

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第12期

Vol.39 No.12

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(卷终)

中国燃煤电厂大气污染物排放的健康影响特征	秦雨, 张强, 李鑫, 赵红艳, 同丹, 郑逸璇, 耿冠楠, 贺克斌 (5289)
基于 LUR 模型的中国 PM _{2.5} 时空变化分析	刘炳杰, 彭晓敏, 李继红 (5296)
长三角淳安地区二次颗粒物污染形成机制	黄丹丹, 周敏, 余传冠, 朱书慧, 王裕成, 乔利平, 楼晟荣, 陶士康, 杨强, 李莉 (5308)
春季沙尘过程北京市不同粒径大气气溶胶污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 陈曦, 刘水桥, 刘雨思, 徐静, 王莉莉, 陶明辉, 王格慧 (5315)
成都双流夏秋季环境空气中 VOCs 污染特征	邓媛元, 李晶, 李亚琦, 吴蓉蓉, 谢绍东 (5323)
佛山市典型铝型材行业表面涂装 VOCs 排放组成	李霞, 苏伟健, 黎碧霞, 龙森, 黎丽莉, 张洲, 于跃刚, 王云鹏, 王新明 (5334)
四川省人为源大气污染物排放清单及特征	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 杨欣悦, 周小玲 (5344)
炼焦工序颗粒物排放特征	王彦辉, 赵亮, 孙文强, 叶竹, 蔡九菊 (5359)
小流域大气氮干湿沉降特征	王焕晓, 庞树江, 王晓燕, 樊彦波 (5365)
流域氮素主要输出途径及变化特征	李文超, 雷秋良, 翟丽梅, 刘宏斌, 胡万里, 刘申, 任天志 (5375)
生物炭配施缓控释肥对稻田田面水氮素动态变化及径流流失的影响	斯林林, 周静杰, 吴良欢, 胡兆平 (5383)
长江上游农业源溪流雨季中 N ₂ O 间接排放特征	田琳琳, 王正, 朱波 (5391)
不同氮污染特征河流 N ₂ O 浓度、释放通量与排放系数	王森, 李亚峰, 雷坤, 杨丽标 (5400)
多种同位素手段的硝酸盐污染源解析: 以会仙湿地为例	彭聪, 潘晓东, 焦友军, 任坤, 曾洁 (5410)
典型岩溶槽谷区土壤水 δD 和 δ ¹⁸ O 时空分布特征: 以重庆市中梁山岩溶槽谷为例	吴韦, 蒋勇军, 贾亚男, 彭学义, 段世辉, 刘九缠, 王正雄 (5418)
沁河冲洪积扇地下水水化学特征及成因分析	刘江涛, 蔡五田, 曹月婷, 蔡月梅, 边超, 吕永高, 陈远铭 (5428)
2017 年最大降水对再生水受水河道径流组成的影响	廖安然, 宋献方, 张应华, 杨丽虎, 卜红梅, 马英, 韩冬梅, 秦文婧, 杨胜天 (5440)
周村水库主库区水体热分层形成过程中沉积物间隙水 DOM 的光谱演变特征	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 李再兴, 罗晓 (5451)
三峡库区沉积物中镍污染特征评价	张伟杰, 殷淑华, 徐东昱, 高丽, 高博 (5464)
四面山大洪湖底泥/水界面汞的迁移转化规律	郭攀, 孙涛, 杨光, 马明 (5473)
大兴安岭南麓湿地类型对土壤中甲基汞分布的影响	周心劝, 刘玉荣, 李晶, 周志峰 (5480)
模拟三峡库区消落带土壤有机磷酸酯类水释放特征	杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (5487)
典型旅游城市河流水体及污水厂出水中全氟烷基类化合物的空间分布及其前体物的转化	王世亮, 孙建树, 杨月伟, 张敏 (5494)
4 种不同工况生物滤池净化效能与微生物特性分析	江肖良, 李孟, 张少辉, 张世羊 (5503)
微量元素锰对威氏海链藻生长及叶绿素荧光的影响	王木兰, 姜玥璐 (5514)
广东省水库拟柱胞藻 (<i>Cylindropermopsis raciborskii</i>) 的分布特征及影响因素分析	雷敏婷, 彭亮, 韩博平, 雷腊梅 (5523)
磁性壳聚糖接枝聚丙烯酰胺去除水体中腐殖酸	尤雯, 刘海成, 曹家玮, 沈耀良, 陈卫 (5532)
臭氧-生物活性炭对微污染原水中典型持久性有机物的去除效果	兰亚琼, 刘锐, 马正杰, 陈吕军 (5541)
水解酸化/AO 组合工艺处理印染废水色度去除与脱氮性能	顾梦琪, 尹启东, 刘爱科, 吴光学 (5550)
“异养-硫自养”组合工艺去除高浓度高氯酸盐特性	刘颖男, 陶华强, 宋圆圆, 张春青, 逯彩彩, 韩懿, 李海波, 郭建博 (5558)
静压快速启动亚硝酸盐依赖型甲烷厌氧氧化反应	王一因, 胡振, 茹东云, 姜丽萍, 刘华清 (5565)
多级 AO 耦合流离生化工艺流量分配比优化及脱氮机制	王帆, 李军, 边德军, 聂泽兵, 张莉, 孙艺齐 (5572)
主流条件下两级式 PN-ANAMMOX 工艺的高效能脱氮过程	刘文如, 杨殿海, 沈耀良, 王建芳, 吴鹏, 钱飞跃, 陈重军 (5580)
不同基质浓度对 ANAMMOX 菌短期储存的影响	高雪健, 张杰, 李冬, 曹正美, 郭跃洲, 李帅 (5587)
主流厌氧氨氧化工艺的优化及其微生物的群落变迁	付昆明, 李慧, 姜姗, 仇付国, 曹秀芹 (5596)
厌氧氨氧化污泥恢复过程中的颗粒特性	陈方敏, 顾澄伟, 胡羽婷, 黄勇, 李祥, 陆明羽, 方文辉, 金润 (5605)
低温反硝化菌——施氏假单胞菌 N3 的筛选及脱氮性能	路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (5612)
复垦工业场地土壤和周边河道沉积物重金属污染及潜在生态风险	吴健, 王敏, 张辉鹏, 黄宇驰, 徐志豪, 李青青, 陈昊, 黄沈发 (5620)
不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险	李春芳, 曹见飞, 吕建树, 姚磊, 吴泉源 (5628)
某大型神渣场土壤 As 污染特征及生态风险评价	刘庚, 石瑛, 田海金, 李豪, 张蕾, 牛俊杰, 郭观林, 张朝 (5639)
亚热带典型岩溶水库细菌丰度和细菌生产力及其与环境因子的关系	辛胜林, 梁月明, 彭文杰, 宋昂, 靳振江, 朱美娜, 李强 (5647)
岩溶区典型灌丛植物根系丛枝菌根真菌群落结构解析	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧 (5657)
模拟氮沉降对干旱半干旱温带草原土壤细菌群落结构的影响	李宗明, 沈菊培, 张丽梅, 刘国平, 白文明, 贺纪正 (5665)
添加磷素对低磷稻田根际土壤固碳自养微生物数量的影响	柏菁, 李奕霏, 刘守龙, 祝贞科, 李科林, 彭佩钦, 吴小红, 葛体达, 吴金水 (5672)
长期不同施肥对稻田土壤有机碳矿化及激发效应的影响	马欣, 魏亮, 唐美玲, 徐福利, 祝贞科, 葛体达, 吴金水 (5680)
黄土丘陵区撂荒恢复过程中植物群落组成与土壤养分及酶活性变化的关系	乔文静, 戴银月, 张伟, 付淑月, 杨改河, 韩新辉, 陈正兴, 高德新, 冯永忠 (5687)
生活垃圾不同填埋阶段的富里酸对五氯苯酚的降解	刘思佳, 何小松, 张慧, 祖国峰, 席北斗, 李丹, 党秋玲 (5699)
CO ₂ 倍增条件下不同生育期水稻碳氮磷含量及其计量比特征	唐美玲, 肖谋良, 袁红朝, 王光军, 刘守龙, 祝贞科, 葛体达, 吴金水 (5708)
基于层次分析法的医疗废物处置技术评价	许晓芳, 谭全银, 刘丽丽, 李金惠 (5717)
中国农田畜禽粪尿氮负荷量及其还田潜力	刘晓永, 王秀斌, 李书田 (5723)
《环境科学》第 39 卷(2018 年) 总目录	(5740)
《环境科学》征订启事 (5343) 《环境科学》征稿简则 (5439) 信息 (5595, 5619, 5638)	

