

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第3期

Vol.39 No.3

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

长三角典型站点冬季大气 PM_{2.5} 中 OC、EC 污染特征 康晖, 朱彬, 王红磊, 施双双 (961)

南京北郊能见度变化中二次无机盐消光的重要作用 于超, 于兴娜, 赵天良, 张蕾, 马国煦, 王咏薇 (972)

常州夏冬季 PM_{2.5} 中无机组分昼夜变化特征与来源解析 刘佳澍, 顾远, 马帅帅, 苏亚兰, 叶招莲 (980)

天津市春季道路降尘 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 中的元素特征 王士宝, 姬亚芹, 李树立, 张伟, 张蕾 (990)

北京、新乡夏季大气颗粒物中重金属的粒径分布及人体健康风险评价 张鑫, 赵小曼, 孟雪洁, 王小颖, 杨帅, 许骜鹏, 王书亭, 谷超, 王梦蕾, 任浩, 张子洋, 闫广轩, 曹治国, 王跃思 (997)

山西省武乡县城大气 PM_{2.5} 痕量重金属的生态和健康风险分析 郭墨霞, 耿红, 张晋宏, 周欢, 彭妍, 翟帅莹, 李金磊, 陈雨杉 (1004)

隧道中机动车排放颗粒物及无机元素特征 李凤华, 张衍杰, 张静, 袁远, 吴琳, 毛洪钧 (1014)

河南省 2013 年大气氨排放清单建立及分布特征 王琛, 尹沙沙, 于世杰, 卫军华, 谷幸珂, 官密秘, 张瑞芹 (1023)

城市道路行道树池裸地扬尘排放特征 李贝贝, 秦建平, 祁丽荣, 杨涛, 曲松, 石爱军, 黄玉虎 (1031)

DOC 和 CDPF 对柴油公交车颗粒物组分影响 楼狄明, 耿小雨, 宋博, 谭丕强, 胡志远, 刘继跃 (1040)

南水北调中线工程总干渠河南段原水中消毒副产物前体物变化规律 黄飘逸, 徐斌, 郭东良 (1046)

广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险 樊静静, 王赛, 唐金鹏, 戴玉女, 王林, 龙胜兴, 何文祥, 刘帅磊, 王佳希, 杨扬 (1053)

西藏拉萨河流域河水主要离子化学特征及来源 张清华, 孙平安, 何师意, 文化, 刘明隆, 于爽 (1065)

太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程 李艳利, 杨梓睿, 尹希杰, 孙伟 (1076)

海南岛北部海湾沉积物重金属来源、分布主控因素及生态风险评价 曾维特, 杨永鹏, 张东强, 刘兵, 张航飞, 吴多誉, 王晓林 (1085)

天津农田重金属污染特征分析及降雨沥浸影响 许萌萌, 刘爱凤, 师荣光, 蓝靖, 田永, 赵宗山 (1095)

太湖出入湖河道与湖体水质季节差异分析 查慧铭, 朱梦圆, 朱广伟, 杨周生, 许海, 沈睿杰, 钟春妮 (1102)

春季敏感时期三峡水库典型支流沉积物-水界面氨释放特性 李欣, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 苏青青, 吕林鹏, 王雄, 黄亚男, 吴庆 (1113)

不同湖泊入湖河流沉积物可转化态氮的空间分布及其影响因素 周睿, 袁旭音, Marip Ja Bawk, 于辉辉, 章琪, 唐豆豆 (1122)

水文气象因素对东南山区水库硅藻异常增殖的影响 孙祥, 朱广伟, 笄文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽 (1129)

深水型水库热分层诱导水质及真菌种群结构垂向演替 商潘路, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 康鹏亮, 王跃, 钊珍芳, 刘彤彤 (1141)

太湖竺山湾春季浮游细菌群落结构及影响因素 薛银刚, 刘菲, 孙萌, 江晓栋, 耿金菊, 滕加泉, 谢文理, 张皓, 陈心一 (1151)

分层型水源水库沉积物需氧量特性 苏露, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 文刚, 李扬, 陈家炜, 王晓江 (1159)

污水氮浓度和 NH₄⁺/NO₃⁻ 比对粉绿狐尾藻去氮能力和植物体氮组分的影响 马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭启玲, 孙学成, 吴金水 (1167)

水体氮营养负荷对苦草净化能力和光合荧光特性的影响 周裔文, 许晓光, 韩睿明, 周晓红, 冯德友, 李致春, 王国祥 (1180)

化学预氧化耦合生物锰氧化对水中有机物的去除 菅之舆, 常洋洋, 王立新, 梁金松, 柏耀辉 (1188)

铜铁氧体法处理模拟染料废水 韩志勇, 韩昆, 郝昊天, 于建伟, 石宝友, 庄媛, 孔岩 (1195)

草酸根对 α-FeOOH 多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验 苗笑增, 戴慧旺, 陈建新, 蒋柏泉, 龚烟 (1202)

生物基纳米 HZO 杂化材料的研制及其除磷特性 邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 梁晨, 宋明霞, 许正文, 管益东 (1212)

铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性 郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 史良干, 张潇 (1220)

PAAm/HACC 半互穿网络水凝胶的制备及其对水中腐殖酸的吸附性能 刘泽瑛, 周少奇, 马福臻 (1233)

二氧化钛对地下水中砷硅的吸附及再生回用 马文静, 阎莉, 张建锋 (1241)

一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制 李文江, 于莉芳, 苗瑞, 马百文 (1248)

中国城镇污水处理厂温室气体排放时空分布特征 闫旭, 邱德志, 郭东丽, 齐星昊, 郑仕侃, 程轲, 孙剑辉, 刘建伟 (1256)

硝化耦合 CANON 的铁锰生物净化工艺启动与运行 李冬, 曹瑞华, 杨航, 王艳菊, 吕赛赛, 张杰 (1264)

纤维载体的生物膜 CANON 反应器的启动特性 顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 黄勇, 尤星怡, 金润, 张文静, 董石语 (1272)

DO/NH₄⁺-N 实现短程硝化过程中生物膜特性 赵青, 卞伟, 李军, 王文啸, 孙艺齐, 梁东博, 张舒燕 (1278)

AUSB 中置曝气对 CANON 颗粒污泥工艺的影响 成朔, 李冬, 张杰, 李帅, 曹瑞华, 吕赛赛 (1286)

有机碳源对启动及运行 CANON 颗粒污泥工艺的影响 李冬, 王艳菊, 吕育锋, 曹瑞华, 李帅, 张杰 (1294)

中试一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化反应器的启动与区域特性 周正, 王凡, 林兴, 董石语, 朱强, 李祥, 黄勇 (1301)

硝化液回流比对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷效能的影响 吕亮, 尤雯, 张敏, 吴鹏, 沈耀良 (1309)

磁性纳米铁对厌氧颗粒污泥特性及其微生物群落的影响 宿程远, 郑鹏, 卢宇翔, 袁秋红, 赵力剑, 廖黎明, 黄智 (1316)

好氧颗粒污泥系统中溶解性微生物代谢产物的特征及主要组分 杨丹, 刘东方, 杜丽琼, 黄文力 (1325)

环丙沙星对膜生物反应器中微生物群落及抗性基因的影响 戴琦, 刘锐, 梁玉婷, 舒小铭, 徐灿灿, 陈昌军 (1333)

CEM-UF 组合膜-硝化/反硝化系统处理低 C/N 废水及种群结构分析 邢金良, 张岩, 陈昌明, 张博康, 郭威, 马翔山 (1342)

磷对混养反硝化污泥活性和微生物群落结构的影响 王佩琦, 周伟丽, 何圣兵, 黄荣振 (1350)

