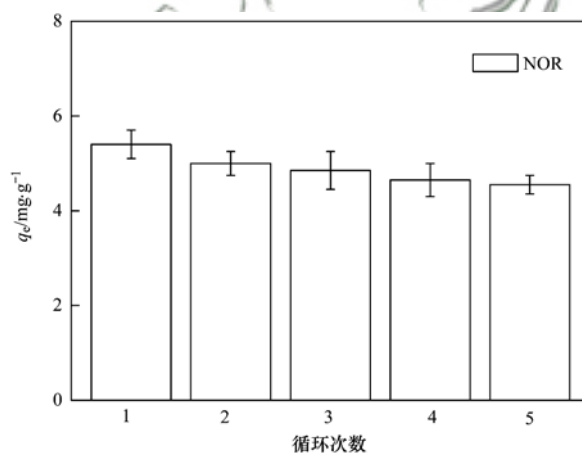
式中, K_d 为平衡吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), 即平衡时刻吸附剂上吸附质数量与溶液中吸附质数量的比值; T 为反应温度 (K); R 为理想气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]. 以 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 作图得到直线方程, 由其斜率和截距分别计算相应温度下对应热力学参数, 结果如表 3 所示.

由表 3 可知, 不同反应温度条件下计算得到的 ΔG^θ 为负值, 随着温度升高呈减少趋势, 表明吸附过程是自发进行. ΔH^θ 为 $48.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 进一步表明了该吸附属于吸热过程. ΔS^θ 值为正, 表明 NOR 分子吸附到 ARBR 表面后增加了固液界面上物质的混乱度. 通常认为 ΔH^θ 在 $-40 \sim 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内属于物理吸附为主, 而 ΔG^θ 在 $-20 \sim 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内时也是物理吸附的重要特征之一^[25]. 说明 ARBR 对 NOR 的吸附过程是以物理吸附为主.

2.7 脱附再生和重复使用研究

为了考察 ARBR 的再生效果, 分别采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl、水、乙醇和甲醇对其脱附特性进行评价. 相比较其它脱附液而言, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 洗脱液对 ARBR 的再生效果最佳.

表 2, 研究发现, 该吸附过程更加符合 Langmuir 等温吸附模型, R^2 值均在 0.98 以上, 说明 Langmuir 方程常用于描述单分子层吸附为主或稀溶液中的吸附类型. Langmuir 等温吸附模型参数分离因子经计算得到的值 $1 > R_L > 0$, 这说明 ARBR 对 NOR 的吸附属于物理吸附. Freundlich 等温吸附模型参数值 $1 > n > 0$, 说明 ARBR 对 NOR 的吸附属于优惠吸附.



实验条件: $c_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$,

ARBR 投加量 $= 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

图 7 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 脱附液对 ARBR 的再生效果比较

Fig. 7 Regeneration performance of ARBR by

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl solution

这是因为在酸性条件下吸附剂和吸附质的氮、氧原子与质子形成的铵盐和羧盐降低了氮氧的给电子能力, 导致形成的氢键作用力减弱而容易被洗脱下来, 进一步证实了氢键在吸附中的主导作用. 图 7 表示 NOR 在 ARBR 上 5 次连续循环使用的吸附量, 第一次吸附量为 $5.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 第二次吸附量下降到 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 随后的重复循环中, 对 NOR 依然保持相对稳定的吸附量. 因此, ARBR 可再生循环使用, 具备实际应用的潜力.

2.8 ARBR 与商业树脂吸附 NOR 性能对比

实验对比了 5 种商用树脂与 ARBR 对水中的 NOR 的吸附性能. 由图 8 可知, 对 NOR 的吸附量大

表 3 ARBR 吸附水中 NOR 热力学参数

ΔH^θ /kJ·mol ⁻¹	ΔS^θ /J·(mol·K) ⁻¹	ΔG^θ /kJ·mol ⁻¹				R^2
		20℃	30℃	40℃	50℃	
48.65	200.14	-9.84	-12.20	-14.08	-15.86	0.992