磁性壳聚糖接枝聚丙烯酰胺去除水体中腐殖酸

尤雯¹, 刘海成^{1,2*}, 曹家伟¹, 沈耀良¹, 陈卫²

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098)

摘要: 针对水源水中天然有机物腐殖酸的高效去除, 采用原位共沉淀法研发出一种磁改性壳聚糖接枝聚丙烯酰胺 (MC-g-PAM) 的吸附剂, 运用傅氏转换红外光谱分析仪 (FTIR)、扫描电子显微镜 (SEM)、振动样品磁强计 (VSM)、比表面积测试仪 (BET) 等对其进行表征分析, 并借助批处理试验, 探讨了 MC-g-PAM 对水样中腐殖酸的去除效能及机制。结果表明, 所制备的 MC-g-PAM 比表面积和比饱和磁化强度值分别为 $27.065 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $9.63 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。MC-g-PAM 对腐殖酸的吸附过程是吸热过程, Langmuir 等温线模型和准二级动力学方程对吸附过程的拟合度较高。25℃ 时, MC-g-PAM 对腐殖酸的理论饱和吸附量达到 $120.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 磁性吸附剂; 制备; 水源水; 腐殖酸 (HA); 吸附性能; 磁改性壳聚糖接枝聚丙烯酰胺

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)12-5532-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201803074

Removal of Humic Acid from Water by Magnetic Chitosan-Grafted Polyacrylamide

YOU Wen¹, LIU Hai-cheng^{1,2*}, CAO Jia-wei¹, SHEN Yao-liang¹, CHEN Wei²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Ministry of Education, Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: For high-efficiency removal of humic acid (HA), a natural organic matter in the water source, an adsorbent named magnetically modified chitosan-grafted polyacrylamide (MC-g-PAM) was developed by using an *in situ* coprecipitation method. Analytical instruments, such as a Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscope (SEM), vibrating sample magnetometer (VSM), and specific surface area tester (BET), were used to characterize and analyze this material. With the aid of batch tests, the removal efficiency and mechanism of humic acid in water samples were investigated. The results show that the specific surface area and specific saturation magnetization values of the prepared MC-g-PAM are $27.065 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $9.63 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The adsorption of humic acid by MC-g-PAM is an endothermic process and the Langmuir isotherm model and the pseudo-second-order kinetic equation fit the adsorption process well. At 25℃, the equilibrium adsorption capacity of MC-g-PAM to humic acid reaches $120.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: magnetic adsorbent; preparation; source water; humic acid (HA); adsorption performance; MC-g-PAM