甲烷厌氧氧化协同硝酸盐还原菌群驯化及其群落特征 薛松, 张梦竹, 李琳, 刘俊新 (1357)

城市尾水排海过程中微生物及主要致病菌扩散规律 徐爱玲, 牛成洁, 宋志文, 郎秀臻, 郭明月 (1365)

氧四环素的微生物燃料电池处理及微生物群落 严伟富, 肖勇, 王淑华, 丁蕊, 赵峰 (1379)

近 30 年余干县耕地土壤碳氮比时空变异特征及其影响因素 江叶枫, 钟珊, 李婕, 王澜珂, 郭熙 (1386)

中宁枸杞土壤碳组分分布特征及其空间异质性 王幼奇, 赵云鹏, 白一茹, 张兴 (1396)

滨海滩涂围垦区不同围垦年限土壤酶活性变化及其与理化性质关系 解雪峰, 濮励珊, 王琪琪, 朱明, 王小涵 (1404)

青藏高原中东部表层土壤中多环芳烃的分布特征、来源及生态风险评价 周雯雯, 李军, 胡健, 朱兆洲 (1413)

基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤重金属源解析 卢鑫, 胡文友, 黄标, 李元, 祖艳群, 湛方栋, 邝荣禧 (1421)

铁锰双金属材料在不同 pH 条件下对土壤 As 和重金属的稳定化作用 费琦, 阎秀兰, 李永华 (1430)

我国 3 个城市人体血清中新型溴代阻燃剂水平趋势及分布特征 王庆华, 袁浩东, 金军, 李鹏, 马玉龙, 王英 (1438)

《环境科学》征订启事(979) 《环境科学》征稿简则(996) 信息(1022, 1064, 1293)

PAAm/HACC 半互穿网络水凝胶的制备及其对水中腐殖酸的吸附性能

刘泽珺¹, 周少奇^{1,2*}, 马福臻¹

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学亚热带建筑科学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要: 采用原位聚合热合成法成功制备了聚丙烯酰胺-壳聚糖季铵盐半互穿网络水凝胶 (PAAm/HACC semi-IPN) 新型吸附剂 (s-IPN 1.5) 和 (s-IPN 3), 并用于吸附水体中的腐殖酸. 利用扫描电镜 (SEM)、红外光谱 (FT-IR)、X 射线衍射光谱 (XRD) 等方法对吸附剂的结构进行表征. 考察了溶液 pH、离子强度、接触时间、腐殖酸初始浓度及温度等对吸附剂吸附腐殖酸的影响. 结果表明 s-IPN 3 的吸附效果要优于 s-IPN 1.5. 吸附剂对腐殖酸的吸附量随着 pH 的增大而减小, 随温度的升高而增大, 且一定的离子强度有助于吸附剂对腐殖酸的吸附. 吸附过程能较好地用准二级动力学模型及 Sips 等温模型进行拟合. 吸附剂在 pH 7.0, 离子强度 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 温度为 298 K 条件下的最大吸附量可高达 $238.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附效果显著, 能有效去除水体中的腐殖酸.

关键词: 聚丙烯酰胺; 壳聚糖季铵盐; 互穿网络水凝胶; 吸附; 腐殖酸

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)03-1233-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.201707019

Preparation of PAAm/HACC Semi-Interpenetrate Network Hydrogel and Its Adsorption Properties for Humic Acid from Aqueous Solution

LIU Ze-jun¹, ZHOU Shao-qi^{1,2*}, MA Fu-zhen¹

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. State Key Laboratory of Subtropical Building Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: New adsorbents, polyacrylamide/chitosan quaternary ammonium salt semi-interpenetrate network hydrogels [(PAAm/HACC semi-IPN), (s-IPN 1.5), and (s-IPN 3)], were successfully prepared via in situ polymerization by thermal synthesis for the removal of humic acid (HA) from aqueous solution. The materials were characterized by SEM, FT-IR, and XRD. The adsorption behaviors of adsorbents for HA were investigated as a function of pH, ionic strength, contact time, initial HA concentration, and temperature. The results showed that s-IPN 3 outperformed s-IPN 1.5. The adsorption capacity of the adsorbent for HA decreased with an increase in solution pH and decrease of temperature, and low ionic strength was conducive to the adsorption of HA. The adsorption kinetics fitted to a pseudo-second-order kinetic model and the adsorption isotherms could be described by the Sips isotherm model. The impressive maximum adsorption capacity could reach $238.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at the condition of pH = 7.0, ionic strength = $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, and $T = 298 \text{ K}$. The adsorbent could remove HA from aqueous solution efficiently.

Key words: polyacrylamide; chitosan quaternary ammonium salt; interpenetrate network hydrogel; adsorption; humic acid

腐殖酸和富里酸是天然水体有机物中最主要的腐殖质^[1,2]. 高浓度的腐殖酸会给水体带来令人不悦的颜色和气味^[3]. 同时, 腐殖酸分子能与水体中的重金属离子及合成的有机化学物质强力结合, 增大这些污染物在水处理中的去除难度^[4]. 水体中腐殖酸最为严重的危害是它能与水处理中的氯气反应生成强致癌的消毒副产物^[5-7]. 因而, 在消毒前尽可能地有效去除水体腐殖酸是十分必要的.

腐殖酸的去除方法主要有强化混凝法、膜技术法、高级氧化法以及吸附法^[8-15]. 其中, 吸附法因其设计简便、操作简单、去除高效、无副作用及二次污染而受到越来越多的关注^[2,16,17]. 活性炭作为最常用的吸附剂对于腐殖酸的吸附去除效果却不尽

如人意, 而且活性炭的经济性不高, 并不能作为吸附腐殖酸最优的吸附剂^[1,14]. 制备出具有优异吸附性能和较低成本的新型吸附剂是研究者们不懈的追求.

近几年来, 半互穿网络水凝胶引起了一些科研工作者的注意. 它是由一种聚合物的链穿插进另一种聚合物的交联网络中形成的, 且两者之间不存在任何化学键. 有研究表明, 半互穿网络水凝胶兼有了两种聚合物的特性, 聚合网络中的内锁结构增强

收稿日期: 2017-07-03; 修订日期: 2017-08-24

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0400708)

作者简介: 刘泽珺 (1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理, E-mail: Joy806084316@163.com

* 通信作者, E-mail: fesqzhou@scut.edu.cn

了材料的稳定性,且半互穿网络水凝胶常常具有多孔结构^[18].这些性能说明半互穿水凝胶有作为优异吸附材料的可能.壳聚糖及其衍生物因其具有大量氨基及羟基基团而被广泛应用于水体污染物的吸附分离^[19].目前将壳聚糖季铵盐应用于吸附处理污染物的研究相对较少,将其制备成半互穿网络水凝胶并应用于腐殖酸的吸附去除还尚未见报道.

本实验以一种简单的方法,在壳聚糖季铵盐存在的情况下,以丙烯酰胺为单体,*N-N*亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸铵为引发剂加热聚合形成半互穿网络水凝胶.将其作为吸附剂应用于水体腐殖酸的去除,对其吸附性能进行了研究,拓展了半互穿网络水凝胶在水处理中的应用并为水体腐殖酸的去除提供了新的有效途径.

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂:丙烯酰胺(PAM)和过硫酸铵(APS)为分析纯,*N-N*亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为化学纯,与腐殖酸(HA)等均购于阿拉丁,壳聚糖季铵盐(HACC)购于南通绿神有限公司,乙酸、盐酸、氢氧化钠等购于天津大茂.所有试剂都直接使用,并未作进一步的处理.所有溶液均使用去离子水配制.