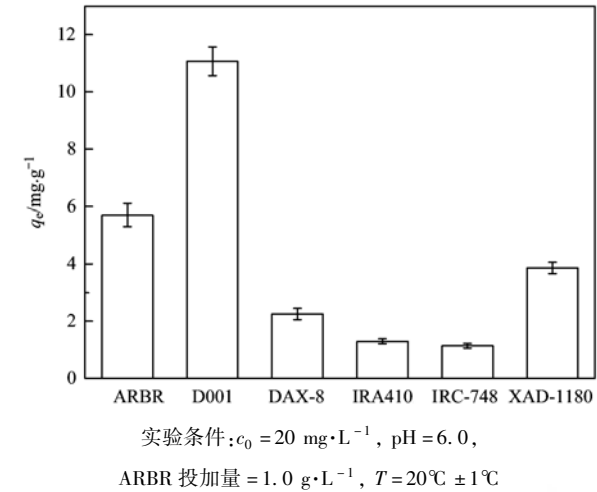


图 8 ARBR 与商业树脂吸附 NOR 效果对比
Fig. 8 Comparison of NOR adsorption on ARBR
with other commercial resins

小顺序为: D001 > ARBR > XAD-1180 > DAX-8 > IRA410 > IRC748. 结果表明,除了 D001 树脂之外, ARBR 对 NOR 具有较好的吸附去除效果. 相比功能单体主要来源于苯乙烯系, ARBR 的原料松香绿色环保,易再生,在环境微污染水处理领域有潜在的应用前景.

2.9 实际水样的验证

为了进一步检验 ARBR 的实际应用性能,实验考察了 ARBR 在不同原水体系中对 NOR 的吸附效果(图 9). 由图 9 可知,纯水中的吸附量最大,实际原水对 NOR 均表现为抑制作用,其中湖水(DOC = $5.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)对吸附的影响最大. 通过比较各水样中的 DOC 值,结果表明湖水的 DOC = $5.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 最高,其原因可能是实际原水中存在的天然有机物与

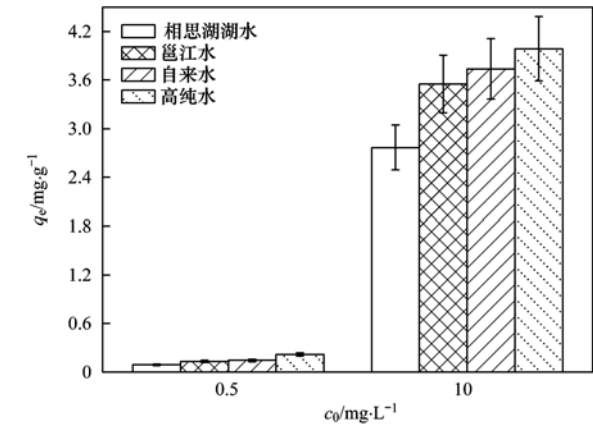


图 9 实际原水对 ARBR 去除 NOR 的影响
Fig. 9 Effect of different water matrix samples on
NOR adsorption onto ARBR