随着现代工业的快速发展, 水源水有机污染问题日益严峻。水源中以腐殖酸 (humic acid, HA) 为代表的天然有机物 (NOM) 是饮用水水质安全保障的潜在威胁, 也对饮用水净化工艺提出了严峻考验。HA 是地表水和地下水的主要成色物质, 约占 NOM 的 50% ~ 90%, 占水中溶解性有机物的 40% ~ 60%^[1,2]。目前, 去除 HA 的主要方法有膜过滤法、高级氧化法、生物法等, 但膜材料易于受到有机污染, 高级氧化法设备复杂、运行成本高, 水体中部分类别的 HA 会对生物产生抑制作用。此外, 目前使用的多数水处理药剂在饮用水处理环节存在二次风险问题, 比如, 在消毒环节, 消毒剂的使用可使水体中的 HA 转化为具有“三致”性能的消毒副产物 (DBPs)^[3,4]。因此, 研发高效、低成本、低

毒或无毒的新型材料成为水处理领域的热点。

壳聚糖 (chitosan, CS) 又称脱乙酰甲壳素, 是由自然界广泛存在的几丁质 (chitin) 经过脱乙酰作用得到的产物, 是一种无毒、可回收的天然高分子材料^[5,6]。壳聚糖分子链上含有氨基、羧基等活性基团, 进行化学修饰后可赋予其多种功能, 比如氨基在酸性溶液中的质子化反应使其成为阳离子电解质, 显示出良好的絮凝性能^[7]。此外, 壳聚糖还可以与腐殖质类物质产生络合作用^[8-10], 实现对水溶

收稿日期: 2018-03-13; 修订日期: 2018-06-11

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (51438006); 中央高校基本科研业务费专项 (2017B20514); 江苏省研究生创新计划项目 (SJCX17_0675)

作者简介: 尤雯 (1994 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: yw19940122@163.com

* 通信作者, E-mail: hhu306@sohu.com

性有机污染物的脱除。但壳聚糖在实际应用中有相对分子质量小, 仅溶解于酸性溶液, 架桥能力弱等缺点^[11], 针对这些缺点, 人们可以采用改性的方式进行改善, 扩展其应用范围, 如接枝改性。将壳聚糖接枝聚丙烯酰胺进行改性, 可以增大其分子量和架桥能力, 还可以改善其絮凝性能。接枝改性后的壳聚糖, 虽能有效的与污染物结合, 但其与水体的分离效果有待提高。磁分离技术是能够加速分离的有效方法, 与壳聚糖结合后可在外加磁场的作用下增强其在水处理中对污染物的吸附、絮凝性能。

本文采用一步原位共沉淀法制备磁性壳聚糖接枝聚丙烯酰胺(MC-g-PAM), 以硝酸铈铵为引发剂, 将溶于醋酸溶液的壳聚糖与溶于水溶液的聚丙烯酰胺进行接枝反应后, 再与 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 进行反应, 碱性条件下生成沉淀物 MC-g-PAM, 实现了与磁技术的结合。通过反应条件的优化, 制备出分散性良好, 性能稳定的材料。对合成材料的结构、组成和化学性质进行表征, 对吸附过程中的最适 pH、温度、初始浓度、搅拌强度等理化性质进行了探讨, 以期有效去除水源水中的有机污染物探求一个新的途径。

1 材料与方法

1.1 主要试验仪器与试剂

主要试验材料: 壳聚糖(购于国药集团化学试剂有限公司, 生物试剂); 硝酸铈铵、聚丙烯酰胺(购于国药集团化学试剂有限公司, 化学纯); 腐殖酸(购于上海麦克林生化科技有限公司, 化学纯); 氯化铁、硫酸亚铁(购于天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯); 氢氧化钠(购于无锡市品科化工有限公司, 分析纯); 盐酸(购于太仓市周氏化学品有限公司, 分析纯); 配置溶液所用的溶剂水均为超纯水。

主要试验仪器: 比表面积快速测定仪(Micromeritics ASAP 2020, 上海)、X 射线粉末衍射仪(XPert Powder, 荷兰)、扫描电镜(S-3400N, 日本)、振动样品磁强计(Lakeshore 7404, 美国)、紫外可见分光光度计(TU-1900, 中国)、pH 计(Sartorius PB-10, 德国)、数显恒温水浴锅(HH-2, 常州)等。

1.2 MC-g-PAM 的制备

称取一定量的壳聚糖置于 100 mL 体积分数为 1% 的醋酸溶液中, 使其充分溶解。45℃ 水浴中恒温, 加入一定量的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸铈铵作为引

发剂, 搅拌 30 min 后加入一定量的聚丙烯酰胺进行接枝共聚。反应 180 min 后按 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比为 1:1 加入一定量的氯化铁和硫酸亚铁, 搅拌条件下用 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH, 调节溶液 pH 至 9~10, 反应 60 min 后滴加 3 mL 环氧氯丙烷, 在 60℃ 下晶化 120 min 后停止反应。将上述材料转移至烧杯中, 用超纯水和无水酒精反复洗涤至中性, 将沉淀物置于 100℃ 鼓风干燥箱中烘干, 室温下冷却、研磨并过 200 目标准筛, 储存备用。