实验仪器:恒温培养振荡器(ZHWY-2102C,上海智城),冷冻干燥机(FD-1B-50,江苏天翔),pH计(ST3100,常州奥豪斯),分光光度计(UV-2800A,上海尤尼珂).

1.2 吸附剂的制备

分别称取 1.5 g 和 3 g 壳聚糖季铵盐溶解于 50 mL 的 2% 的乙酸溶液中备用.在 18 mL 的 2% 的乙酸溶液中依次加入 12 g 丙烯酰胺、0.15 g *N-N*亚甲基双丙烯酰胺、0.06 g 过硫酸铵溶解混合均匀后分别快速加入壳聚糖季铵盐溶液,机械搅拌混匀.60℃水浴加热 3 h 充分凝胶化.将得到的凝胶浸泡在 500 mL 去离子水中 48 h,每 12 h 换一次水.水凝胶浸泡好后捞出,去离子水反复冲洗 5 次以确保完全去除所有未反应的单体等杂质.将胶体剪碎后放入 -19℃ 冰冻一晚后冷冻干燥,研磨成粉得到 s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 两种不同壳聚糖季铵盐含量的互穿网络水凝胶.

1.3 吸附剂表征

采用超高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM, Merlin, German)测试观察吸附剂的表面形貌和孔

径;用傅立叶红外光谱(FTIR, CCR-1, America)测试分析吸附剂的官能团和结构;用 X 射线衍射仪(XRD, Empyrean, Netherlands)分析吸附剂的晶体结构.

1.4 吸附剂对腐殖酸的吸附性能研究

吸附实验均在 100 mL 规格的玻璃锥形瓶中进行.腐殖酸溶液的体积为 50 mL.吸附剂的投加量均为 0.2 g·L⁻¹,pH 的调节采用 0.1 mol·L⁻¹的 HCl 或 NaOH.将锥形瓶放入恒温培养振荡器中振荡一定时间(298 K, 200 r·min⁻¹),吸附后的溶液通过 0.45 μm 的滤膜进行过滤分离.滤液中的腐殖酸浓度由分光光度计在 254 nm 下测得的吸光度通过计算得出.吸附剂的腐殖酸吸附量根据以下方程计算:

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

式中, q 为吸附剂的腐殖酸吸附量(mg·g⁻¹); c_0 为腐殖酸的初始浓度(mg·L⁻¹); c_e 为腐殖酸的平衡浓度(mg·L⁻¹); V 和 m 分别为腐殖酸溶液的体积(L)和吸附剂的质量(g).

1.4.1 pH 对 s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 吸附腐殖酸的影响

配制一系列 50 mL 的 60 mg·L⁻¹的腐殖酸,吸附剂投加量为 0.2 g·L⁻¹,用 0.1 mol·L⁻¹的 HCl 或 NaOH 调节溶液 pH,考察不同 pH 值(3~10)对吸附的影响.

1.4.2 离子强度对 s-IPN 3 吸附腐殖酸的影响

配制 3 份 500 mL 的 60 mg·L⁻¹的腐殖酸,离子强度分别为 NaCl 0、0.01 和 0.1 mg·L⁻¹,调节 pH = 7.0,吸附剂投加量 0.2 g·L⁻¹,每隔一定时间取样,考察离子强度对吸附的影响.

1.4.3 s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 对腐殖酸的吸附动力学

分别在 pH = 7.0 的 500 mL 浓度为 60 mg·L⁻¹的腐殖酸溶液中进行 s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 的吸附动力学实验,吸附剂投加量 0.2 g·L⁻¹,每隔一段时间取样,过膜后测定腐殖酸浓度.

1.4.4 s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 对腐殖酸的吸附等温线

在一系列背景电解质为 NaCl 0.01 mg·L⁻¹,pH = 7.0 的 50 mL 不同浓度(40~90 mg·L⁻¹)腐殖酸溶液中进行吸附等温线的测定实验,吸附剂投加量 0.2 g·L⁻¹,吸附完成后过膜测腐殖酸浓度.

1.4.5 温度对 s-IPN 3 吸附腐殖酸的影响

配制在一系列背景电解质为 NaCl 0.01 mg·L⁻¹,pH = 7.0 的 50 mL 不同浓度(40~90

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 腐殖酸溶液, 在不同温度下 (288、298 和 308 K) 进行吸附实验, 吸附剂投加量 $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 吸附完成后过膜测定腐殖酸浓度.

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

2.1.1 扫描电镜分析

聚丙烯酰胺是多孔的聚合物, 如若与壳聚糖季铵盐结合形成半互穿网络水凝胶则会呈现出具有一定机械性能的三维结构, 因而其表面形貌会发生改

变. 对聚丙烯酰胺、s-IPN 1.5 及 s-IPN 3 进行了 SEM 分析, 结果如图 1 所示, 其分别显示了 3 种凝胶在 1 500 放大倍数下的表面形貌. 从中可以看出, 聚丙烯酰胺凝胶为细密的孔状, 孔径较小 ($2\sim 5\ \mu\text{m}$), 且孔壁较薄. 随着壳聚糖季铵盐的加入, 多孔结构保留了下来且孔径逐渐增大 (s-IPN 1.5 为 $3\sim 10\ \mu\text{m}$, s-IPN 3 的孔径甚至大于 $50\ \mu\text{m}$), 孔壁逐渐增厚, 说明其机械性能及稳定性得到了增强, 凝胶的三维结构明显. 吸附剂表面的多孔大孔结构使得吸附剂具有较大的表面积及孔容.

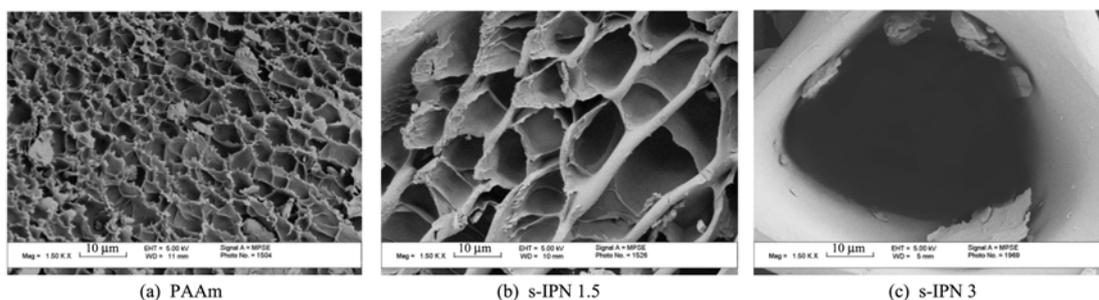


图 1 PAAm、s-IPN 1.5、s-IPN 3 在 1 500 放大倍数下的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM micrograph image of PAAm, s-IPN 1.5 and s-IPN 3 at a magnitude of $\text{Mag} = 1\ 500\times$

2.1.2 红外光谱分析

半互穿网络水凝胶是在壳聚糖季铵盐溶液中以 *N-N* 亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 通过热引发聚合丙烯酰胺的产物. 图 2 所示的是壳聚糖季铵盐、聚丙烯酰胺、s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 的红外光谱图. $3\ 200\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 为壳聚糖季铵盐和聚丙烯酰胺上的羟基 (O—H) 和氨基 (N—H) 伸缩振动峰^[20], s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 在此处均有具有宽化的吸收峰. 酰胺 I 谱带位于聚丙烯酰胺 $1\ 653\ \text{cm}^{-1}$ 处^[21], 在 s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 中均红移至 $1\ 656\ \text{cm}^{-1}$. $1\ 122\ \text{cm}^{-1}$ 处对应于 C—N 伸缩振动峰, 即 *N-N* 亚甲基双丙烯酰胺上的酰胺 II 谱带^[22], 在聚丙烯酰胺、s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 的光谱中均存在.