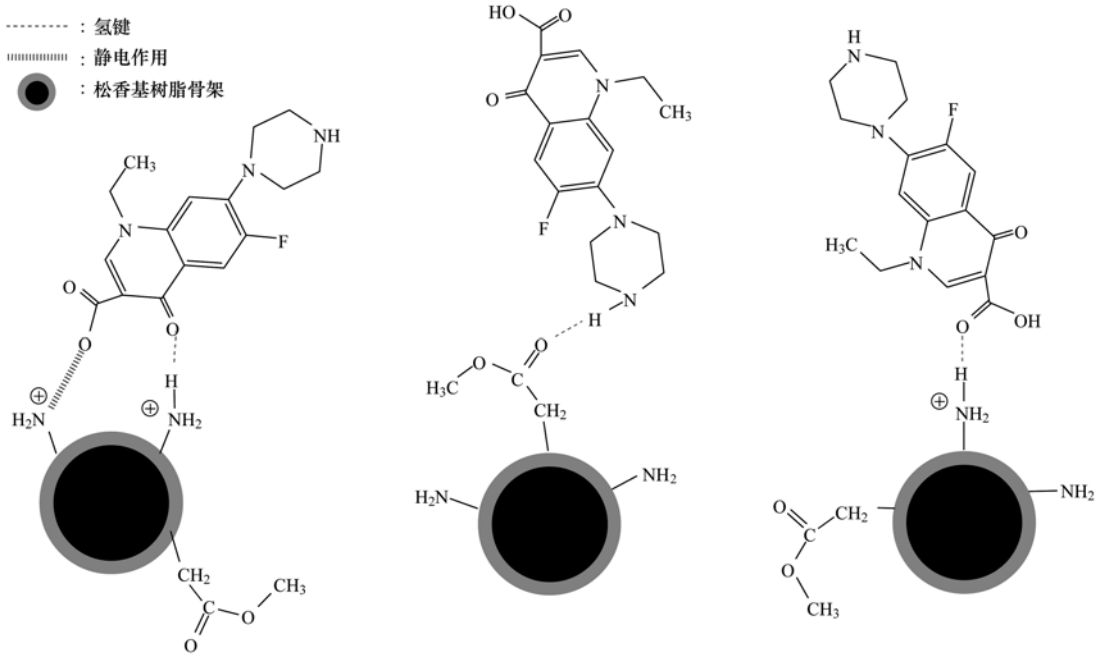


图 10 ARBR 与 NOR 分子作用机制

Fig. 10 Proposed interaction mechanisms between NOR molecules and ARBR

NOR 竞争 ARBR 上的吸附位点,进而抑制对 NOR 的吸附。

2.10 吸附机制初探

综上所述,ARBR 吸附 NOR 过程中涉及到主要作用力包括氢键和静电作用,如图 10 所示。①氢键作用:ARBR 所带的羰基氧原子、氨基氮原子及氢原子可分别与 NOR 分子中的氨基的氢原子、羧基氧原子形成氢键作用,从而增加了 ARBR 对 NOR 的吸附亲和力。在酸性条件下,吸附质与吸附剂所含氨基的氮原子的孤电子对易与质子结合,使氨基的氮原子失去了氢键受体的作用,互相间形成的氢键能力减弱,导致 ARBR 在酸性条件下对 NOR 的吸附能力大大下降。②静电作用:在中性或碱性溶液中,ARBR 的正电荷与 NOR 的负电荷相互吸引形成静电作用力,促使吸附质分子向树脂表面扩散。

3 结论

(1)通过经氨基修饰的松香基吸附树脂 ARBR 对水中 NOR 具有较好的吸附能力和亲和能力,在 pH 6~8 范围内,吸附能力较好;共存离子的存在对 ARBR 去除 NOR 的行为总体上表现为促进作用。

(2)ARBR 树脂吸附速率较快在 60 min 内可达到平衡,ARBR 吸附 NOR 吸附动力学符合准二级动力学模型;由粒子内扩散模型可知,颗粒内扩散为吸附速率的主要控速步骤。

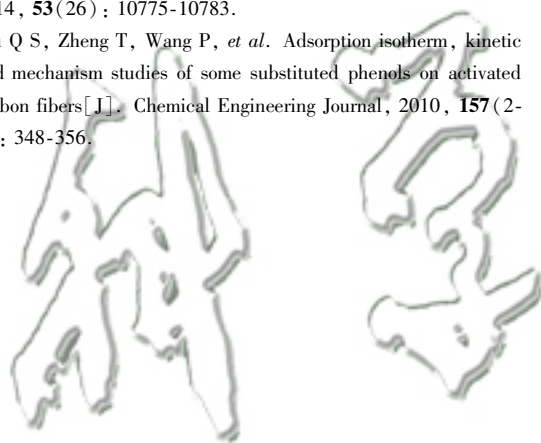
(3)等温吸附模型符合 Langmuir 等温模型,最大平衡吸附量为 $30.29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (pH 6.0 和 20°C),吸附过程为吸热的物理过程,在 ARBR 去除水中的 NOR 过程中的作用机制主要是氢键和静电作用。