1.3 MC-g-PAM 的表征

通过傅氏转换红外光谱分析仪(FTIR)对材料结构进行表征; 通过扫描电子显微镜(SEM)观察材料的微观形貌; 借助振动样品磁强计(VSM)测试材料的磁滞回线, 分析计算其磁学参数; 借助比表面积测试仪(BET)分析材料的比表面积及孔径分布情况。

1.4 等电点的测定

配制一定量的浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液, 取 50 mL 置于一系列锥形瓶中, 使用浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH, 调节溶液 pH 为 2~11, 分别加入 0.2 g MC-g-PAM, 在 25℃ 下以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 600 min, 取出后立即测定其 pH 值。以 ΔpH 对初始 pH (pH_0) 作图, 两者的交点即为吸附剂的等电点。

1.5 腐殖酸标准曲线的绘制

因天然水中的有机物多以大分子腐殖质及分子中含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}=\text{O}$ 双键的芳香族化合物为主, 此类物质对波长 254 nm 的紫外光具有较高的灵敏度。因此采用紫外可见分光光度计测定水样在波长 254 nm 处的紫外吸光度值(UV_{254})作为衡量水样中腐殖酸含量的指标。准确配置 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的腐殖酸溶液, 稀释成一系列浓度的标准溶液, 以超纯水为参比测定其在 254 nm 处的吸光度。测得的数值以浓度为横坐标, 吸光值为纵坐标绘制标准曲线。

1.6 吸附性能测定

将 50 mg 腐殖酸溶于 1 L 超纯水于广口烧瓶中, 用于制备不同初始浓度的 HA 模拟水样。称取一定质量的 MC-g-PAM 固体颗粒, 分别置于装有 100 mL 模拟水样的锥形瓶中, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 NaOH 调节溶液 pH, 然后将锥形瓶置于预先设置好温度、振荡强度和接触反应时间的摇床中进行吸附试验。将吸附完成后的混合液在外加磁场下进行固液分离, 取上清液, 测定其在波长 254 nm 处的

紫外吸光度值,并依此衡量水样中 HA 浓度,按照式(1)计算 HA 的去除率 η_{HA} ,按式(2)计算 MC-g-PAM 对 HA 的吸附量 Q_e .

$$\eta_{\text{HA}} = (c_0 - c_e)/c_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$Q_e = (c_0 - c_e) \cdot V/m \quad (2)$$

式中, c_0 为 HA 初始质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; c_e 为吸附平衡时的 HA 质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为水样体积, L; m 为吸附剂质量, mg; Q_e 为平衡时 HA 的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

1.7 解吸附再生试验

按 1.6 节中吸附试验步骤进行吸附试验(反应温度为 25°C , pH 为 7, MC-g-PAM 投加量为 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, HA 初始浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 振荡强度为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应时间为 240 min), 通过外加磁场进行固液分离, 测定上清液浓度, 计算其去除率. 将吸附平衡后的 MC-g-PAM 与浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 混合进行解吸试验, 固液比为 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 120 min. 解吸完全后, 通过外加磁场进行固液分离, 测定上清液浓度, 按式(3)计算 MC-g-PAM 的解吸容量 Q'_e , 按式(4)计算 MC-g-PAM 的脱附率 R , 然后用去离子水将 MC-g-PAM 洗至中性后进行下一个循环的吸附-解吸附再生试验.

$$Q'_e = c'_e \cdot V/m \quad (3)$$

$$R = Q'_e \times 100\% \quad (4)$$

式中, Q'_e 为解吸容量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; c'_e 解吸平衡时 HA 溶液的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; R 为吸附剂的脱附率.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 傅里叶红外光谱

图 1 为 CS、CS-g-PAM 和 MC-g-PAM 的 FTIR 图谱. MC-g-PAM 在约 3442 cm^{-1} 处的峰归属于—OH

和—NH₂ 基团, C—O—C 官能团位于 1120 cm^{-1} 和 1071 cm^{-1} 处, 其峰值归属于 CS 的糖类结构. 在 587 cm^{-1} 处的吸收峰对应为 Fe—O 键的特征峰^[12], 这表明壳聚糖已被交联且 Fe₃O₄ 被包覆在内. 在 1640 、 1540 和 1380 cm^{-1} 处的峰指向酰胺—I、酰胺—II 和酰胺—III 带^[13], 这表明接枝共聚反应后, 壳聚糖分子链上引入了酰胺基团, PAM 已成功地接枝到壳聚糖上.

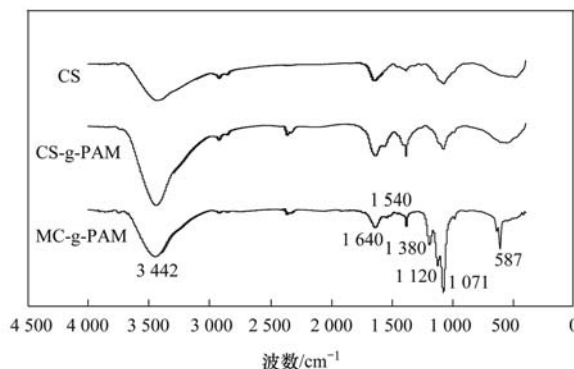


图 1 CS、CS-g-PAM 和 MC-g-PAM 的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of CS, CS-g-PAM, and MC-g-PAM