2.1.3 X 射线衍射分析

图 3 为壳聚糖季铵盐、聚丙烯酰胺、s-IPN 1.5 及 s-IPN 3 的 XRD 图谱. 从中可以看到, 壳聚糖季铵盐在 20° 处有明显较强的衍射峰, 表明壳聚糖季铵盐具有一定的微晶结构. 聚丙烯酰胺在 20° 处的衍射峰弱而宽, 表明它的晶体结构较差. s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 在 20° 处的衍射峰较聚丙烯酰胺强, 说明壳聚糖季铵盐成功穿插到了聚丙烯酰胺的网络中.

2.2 溶液 pH 的影响

在 pH 3~10 的范围内研究 pH 对吸附剂吸附腐殖酸的影响, 结果如图 4 所示. 随着溶液 pH 从 3

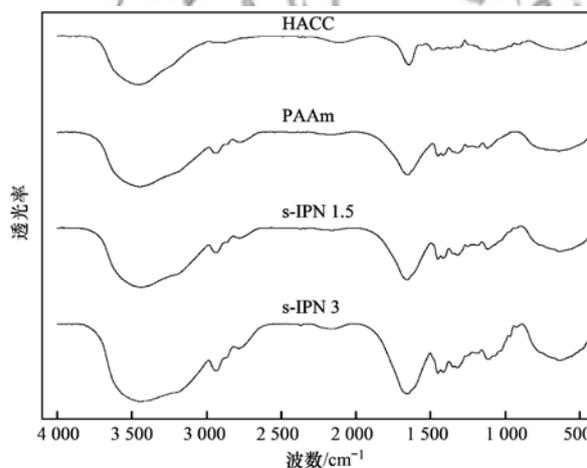


图 2 HACC、PAAm、s-IPN 1.5、s-IPN 3 的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of HACC, PAAm, s-IPN 1.5, and s-IPN 3

升至 10, s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 对腐殖酸的吸附量分别从 $287.03\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $263.43\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 急剧下降到 $78.23\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $52.48\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 这表明低 pH 有利于吸附剂吸附腐殖酸. 腐殖酸在 pH 大于 3 时带负电荷, 吸附剂中包含壳聚糖季铵盐和聚丙烯酰胺带正电荷, 两者可形成静电吸附, 使得腐殖酸吸附于吸附剂上. 吸附剂的大孔多孔三维结构也利于吸附剂对腐殖酸吸附量的提升. 腐殖酸分子在低 pH 下呈球状结构而在高 pH 下呈线状或延展状结构^[23], 线状结构的腐殖酸分子需要更多的吸附位点而延展

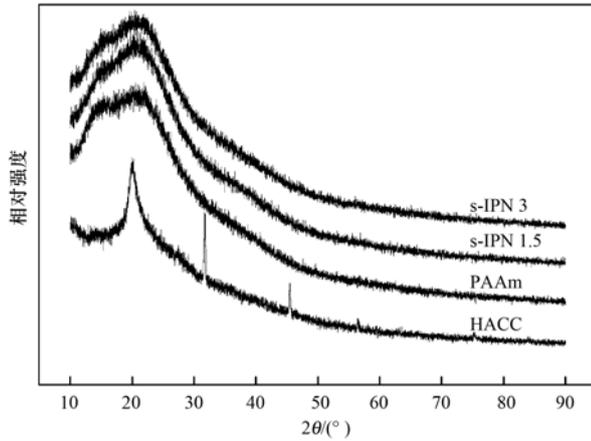


图3 HACc、PAAm、s-IPN 1.5、s-IPN 3的XRD图

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of HACc, PAAm, s-IPN 1.5, and s-IPN 3

状的腐殖酸分子间的排斥力会强化,从而导致吸附剂对腐殖酸的吸附量随pH的上升而减小. 总而言之,溶液pH能在很大程度上影响吸附剂对腐殖酸的吸附,pH的上升会严重降低吸附剂对腐殖酸吸附量.

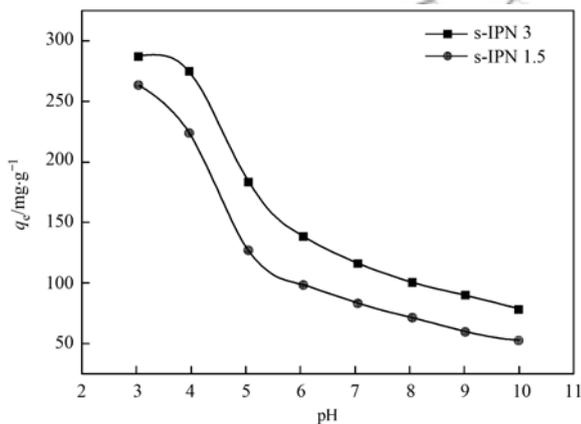


图4 pH对s-IPN 1.5和s-IPN 3吸附腐殖酸的影响

Fig. 4 Effects of pH on HA adsorption by s-IPN 1.5 and s-IPN 3

2.3 离子强度的影响

天然水源中常常混有多种盐类,因而离子强度高. 离子强度的存在会加速或削弱吸附过程. 图5所示为离子强度对于吸附剂吸附腐殖酸的影响. 结果表明一定的离子强度能够促进吸附剂对腐殖酸的吸附. 离子强度也能在一定程度上影响腐殖酸分子的结构. 在高离子强度下,腐殖酸分子上的羧基和酚基之间的电荷排斥力被中和了,使得腐殖酸呈盘绕状^[24],表面积减小,因而被吸附量增大. 溶液中电解质的存在对盘绕状的腐殖酸分子的双电层产生挤压,缩短了腐殖酸分子与吸附剂之间的路径,吸附密度的增大也会导致吸附量的增大^[25]. 离子强

度由 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 提升至 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,虽然吸附效果仍被增强,但可以看到这种增强效果已经开始减弱. 这是由于过多的氯化钠引进了过多的负电荷的氯离子,从而形成了对吸附剂吸附位点的竞争导致吸附剂对腐殖酸的吸附量下降.

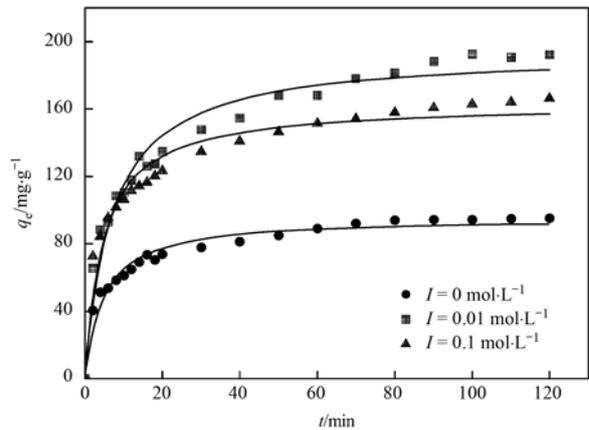


图5 离子强度对s-IPN 1.5和s-IPN 3吸附腐殖酸的影响

Fig. 5 Effects of ionic strength on HA adsorption by s-IPN 1.5 and s-IPN 3

2.4 吸附动力学

图6所示为接触时间对s-IPN 1.5和s-IPN 3吸附剂吸附腐殖酸的影响. 吸附量在开始时增长较快,而后增速逐渐减弱,最后分别在60 min和80 min时趋于吸附平衡. 饱和吸附量分别为 $61.50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $95.96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 结果说明静电作用克服扩散阻力在吸附的初始阶段起主要作用. 吸附进行到10 min左右,即可能经过了吸附的初始阶段后吸附速率明显降低,这时候可能是腐殖酸分子通过 $\pi-\pi$ 芳环堆积自团聚占据吸附过程第二阶段的主要作用.