(4)对 NOR 的吸附量大小顺序为: D001 > ARBR > XAD-1180 > DAX-8 > IRA410 > IRC748。0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液作为脱附剂,可以有效地脱附树脂吸附的 NOR。因此,ARBR 树脂作为一种新型的树脂在饮用水微污染控制领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] 张芹, 张圣虎, 汪贞, 等. 骆马湖表层水体中 32 种 PPCPs 类物质的污染水平、分布特征及风险评估[J]. 环境科学, 2017, **38**(1): 162-169.
Zhang Q, Zhang S H, Wang Z, et al. Pollution level, distribution characteristics and risk assessment of 32 PPCPs in surface water of Luomahu Lake[J]. Environmental Science, 2017, **38**(1): 162-169.
- [2] 章强, 辛琦, 朱静敏, 等. 中国主要水域抗生素污染现状及其生态环境效应研究进展[J]. 环境化学, 2014, **33**(7): 1075-1083.
- [3] Luo Y L, Guo W S, Ngo H H, et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment[J]. Science of the Total Environment, 2014, **473-474**: 619-641.
- [4] Van Doorslaer X, Dewulf J, Van Langenhove H, et al. Fluoroquinolone antibiotics: an emerging class of environmental micropollutants[J]. Science of the Total Environment, 2014, **500-501**: 250-269.
- [5] Tiwari B, Sellamuthu B, Ouarda Y, et al. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach [J]. Bioresource Technology, 2017, **224**: 1-12.
- [6] Peng H B, Pan B, Wu M, et al. Adsorption of ofloxacin and norfloxacin on carbon nanotubes: hydrophobicity- and structure-controlled process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **233-234**: 89-96.
- [7] 王彬斌, 林景东, 万顺利, 等. 氧化镁基生物炭高效去除水体中磷的特性[J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 2859-2867.
Wang B B, Lin J D, Wan S L, et al. MgO-Biochar for the adsorption of phosphate in water[J]. Environmental Science, 2017, **38**(7): 2859-2867.
- [8] Wang T Y, Pan X, Ben W W, et al. Adsorptive removal of antibiotics from water using magnetic ion exchange resin[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, **52**: 111-117.
- [9] Chao Y H, Zhu W S, Yan B, et al. Macroporous polystyrene resins as adsorbents for the removal of tetracycline antibiotics from an aquatic environment [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, **131**(15): 4056.
- [10] Zhou Q, Zhang M C, Shuang C D, et al. Preparation of a novel magnetic powder resin for the rapid removal of tetracycline in the aquatic environment[J]. Chinese Chemical Letters, 2012, **23**(6): 745-748.
- [11] Zhang M C, Li A M, Zhou Q, et al. Effect of pore size distribution on tetracycline adsorption using magnetic hypercrosslinked resins [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, **184**: 105-111.
- [12] Hosseini-Bandegharai A, Alahabadi A, Rahmani-Sani A, et al. Effect of nitrate and amine functionalization on the adsorption properties of a macroporous resin towards tetracycline antibiotic [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, **66**: 143-153.
- [13] 左振宇, 郭惠, 曾苑, 等. 松香基吸附树脂对麻黄草提取液中麻黄碱的分离提纯应用研究[J]. 应用化工, 2016, **45**(3): 412-416.
Zuo Z Y, Guo H, Zeng Y, et al. Separation and purification of ephedrine from ephedra by rosin-based adsorption resin [J]. Applied Chemical Industry, 2016, **45**(3): 412-416.
- [14] Liu S G, Ding Y Q, Li P F, et al. Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N, N-dimethyl dehydroabietylamine oxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **248**: 135-144.
- [15] 李鹏飞, 雷福厚, 严瑞萍, 等. 松香基功能高分子对 Cu(II)