2.1.2 SEM 分析

MC-g-PAM 吸附 HA 前和吸附 HA 后的扫描电镜图如图 2 所示. 从图 2(a) 中可以看出吸附 HA 前的 MC-g-PAM 表面由横截面直径为 $50 \sim 70 \text{ nm}$ 的针状聚丙烯酰胺^[14] 和粒径为 $120 \sim 300 \text{ nm}$ 的磁性壳聚糖微粒共同包覆, 表面孔隙较多, BET 测试结果显示 MC-g-PAM 比表面积为 $27.065 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 此外, 复合材料粒子间存在团聚现象, 这可能是由于磁分离过程中, 外加磁场对部分粒子产生了一定的磁化现象造成的. MC-g-PAM 吸附 HA 后[图 2(b)], 材料的表面孔隙率降低, 且聚丙烯酰胺的针状外形不再明显. 显然, HA 分子在 MC-g-PAM 表面上的吸附是造成以上现象的直接原因.

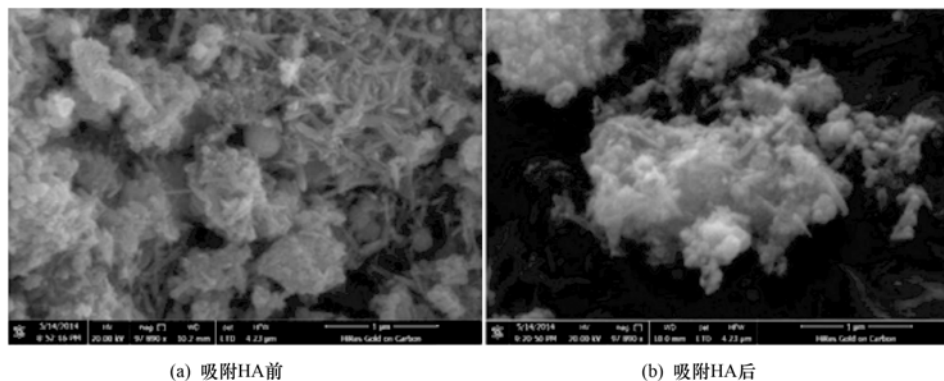


图 2 MC-g-PAM 吸附腐殖酸前后的 SEM 照片

Fig. 2 SEM picture of MC-g-PAM before and after the adsorption of humic acid

2.1.3 磁性能分析

图3为 Fe_3O_4 、CS-g-PAM和MC-g-PAM的磁滞回线,其比饱和磁化强度 M_s 分别为76.17、48.01和9.63 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$,呈不断下降的趋势.这是因为 Fe_3O_4 的磁性很高,但包覆壳聚糖后的磁性壳聚糖磁性减弱,接枝聚丙烯酰胺后磁性进一步减弱.但MC-g-PAM对外加磁场仍有较高的响应能力,可以通过磁分离技术对其进行分离回收.

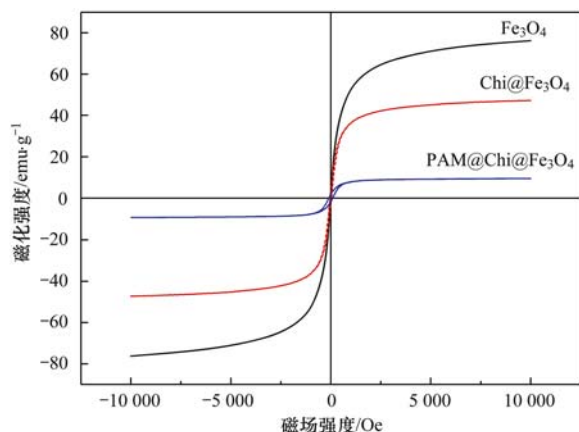


图3 MC-g-PAM的磁滞回线

Fig. 3 MC-g-PAM hysteresis loop

2.2 试验条件对吸附效果的影响

2.2.1 吸附剂投加量

图4为不同MC-g-PAM投加量条件下,对HA去除效果影响的示意. MC-g-PAM投加量的范围为0.2~0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,固定HA初始浓度为5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液的pH值为7,在振荡强度为200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、反应温度为25℃的摇床中振荡2 h. 随着MC-g-PAM投加量的增加,HA的去除率呈现不断上升的趋势,而MC-g-PAM对HA的平衡吸附量呈下降趋势. 分析认为,这是由于随着MC-g-PAM投加量越大,MC-g-PAM可提供的吸附位点越多,更容易与HA结合而使去除率提高,但投加量增大到一定程度后,其过量的吸附位点不能被充分占据,使得单位MC-g-PAM中HA的吸附量降低,从而导致其平衡吸附量逐渐减少^[15].

2.2.2 溶液pH

溶液pH值对MC-g-PAM吸附HA的影响见图5. MC-g-PAM投加量为0.3 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,HA初始浓度范围为5~30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,调节溶液的pH值为5~10,在振荡强度为200 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、反应温度为25℃的摇床中振荡2 h. 由图5可见,HA的去除率随着溶液pH值的升高呈现先升高后降低的趋势,在pH值为7左右时,HA的去除率最大,为92.82%. 陈卫