为了更好地研究吸附机制,吸附剂对腐殖酸的吸附过程分别用准一级动力学模型^[26]和准二级动力学模型^[27]及内扩散模型^[28]进行拟合. 模型的表达方程式如下.

准一级动力学模型:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

准二级动力学模型:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

内扩散模型:

$$q_t = k_p \cdot t^{0.5} + C \quad (4)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为在时间 t 时和吸附平衡时的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_1 准一级吸附动力学的速率常数(min^{-1}), k_2 为准二级吸附动力学的平衡速率常数

$[g \cdot (mmol \cdot min)^{-1}]$; t 为吸附的时间 (min). k_p 为颗粒内扩散速率常数 $[g \cdot (mg \cdot min^{0.5})^{-1}]$, C 是常数, 它与边界层的厚度有关. 模型方程拟合所得的相关动力学参数见表 1. 从中可以看到, 在该吸附体系中准二级吸附动力学拟合结果的相关系数最高 ($R^2_{s-IPN 1.5} = 0.998$, $R^2_{s-IPN 3} = 0.996$), 且平衡吸附量的拟合理论值与实验值最为接近, 由此可以说明准二级吸附动力学能很好的描述吸附剂对腐殖酸的整个吸附过程. 由其理论平衡吸附量可知, s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 在 298 K 下对腐殖酸的平衡吸附量分别为 $66.24 mg \cdot g^{-1}$ 和 $97.75 mg \cdot g^{-1}$.

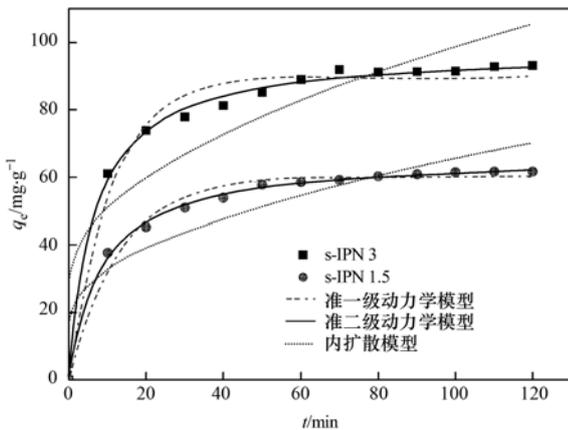


图 6 s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 对腐殖酸的吸附动力学

Fig. 6 Kinetics of HA removal by s-IPN 1.5 and s-IPN 3

表 1 PAAm/HACC 半互穿网络水凝胶对腐殖酸的吸附动力学拟合参数

Table 1 Kinetic model parameters for the adsorption of HA on PAAm/HACC semi-IPN hydrogels

方程式	吸附参数	s-IPN 1.5	s-IPN 3
准一级吸附动力学方程	q_e 测量/ $mg \cdot g^{-1}$	61.50	95.96
	q_e 理论/ $mg \cdot g^{-1}$	59.88	89.62
	k_1 / min^{-1}	0.0779	0.0939
	R^2	0.978	0.975
准二级吸附动力学方程	q_e 理论/ $mg \cdot g^{-1}$	66.24	97.75
	k_2 / $g \cdot (mmol \cdot min)^{-1}$	0.00643	0.00463
	R^2	0.998	0.996
	k_p / $g \cdot (mg \cdot min^{0.5})^{-1}$	4.841	7.028
颗粒内扩散方程	C	17.04	28.43
	R^2	0.889	0.872

2.5 等温吸附线

s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 吸附剂在 $pH = 7.0$, 温度为 298 K 条件下对不同浓度腐殖酸的吸附等温线如图 7 所示. 从中可以看出, 吸附剂对腐殖酸的吸附随着腐殖酸初始浓度的增加而增加, 而后趋于平缓. 对其平衡浓度和吸附量进行 Langmuir、Freundlich 和 Sips 等温线拟合.

Langmuir 等温线应用于基于以下假设的均质吸附: ① 所有的吸附位点均相同; ② 一个吸附位点只容纳一个吸附质分子; ③ 被吸附的粒子完全孤立^[29]. Langmuir 等温线的表达式如下:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (5)$$

式中, q_e 为达吸附平衡时吸附剂对腐殖酸的吸附量 ($mg \cdot g^{-1}$); c_e 为腐殖酸的吸附平衡浓度 ($mg \cdot L^{-1}$); q_m 为单层吸附的饱和吸附量 ($mg \cdot g^{-1}$); K_L 为 Langmuir 吸附特征常数 ($L \cdot mg^{-1}$), 与吸附能量有关, 反映吸附剂和吸附质之间的紧密性. 如表 2 所示, Langmuir 等温线模型拟合出的 s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 对腐殖酸最大吸附量分别为 $189.72 mg \cdot g^{-1}$ 和 $226.14 mg \cdot g^{-1}$, 相关性系数分别为 0.9881 和 0.9857. 结果表明 Langmuir 等温线模型能够较好地描述吸附剂对腐殖酸的吸附.

Freundlich 等温线是基于吸附热分布不均的非均质表面^[30], 其表达式如下:

$$q_e = K_F c_e^N \quad (6)$$

式中, K_F 为 Freundlich 吸附特征常数, 与吸附容量和吸附强度有关 ($mg \cdot g^{-1}$); N 为一个常数, 可以判断吸附过程的本质和强度以及吸附活性位点的分布情况. 如果 $N < 1$, 键能随表面密度增强; 如果 $N > 1$, 键能随表面密度减弱; 如果 $N = 1$, 则所有的表面位点等同^[22]. Freundlich 等温线的拟合结果见表 2, N 值均小于 1, 说明吸附剂对腐殖酸的吸附是一个非有利吸附. 且相关系数也较低, 说明 Freundlich 等温线并不太适合于描述吸附剂对腐殖酸的吸附.

Sips 等温线将 Langmuir 和 Freundlich 等温线相结合. 在吸附质浓度低时表现出 Freundlich 等温线的特征, 在浓度高时则表现出 Langmuir 等温线的单层吸附特征^[31]. Sips 等温线的方程式如下:

$$q_e = \frac{q_m \alpha_s c_e^N}{1 + \alpha_s c_e^N} \quad (7)$$

式中, q_m 为单层吸附量 ($mg \cdot g^{-1}$); α_s 为 Sips 特征常数, 与吸附能量有关. Sips 等温线拟合所得的相关参数见表 2. 从中可以看到, 在 3 种等温线模型中, Sips 对该吸附体系的拟合度最高 ($R^2 > 0.99$), 说明其最适合于描述吸附剂对腐殖酸的吸附.

由 Sips 拟合出的吸附剂最大吸附量高达 $238.08 mg \cdot g^{-1}$, 高于目前其他吸附剂对腐殖酸的最大吸附量 (表 3), 可作吸附腐殖酸的优质吸附剂.