- 吸附性能的研究[J]. 离子交换与吸附, 2010, **26**(6): 533-541.
- Li P F, Lei F H, Yan R P, *et al.* Study on the adsorption behavior of the rosin-based functional polymer for Cu(II) [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2010, **26**(6): 533-541.
- [16] 广西民族大学. 一种松香基功能高分子及其制备方法[P]. 中国专利, CN 101319036A, 2008-12-10.
- [17] Niu H Y, Zhang D, Meng Z F, *et al.* Fast defluorination and removal of norfloxacin by alginate/Fe @ Fe₃O₄ core/shell structured nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **227-228**: 195-203.
- [18] Valle H, Sánchez J, Rivas B L, *et al.* Poly (N-vinylpyrrolidone-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate sodium): synthesis, characterization, and its potential application for the removal of metal ions from aqueous solution [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, **132**(2): 41272.
- [19] El-Bahy S M, El-Bah Z M. Synthesis and characterization of a new iminodiacetate chelating resin for removal of toxic heavy metal ions from aqueous solution by batch and fixed bed column methods[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, **33**(8): 2492-2501.
- [20] Pan B J, Zhang W M, Pan B C, *et al.* Efficient removal of aromatic sulfonates from wastewater by a recyclable polymer: 2-naphthalene sulfonate as a representative pollutant [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(19): 7411-7416.
- [21] Pei Z G, Shan X Q, Zhang S Z, *et al.* Insight to ternary complexes of co-adsorption of norfloxacin and Cu(II) onto montmorillonite at different pH using EXAFS [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **186**(1): 842-848.
- [22] Yang W B, Lu Y P, Zheng F F, *et al.* Adsorption behavior and mechanisms of norfloxacin onto porous resins and carbon nanotube [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **179**: 112-118.
- [23] Jin X S, Liu F Q, Yang X, *et al.* Adsorption performances and mechanisms of the newly synthesized N, N'-di (carboxymethyl) dithiocarbamate chelating resin toward divalent heavy metal ions from aqueous media[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **167**(1-3): 589-596.
- [24] Chen S J, Li Y J, L R J, *et al.* Optimization and modeling of photocatalytic removal of norfloxacin using tungsten bismuth loaded carbon iron complexes based on response surface methodology[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, **53**(26): 10775-10783.
- [25] Liu Q S, Zheng T, Wang P, *et al.* Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **157**(2-3): 348-356.



CONTENTS

Variation of O ₃ Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, <i>et al.</i> (1)
Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (9)
Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM ₁₀ Around Electroplating Plants	ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> (18)
Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ and PM _{2.5} in Yulin City, Guangxi	HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, <i>et al.</i> (27)
Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea	ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i> (38)
Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province	YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, <i>et al.</i> (49)
Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images; A Case Study in Nanjing	WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (57)
Simulation of Nitrate Isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model	WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, <i>et al.</i> (68)
Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed	CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, <i>et al.</i> (77)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> (89)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin	ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (99)
Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China	WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, <i>et al.</i> (109)
Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorous Pesticides in Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (117)
Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River	YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, <i>et al.</i> (123)
Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China	ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, <i>et al.</i> (130)
Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment	ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, <i>et al.</i> (137)
Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of Cu(CN) ₃ ²⁻ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate	DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> (145)
Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation	PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, <i>et al.</i> (152)
Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions	MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, <i>et al.</i> (161)
Arsenic(V) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal	ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, <i>et al.</i> (170)
Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid	MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i> (179)
Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol	REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, <i>et al.</i> (187)
Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater	ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, <i>et al.</i> (195)
Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor	XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying, <i>et al.</i> (202)
Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, <i>et al.</i> (212)
Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation	CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei, <i>et al.</i> (219)
Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i> (227)
Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (232)
Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process	LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (239)
Combined Process of DNB-F-O ₃ -GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal	ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, <i>et al.</i> (247)
Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> (256)
Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor	ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (263)
Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H ₂ S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion	HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, <i>et al.</i> (269)
Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin	LIU Tian-tian, CUI Chong-wei, HE Jun-guo, <i>et al.</i> (276)
Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge	LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, <i>et al.</i> (284)
Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation	WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, <i>et al.</i> (292)
Diurnal Variations of CH ₄ and N ₂ O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter	YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (300)
Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District	WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, <i>et al.</i> (310)
Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N ₂ O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System	HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, <i>et al.</i> (321)
Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: ¹³ C-CO ₂ Pulse-labeling	CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (331)
Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi	LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, <i>et al.</i> (339)
Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> (348)
Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration	XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, <i>et al.</i> (355)
Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale	LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, <i>et al.</i> (363)
Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals	ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (371)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area	LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, <i>et al.</i> (379)
Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash	ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, <i>et al.</i> (389)
Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures	FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, <i>et al.</i> (399)
Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System	LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, <i>et al.</i> (406)
Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapiougou Gold Mine in the Songhua River Upstream	ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, <i>et al.</i> (415)
Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation	DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, <i>et al.</i> (422)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil	WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, <i>et al.</i> (430)
Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies	ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, <i>et al.</i> (438)
Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physicochemical and Biological Factors in Poyang Lake	YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, <i>et al.</i> (450)
Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures	ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, <i>et al.</i> (460)
Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators	ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, <i>et al.</i> (467)