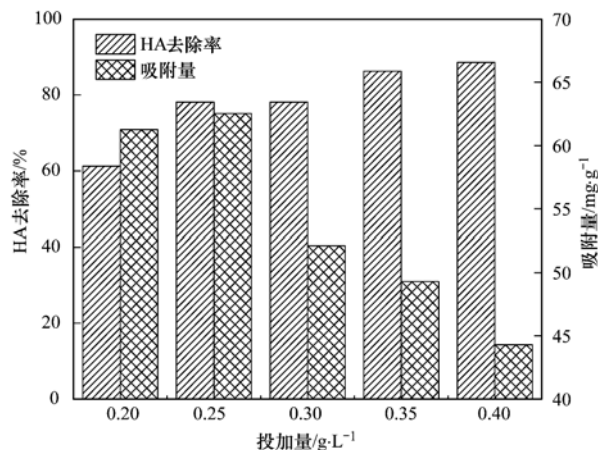


图4 MC-g-PAM投加量对吸附效能的影响

Fig. 4 Effect of the MC-g-PAM dose on the adsorption capacity

等^[16]的研究表明,HA的零电位点(PEI)在pH值为1.8,因此在该试验条件下HA具有较强的负电性.溶液的pH值直接影响MC-g-PAM表面的荷电状态以及HA分子在溶液中的存在形式,试验测得MC-g-PAM的 $\text{p}K_a = 6.2$,因此,当 $\text{pH} < 6.2$ 时,MC-g-PAM颗粒表面由于氨基被质子化因此带有正电荷,与带有负电荷的HA解离的羧基或酚羧基相互作用形成新的复合物,因此增加了两者之间的静电作用力,导致吸附量上升.当 $\text{pH} > 6.2$ 时,MC-g-PAM颗粒表面由于氨基的去质子化作用而带有负电荷,而且HA分子在 $\text{pH} > 1.8$ 时带有较强的负电性,且随着pH的升高,负电性逐渐增强,因而会与带负电荷的HA之间形成较强的斥力.而通过试验可知当pH为7的时候对腐殖酸的去除率最高,由此可以认为,MC-g-PAM对HA的吸附作用机制不完全是静电引力,还有其他作用力的存在.在酸性和中性条件下,MC-g-PAM颗粒易于和带有负电荷

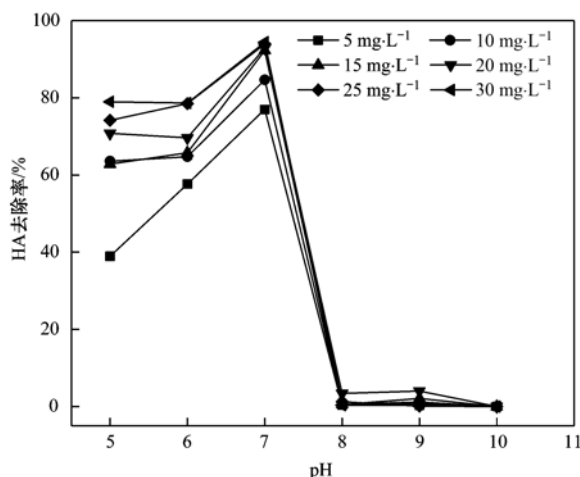


图5 溶液pH对吸附效能的影响

Fig. 5 Effects of the pH value on the adsorption capacity

的 HA 发生静电吸附反应,在碱性条件下,不利于吸附反应的发生,尤其是当溶液 pH 为 8~10 时,几乎没有任何吸附量。

2.2.3 吸附时间

分别称取 30 mg MC-g-PAM 置于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 浓度为 5~30 mg·L⁻¹ HA 溶液,放入设定好温度为 25℃ 的摇床中,以 200 r·min⁻¹ 的强度振荡。分别在 5、10、15、20、30、40、60、120、180 和 240 min 依次取样测定,以吸附时间为横坐标,HA 的吸附量为纵坐标作图。

由图 6 可知,MC-g-PAM 吸附初始浓度为 5、10、15、20、25 和 30 mg·L⁻¹ 的 HA 溶液时,吸附容量分别在 30、30、30、40、40 和 60 min 后逐渐趋于平衡,平衡吸附量分别为 14.59、31.26、47.92、64.59、81.26 和 97.05 mg·g⁻¹。在不同的 HA 初始浓度条件下,MC-g-PAM 对 HA 的吸附量均在吸附开始的 5 min 内增长迅速,在接下来的一段时间内增长缓慢,20 min 后趋于平稳。随着 HA 初始浓度从 5 mg·L⁻¹ 增加至 30 mg·L⁻¹,吸附量从 14.59 mg·g⁻¹ 增加至了 97.05 mg·g⁻¹,分析认为是由于 HA 初始浓度较低时,溶液中 HA 分子无法充分占据吸附剂上的活性位点,随着 HA 初始浓度的升高,吸附剂上被占据的活性位点越来越多,因此吸附量上升^[17]。

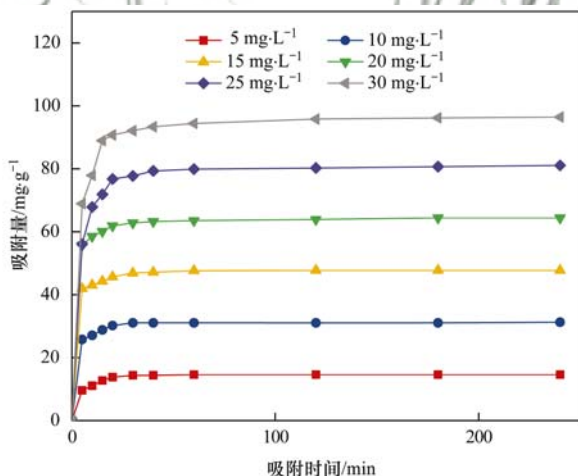


图 6 吸附时间对吸附效能的影响

Fig. 6 Effects of the adsorption time on the adsorption capacity

2.3 吸附等温线

取 100 mL 初始浓度为 1~45 mg·L⁻¹ 的 HA 模拟水样,分别加入 30 mg MC-g-PAM 固体颗粒。固定所有样品溶液 pH 为 7,吸附时间为 3h,振荡强度为 200 r·min⁻¹,考察在 15、20、25 和 35℃ 时,MC-g-PAM 对不同浓度的 HA 溶液的吸附情况。在