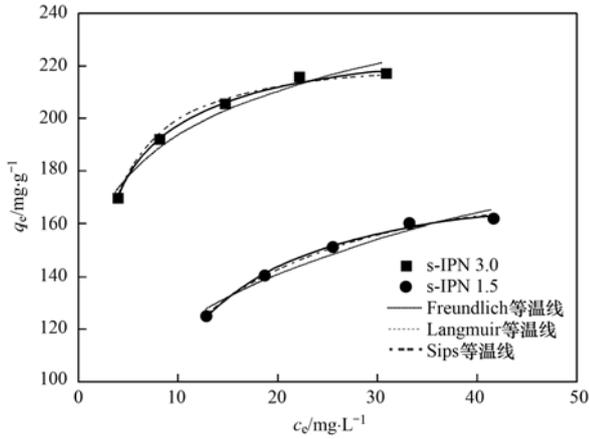


图 7 s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 对腐殖酸的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherms of HA adsorption on s-IPN 1.5 and s-IPN 3

表 2 AAm/HACC 半互穿网络水凝胶对腐殖酸的吸附等温线拟合参数

Table 2 Isotherm parameters for HA adsorption on the PAAm/HACC semi-IPN hydrogel

等温线	吸附参数	s-IPN 1.5	s-IPN 3
Langmuir	$K_L/L \cdot mg^{-1}$	0.152	0.744
	$q_m/mg \cdot g^{-1}$	189.72	226.14
	R^2	0.9881	0.9857
Freundlich	$K_F/mg \cdot g^{-1}$	72.948	147.21
	N	0.220	0.119
	R^2	0.9408	0.9504
Sips	$q_m/mg \cdot g^{-1}$	176.28	238.08
	α_s	0.0708	0.921
Sips	N	1.381	0.723
	R^2	0.9904	0.9902

表 3 与其他吸附剂对腐殖酸的吸附量的比较

Table 3 Comparison of maximum HA adsorption capacity of various adsorbents

吸附剂	最大吸附量 q_m /mg·g ⁻¹	文献
Chitosan/zeolite composite	74.1	[1]
Surfactant-modified chitosan/zeolite composite	164	
ZnO-30N-zeolite	109 ~ 120	[2]
Zeolite/TiO ₂	5.94	[3]
Surfactant modified zeolite	126.6	[4]
Fe ₃ O ₄ @ mesoporous SiO ₂ core-shell composite microspheres	128.64	[14]
Fe ₃ O ₄ -chitosan hybrid nano-particles	44.84	[15]
Zeolitic Imidazole Framework-8	70.2 ~ 111.7	[16]
Fe ₃ O ₄ nano-particles	32.561	[25]
Magnetic chitosan nanoparticle (MCNP)	32.6	[32]
PAAm/HACC semi-IPN hydrogels	238.08	本研究

2.6 吸附热力学

温度对 s-IPN 3 吸附腐殖酸的影响如图 8 所示。吸附剂对腐殖酸的吸附量随着温度从 288K 升至

308K 而明显增大。吸附过程的热力学参数值如吉布斯自由能变 (ΔG^0)、焓变 (ΔH^0) 及熵变 (ΔS^0) 计算如下^[33]：

$$K_d = \frac{c_s}{c_e} \quad (7)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (9)$$

式中, K_d 为热力学平衡常数, R 为理想气体常数 [$8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$]; c_s 为吸附剂上吸附的腐殖酸浓度; T 为溶液温度(K)。以 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 作图进行线性拟合, 由斜率和截距可得 ΔH^0 和 ΔS^0 的值。不同温度下 s-IPN 3 对腐殖酸的吸附热力学参数见表 4。

吉布斯自由能变 (ΔG^0) 为负值, 说明腐殖酸吸附于吸附剂是自发的。吉布斯自由能变随温度的升高而减小, 说明升温有利于吸附。焓变 (ΔH^0) 为正值, 说明吸附过程是吸热的。物理吸附的自由能变在 $-20 \sim 0 kJ \cdot mol^{-1}$ 之间, 而化学吸附的能在 $-80 \sim -400 kJ \cdot mol^{-1}$ 之间, 因而可以判断吸附剂对腐殖酸的吸附主要为物理吸附^[34]。熵变 (ΔS^0) 为正值说明了吸附过程中固液界面混乱度的无序增长。

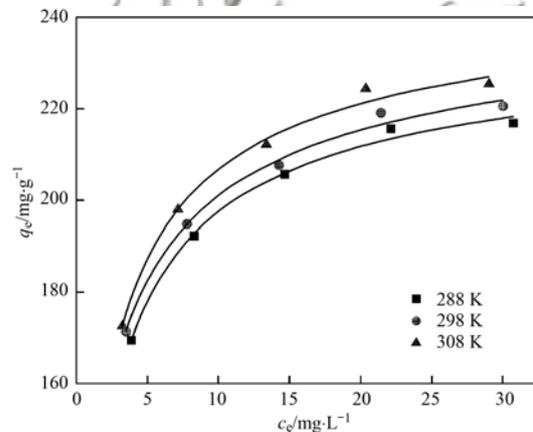


图 8 温度对 s-IPN 3 吸附腐殖酸的影响

Fig. 8 Effects of temperature on HA adsorption by s-IPN 3

表 4 s-IPN 3 吸附腐殖酸的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of HA sorption onto s-IPN 3

温度/K	热力学参数		
	$\Delta H^0/kJ \cdot mol^{-1}$	$\Delta S^0/J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$	$\Delta G^0/kJ \cdot mol^{-1}$
288	1.91	53.28	-13.44
298			-13.95
308			-14.51

3 结论

(1) 在壳聚糖季铵盐溶液中采用原位加热聚合

丙烯酸胺的方法成功合成了半互穿网络水凝胶吸附剂 s-IPN 1.5 和 s-IPN 3, 并用于对腐殖酸的吸附去除研究. 吸附剂材料中壳聚糖季铵盐含量高的 s-IPN 3 吸附效果要优于 s-IPN 1.5.

(2) 溶液 pH 对吸附剂吸附腐殖酸有较大影响, 在 3~10 的范围内, 随着 pH 的升高, 吸附剂对腐殖酸的吸附量陡降.

(3) 离子强度对吸附剂吸附腐殖酸产生有利影响, 低离子强度能极大地促进吸附剂对腐殖酸的吸附, 随着离子强度的增大, 这种促进作用开始减弱.

(4) 吸附剂对腐殖酸的吸附符合准二级动力学方程. s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 对腐殖酸的吸附分别在 60 min 和 80min 达到平衡.

(5) 吸附剂对腐殖酸的吸附量随着平衡浓度的增加而增加, 其吸附曲线可用 Sips 等温线较好地拟合, s-IPN 1.5 和 s-IPN 3 在 298 K, 离子强度 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的最大吸附量分别为 $176.28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $238.08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 且 s-IPN 3 的饱和吸附量随温度的升高而增大.

参考文献:

- [1] Lin J W, Zhan Y H. Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **200**: 202-213.
- [2] Wang L L, Han C, Nadagouda M N, *et al.* An innovative zinc oxide-coated zeolite adsorbent for removal of humic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **313**: 283-290.
- [3] Liu S, Lim M, Amal R. TiO_2 -coated natural zeolite: rapid humic acid adsorption and effective photocatalytic regeneration[J]. Chemical Engineering Science, 2014, **105**: 46-52.
- [4] Li C J, Dong Y, Wu D Y, *et al.* Surfactant modified zeolite as adsorbent for removal of humic acid from water[J]. Applied Clay Science, 2011, **52**(4): 353-357.
- [5] Kim H C, Yu M J. Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **143**(1-2): 486-493.
- [6] Philippe K K, Hans C, Macadam J, *et al.* Photocatalytic oxidation of natural organic matter surrogates and the impact on trihalomethane formation potential[J]. Chemosphere, 2010, **81**(11): 1509-1516.
- [7] Tian C, Liu R P, Liu H J, *et al.* Disinfection by-products formation and precursors transformation during chlorination and chloramination of highly-polluted source water: significance of ammonia[J]. Water Research, 2013, **47**(15): 5901-5910.
- [8] Sudoh R, Islam M S, Sazawa K, *et al.* Removal of dissolved humic acid from water by coagulation method using polyaluminum chloride (PAC) with calcium carbonate as neutralizer and coagulant aid [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, **3**(2): 770-774.
- [9] Xu H, Jiao R Y, Xiao F, *et al.* Enhanced removal for humic acid (HA) and coagulation process using carbon nanotubes (CNTs)/polyaluminum chloride (PACl) composites coagulants [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, **490**: 189-199.
- [10] Teow Y H, Ahmad A L, Lim J K, *et al.* Studies on the surface properties of mixed - matrix membrane and its antifouling properties for humic acid removal [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, **128**(5): 3184-3192.
- [11] Panda S R, Mukherjee M, De S. Preparation, characterization and humic acid removal capacity of chitosan coated iron-oxide-polyacrylonitrile mixed matrix membrane [J]. Journal of Water Process Engineering, 2015, **6**: 93-104.
- [12] Jung H J, Hong J S, Suh J K. A comparison of fenton oxidation and photocatalyst reaction efficiency for humic acid degradation [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, **19**(4): 1325-1330.
- [13] Oskoei V, Dehghani M H, Nazmara S, *et al.* Removal of humic acid from aqueous solution using UV/ZnO nano-photocatalysis and adsorption [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, **213**: 374-380.
- [14] Tang Y L, Liang S, Yu S L, *et al.* Enhanced adsorption of humic acid on amine functionalized magnetic mesoporous composite microspheres [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, **406**: 61-67.
- [15] Zulfikar M A, Afrita S, Wahyuningrum D, *et al.* Preparation of Fe_3O_4 -chitosan hybrid nano-particles used for humic acid adsorption [J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2016, **6**: 64-75.
- [16] Lin K Y A, Chang H A. Efficient adsorptive removal of humic acid from water using zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8) [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2015, **226**(2): 1-17.
- [17] Rashed M N. Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater [A]. In: Rashed M N (Ed.). Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Treatment [M]. Rijeka, Croatia: INTECH Publisher, 2013.
- [18] Zhao S P, Zhou F, Li L Y, *et al.* Removal of anionic dyes from aqueous solutions by adsorption of chitosan-based semi-IPN hydrogel composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2012, **43**(3): 1570-1578.
- [19] Liu C K, Bai R B. Recent advances in chitosan and its derivatives as adsorbents for removal of pollutants from water and wastewater [J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2014, **4**: 62-70.
- [20] Dragan E S, Perju M M, Dinu M V. Preparation and characterization of IPN composite hydrogels based on polyacrylamide and chitosan and their interaction with ionic dyes [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, **88**(1): 270-281.
- [21] Saber-Samandari S, Gazi M. Removal of mercury (II) from aqueous solution using Chitosan-graft-Polyacrylamide Semi-IPN hydrogels [J]. Separation Science and Technology, 2013, **48**(9): 1382-1390.
- [22] Dragan E S, Lazar M M, Dinu M V, *et al.* Macroporous composite IPN hydrogels based on poly (acrylamide) and chitosan with tuned swelling and sorption of cationic dyes [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **204**: 198-209.
- [23] Ngah W S W, Hanafiah M A K M, Yong S S. Adsorption of

- humic acid from aqueous solutions on crosslinked chitosan-epichlorohydrin beads: kinetics and isotherm studies [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2008, **65**(1): 18-24.
- [24] Wang S G, Sun X F, Liu X W, *et al.* Chitosan hydrogel beads for fulvic acid adsorption: behaviors and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **142**(3): 239-247.
- [25] Dong C L, Chen W, Liu C, *et al.* Synthesis of magnetic chitosan nanoparticle and its adsorption property for humic acid from aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, **446**: 179-189.
- [26] Gerente C, Lee V K C, Le Cloirec P, *et al.* Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2007, **37**(1): 41-127.
- [27] Ho Y S. Review of second-order models for adsorption systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **136**(3): 681-689.
- [28] Moussavi G, Khosravi R. Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **183**(1-3): 724-730.
- [29] Langmuir I. The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1918, **40**(9): 1361-1403.
- [30] Freundlich H M F. Über die adsorption in losungen [J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1906, **57**: 385-470.
- [31] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**(1): 2-10.
- [32] Dong C L, Chen W, Liu C. Preparation of novel magnetic chitosan nanoparticle and its application for removal of humic acid from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2014, **292**: 1067-1076.
- [33] Ngwabebhoh F A, Gazi M, Oladipo A A. Adsorptive removal of multi-azo dye from aqueous phase using a semi-IPN superabsorbent chitosan-starch hydrogel [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, **112**: 274-288.
- [34] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(9): 3716-3721.
- Guo W J, Liang X F, Lin D S, *et al.* Adsorption of Cd²⁺ on biochar from aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(9): 3716-3721.