吸附平衡研究中,采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程描述吸附等温线。

Langmuir 吸附模型适用于吸附剂表面均一的吸附,各处吸附能相同,吸附是单分子层的。Langmuir 方程的非线性化形式为:

$$Q_e = K_L Q_m c_e / (1 + K_L c_e) \quad (5)$$

式中, c_e 为吸附平衡时吸附质的浓度, mg·L⁻¹; Q_e 为吸附平衡时吸附质的吸附容量, mg·g⁻¹; Q_m 为最大吸附量, mg·g⁻¹; K_L 为吸附常数。

为了预测吸附过程是否能够顺利进行,根据公式(6),由 Langmuir 常数 K_L 和吸附质最大初始浓度 c_m (mg·L⁻¹) 计算无量纲常数 R_L (又称分离因子):

$$R_L = 1 / (1 + c_m K_L) \quad (6)$$

根据 R_L 的值判定吸附过程的类型^[18,19]: $R_L = 0$, 不可逆吸附; $0 < R_L < 1$, 有利的吸附过程; $R_L = 1$, 线性吸附; $R_L > 1$, 不利的吸附过程。

Freundlich 吸附模型适用于吸附剂表面不均一的吸附,吸附可以是多分子层的,且吸附质在同一层上无相互作用。Freundlich 方程的非线性化形式为:

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (7)$$

式中, K_F 为吸附剂吸附能力的指示常数;常数 $1/n$ 表示吸附强度, $1/n$ 的值为 0.1~1.0 表示吸附过程良好。对等温吸附数据分别采用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程进行拟合,所得拟合曲线见图 7,相应的参数见表 1。从图 7 和表 1 得出的结果表明,Langmuir 等温线更适合描述 MC-g-PAM 对 HA 的吸附,即该吸附过程在 MC-g-PAM 表面作为单分子层吸附而进行的。由于 HA 分子在水中通常带有较强的负电性,使 HA 分子之间存在较强的排斥作用,已被吸附在 MC-g-PAM 表面的 HA 分子对正向 MC-g-PAM 表面扩散的 HA 之间产生斥力,因此具有单分子层吸附的特性。经计算,在不同温度下, R_L 均在 0~1.0 的范围内,这表示该吸附过程是有利的。

2.4 吸附动力学

向一系列装有 100 mL (pH = 7, 质量浓度为 5 mg·L⁻¹) HA 模拟水样的锥形瓶中分别加入 30 mg MC-g-PAM 固体颗粒,置于振荡强度为 200 r·min⁻¹ 的摇床中恒温振荡,在不同的时间间隔取样 (5、10、15、20、30、40、60、120、180 和 240 min),测定 HA 的质量浓度,分别考察不同温度下 (15、20、25 和 35℃) 的吸附动力,并对所得动力学数据采用准一级动力学和准二级动力学速率方程进行分析。

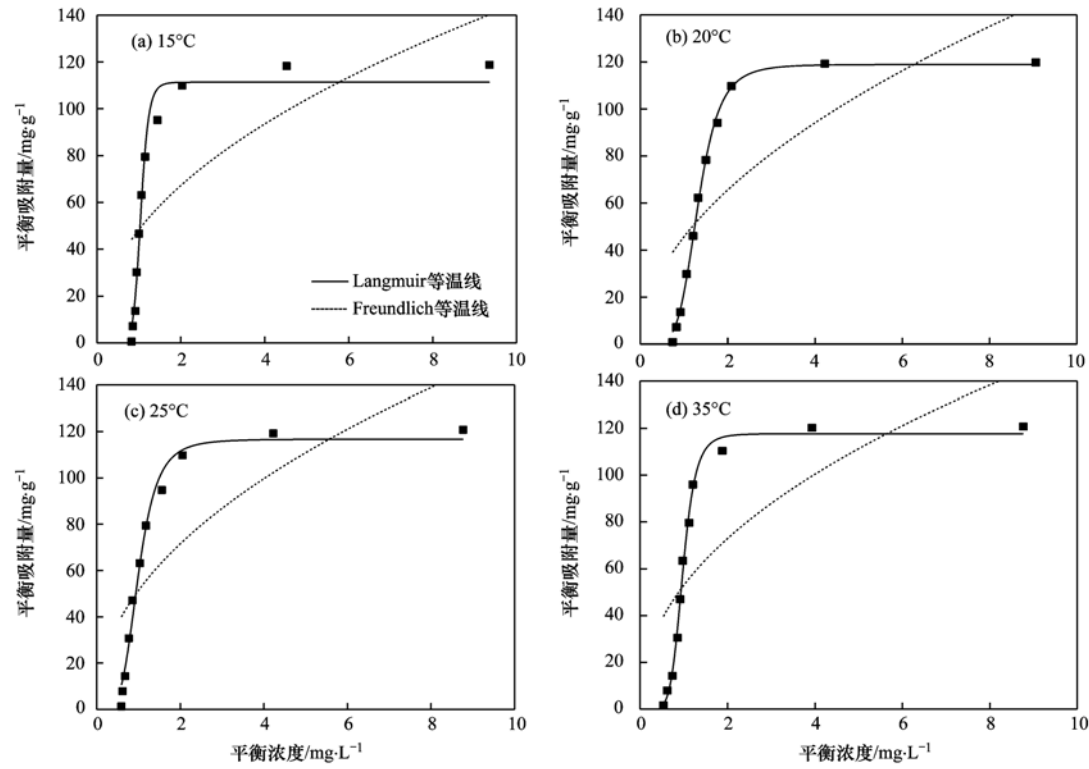


图7 MC-g-PAM 对 HA 吸附等温线拟合结果
Fig. 7 Adsorption isotherm fitting results of MC-g-PAM to HA