CONTENTS

Characterization and Variation of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in the Yangtze River Delta Region, China	KANG Hui, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(961)
Important Effect of Secondary Inorganic Salt Extinction on Visibility Impairment in the Northern Suburb of Nanjing	YU Chao, YU Xing-na, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i>	(972)
Day-Night Differences and Source Apportionment of Inorganic Components of PM _{2.5} During Summer-Winter in Changzhou City	LIU Jia-shu, GU Yuan, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i>	(980)
Characteristics of Elements in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Road Dust Fall During Spring in Tianjin	WANG Shi-bao, JI Ya-qin, LI Shu-li, <i>et al.</i>	(990)
Particle Size Distribution and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particles from Beijing and Xixiang During Summer	ZHANG Xin, ZHAO Xiao-man, MENG Xue-jie, <i>et al.</i>	(997)
Ecological and Health Risks of Trace Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} Collected in Wuxiang Town, Shanxi Province	GUO Zhao-xia, GENG Hong, ZHANG Jin-hong, <i>et al.</i>	(1004)
Characteristics of Particulate and Inorganic Elements of Motor Vehicles Based on a Tunnel Environment	LI Feng-hua, ZHANG Yan-jie, ZHANG Jing, <i>et al.</i>	(1014)
A 2013-based Atmospheric Ammonia Emission Inventory and Its Characteristic of Spatial Distribution in Henan Province	WANG Chen, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i>	(1023)
Emission Characteristics of Wind Erosion Dust from Topsoil of Urban Roadside-Tree Pool	LI Bei-bei, QIN Jian-ping, QI Li-rong, <i>et al.</i>	(1031)
Particulate Component Emission Characteristic from a Diesel Bus with DOC and CDPF	LOU Di-ming, GENG Xiao-yu, SONG Bo, <i>et al.</i>	(1040)
Water Quality in the Henan Intake Area of the South-to-North Water Diversion Project	HUANG Piao-yi, XU Bin, GUO Dong-liang	(1046)
Spatio-Temporal Patterns and Environmental Risk of Endocrine Disrupting Chemicals in the Liuxi River	FAN Jing-jing, WANG Sai, TANG Jin-peng, <i>et al.</i>	(1053)
Fate and Origin of Major Ions in River Water in the Lhasa River Basin, Tibet	ZHANG Qing-hua, SUN Ping-an, HE Shi-yi, <i>et al.</i>	(1065)
Identification of Nitrate Sources and the Fate of Nitrate in Downstream Areas: A Case Study in the Taizi River Basin	LI Yan-li, YANG Zi-rui, YIN Xi-jie, <i>et al.</i>	(1076)
Sources, Distribution of Main Controlling Factors, and Potential Ecological Risk Assessment for Heavy Metals in the Surface Sediment of Hainan Island North Bay, South China	ZENG Wei-te, YANG Yong-peng, ZHANG Dong-qiang, <i>et al.</i>	(1085)
Characteristics of Heavy Metals Pollution of Farmland and the Leaching Effect of Rainfall in Tianjin	XU Meng-meng, LIU Ai-feng, SHI Rong-guang, <i>et al.</i>	(1095)
Seasonal Difference in Water Quality Between Lake and Inflow/Outflow Rivers of Lake Taihu, China	ZHA Hui-ming, ZHU Meng-yuan, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i>	(1102)
Characteristics of Nitrogen Release at the Sediment-Water Interface in the Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir During the Sensitive Period in Spring	LI Xin, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i>	(1113)
Spatial Distributions of Transferable Nitrogen Forms and Influencing Factors in Sediments from Inflow Rivers in Different Lake Basins	ZHOU Rui, YUAN Xu-yin, Marip Ja Bawk, <i>et al.</i>	(1122)
Effects of Hydrological and Meteorological Conditions on Diatom Proliferation in Reservoirs	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i>	(1129)
Vertical Distribution of Fungal Community Composition and Water Quality During the Deep Reservoir Thermal Stratification	SHANG Pan-lu, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(1141)
Community Structure and Influencing Factors of Bacterioplankton in Spring in Zhushan Bay, Lake Taihu	XUE Yin-gang, LIU Fei, SUN Meng, <i>et al.</i>	(1151)
Characteristics of Sediment Oxygen Demand in a Drinking Water Reservoir	SU Lu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>	(1159)
Effects of Wastewater Nitrogen Concentrations and NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Ability and the Nitrogen Component of <i>Myriophyllum aquaticum</i> (Vell.) Verde	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i>	(1167)
Effect of Nutrient Loadings on the Regulation of Water Nitrogen and Phosphorus by <i>Vallisneria spiralis</i> and Its Photosynthetic Fluorescence Characteristics	ZHOU Yi-wen, XU Xiao-guang, HAN Rui-ming, <i>et al.</i>	(1180)
Removal of Organic Matter from Water by Chemical Preoxidation Coupled with Biogenic Manganese Oxidation	JIAN Zhi-yu, CHANG Yang-yang, WANG Li-xin, <i>et al.</i>	(1188)
Treating Simulated Dye Wastewater by an <i>In Situ</i> Copper Ferrite Process	HAN Zhi-yong, HAN Kun, HAO Hao-tian, <i>et al.</i>	(1195)
Experiment to Enhance Catalytic Activity of α -FeOOH in Heterogeneous UV-Fenton System by Addition of Oxalate	MIAO Xiao-zeng, DAI Hui-wang, CHEN Jian-xin, <i>et al.</i>	(1202)
Fabrication of a Biomass-Based Hydrous Zirconium Oxide Nanocomposite for Advanced Phosphate Removal	QIU Hui, QIN Zhi-feng, LIU Feng-ling, <i>et al.</i>	(1212)
Characteristic of Nitrate Adsorption in Aqueous Solution by Iron and Manganese Oxide/Biochar Composites	ZHENG Xiao-qing, WEI An-lei, ZHANG Yi-xuan, <i>et al.</i>	(1220)
Preparation of PAAm/HACC Semi-Interpenetrate Network Hydrogel and Its Adsorption Properties for Humic Acid from Aqueous Solution	LIU Ze-jun, ZHOU Shao-qi, MA Fu-zhen	(1233)
Groundwater Arsenic and Silicate Adsorption on TiO ₂ and the Regeneration of TiO ₂	MA Wen-jing, YAN Li, ZHANG Jian-feng	(1241)
Removal Efficiency and Mechanism of Removal by Humic Acid of the Integrated Flocc-ultrafiltration Process	LI Wen-jiang, YU Li-fang, MIAO Rui, <i>et al.</i>	(1248)
Emission Inventory of Greenhouse Gas from Urban Wastewater Treatment Plants and Its Temporal and Spatial Distribution in China	YAN Xu, QIU De-zhi, GUO Dong-li, <i>et al.</i>	(1256)
Start-up and Operation of Biofilter Coupled Nitrification and CANON for the Removal of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i>	(1264)
Analysis of CANON Process Start-up with Fiber Carrier	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i>	(1272)
Characteristics of Biofilm During the Transition Process of Complete Nitrification and Partial Nitrification	ZHAO Qing, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i>	(1278)
Effect of Intermediate-Setting Aeration on the CANON Granular Sludge Process in the AUSB Reactor	CHENG Shuo, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(1286)
Effect of Organic Carbon Source on Start-up and Operation of the CANON Granular Sludge Process	LI Dong, WANG Yan-ju, LU Yu-feng, <i>et al.</i>	(1294)
Start-Up and Regional Characteristics of a Pilot-scale Integrated PN-ANAMMOX Reactor	ZHOU Zheng, WANG Fan, LIN Xing, <i>et al.</i>	(1301)
Effect of NO _x ⁻ -N Recycling Ratio on Denitrifying Phosphorus Removal Efficiency in the ABR-MBR Combined Process	LÜ Liang, YOU Wen, ZHANG Min, <i>et al.</i>	(1309)
Effects of Magnetic Fe ₃ O ₄ Nanoparticles on the Characteristics of Anaerobic Granular Sludge and Its Interior Microbial Community	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, LU Yu-xiang, <i>et al.</i>	(1316)
Characterization Composition of Soluble Microbial Products in an Aerobic Granular Sludge System	YANG Dan, LIU Dong-fang, DU Li-qiong, <i>et al.</i>	(1325)
Influence of Ciprofloxacin on the Microbial Community and Antibiotics Resistance Genes in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, LIANG Yu-ting, <i>et al.</i>	(1333)
Analysis of Low C/N Wastewater Treatment and Structure by the CEM-UF Combined Membrane-Nitrification/Denitrification System	XING Jin-liang, ZHANG Yan, CHEN Chang-ming, <i>et al.</i>	(1342)
Effects of Phosphorus on the Activity and Bacterial Community in Mixotrophic Denitrification Sludge	WANG Pei-qi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing, <i>et al.</i>	(1350)
Acclimatization and Community Structure Analysis of the Microbial Consortium in Nitrate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XUE Song, ZHANG Meng-zhu, LI Lin, <i>et al.</i>	(1357)
Diffusion of Microorganism and Main Pathogenic Bacteria During Municipal Treated Wastewater Discharged into Sea	XU Ai-ling, NIU Cheng-jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i>	(1365)
Oxytetracycline Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells and the Analysis of Microbial Communities	YAN Wei-fu, XIAO Yong, WANG Shu-hua, <i>et al.</i>	(1379)
Spatial and Temporal Variability of Soil C-to-N Ratio of Yugan County and Its Influencing Factors in the Past 30 Years	JIANG Ye-feng, ZHONG Shan, LI Jie, <i>et al.</i>	(1386)
Spatial Heterogeneity of Soil Carbon and its Fractions in the Wolfberry Field of Zhongning County	WANG You-qi, ZHAO Yun-peng, BAI Yi-ru, <i>et al.</i>	(1396)
Response of Soil Enzyme Activities and Their Relationships with Physicochemical Properties to Different Aged Coastal Reclamation Areas, Eastern China	XIE Xue-feng, PU Li-jie, WANG Qi-qi, <i>et al.</i>	(1404)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Central and Eastern Areas of the Qinghai-Tibetan Plateau	ZHOU Wen-wen, LI Jun, HU Jian, <i>et al.</i>	(1413)
Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Area Based on UNMIX Model	LU Xin, HU Wen-you, HUANG Biao, <i>et al.</i>	(1421)
Stabilization Effects of Fe-Mn Binary Oxide on Arsenic and Heavy Metal Co-contaminated Soils Under Different pH Conditions	FEI Yang, YAN Xiu-lan, LI Yong-hua	(1430)
Concentration and Distribution of Novel Brominated Flame Retardants in Human Serum from Three Chinese Cities	WANG Qing-hua, YUAN Hao-dong, JIN Jun, <i>et al.</i>	(1438)