表1 MC-g-PAM 对 HA 吸附等温线拟合参数
Table 1 Adsorption isotherm fitting parameters of MC-g-PAM to HA

温度/℃	Langmuir 方程				Freundlich 方程		
	$Q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R_L	R^2	$K_F/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	n	R^2
15	118.82	0.588 3	0.253 7	0.974	48.33	2.099	0.476
20	119.80	0.226 5	0.468 9	0.997	45.66	1.917	0.591
25	120.78	0.999 3	0.166 8	0.983	51.36	2.091	0.547
35	120.78	1.151 5	0.173 7	0.993	52.92	2.164	0.533

在准一级动力学反应中, 吸附质从溶液到达吸附剂表面是受扩散步骤控制, 它常常只适用于吸附初始阶段的动力学描述, 而不能准确地描述整个吸附过程. 在准二级动力学反应中, 吸附质从溶液中到达吸附剂表面是受化学吸附机理控制的, 而不是受物质传输步骤所控制^[19,20].

准一级动力学方程的线性化形式为:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \tag{8}$$

准二级动力学方程的线性化形式为:

$$(t/Q_t) = (1/k_2 Q_e^2) + (t/Q_e) \tag{9}$$

式中, Q_t 为 t 时刻 MC-g-PAM 对 HA 的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; Q_e 为吸附平衡时的吸附量, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 为准一级速率常数, min^{-1} ; k_2 是准二级速率常数, $\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$; t 为反应时间, min .

图 8 为 MC-g-PAM 对 HA 的吸附动力学拟合曲

线, 表 2 为准一级动力学和准二级动力学速率方程的拟合参数. 由图 8 可知, 在 4 个考察温度下, MC-g-PAM 对 HA 均具有较高的吸附速率. 在吸附反应的前 15 min 内, 吸附量分别达到了 $10.88 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (15°C)、 $10.68 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (20°C)、 $11.86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (25°C)、 $11.27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (35°C), 达到平衡吸附量的一半以上. 根据吸附机理分析其原因, 是因为通过边界层向吸附剂表面扩散, 即外部扩散的速率较快. 而从表面扩散至活性位点有一定的传播阻力, 其扩散速率较慢, 因此在吸附反应的前段时间吸附量较大. 结果表明, 在 4 个不同温度下, 准一级动力学模型的相关系数(R^2)均较低, 不适宜描述 MC-g-PAM 和 HA 之间的吸附过程. 由吸附容量试验值和拟合值的接近程度以及线性相关系数值综合考虑, 准二级动力学模型与该吸附过程更为吻合.

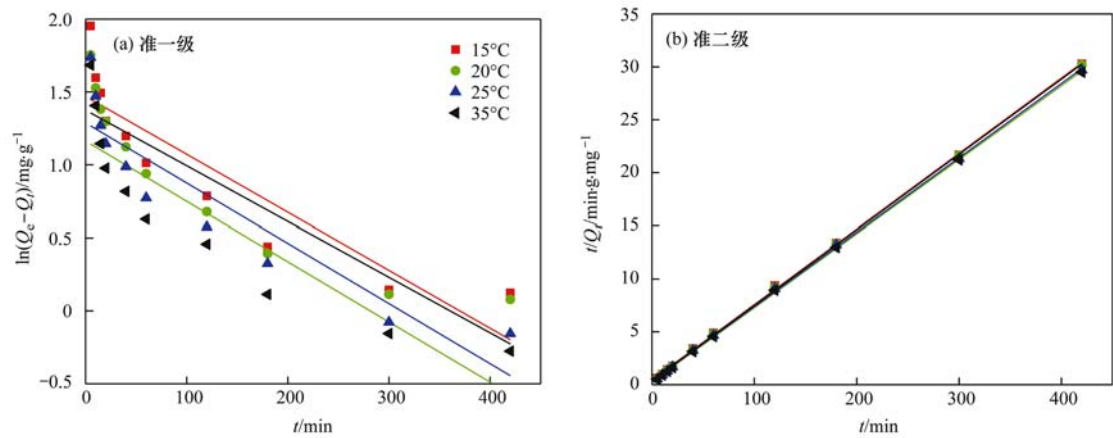


图 8 MC-g-PAM 对 HA 吸附动力学方程
Fig. 8 Adsorption kinetic equation of MC-g-PAM to HA

表 2 MC-g-PAM 对 HA 吸附动力学拟合参数¹⁾
Table 2 Adsorption kinetic parameters of MC-g-PAM to HA

温度/℃	$Q_{e, \text{exp}}$ /mg·g ⁻¹	准一级			准二级		
		k_1 /min ⁻¹	$Q_{e, \text{mod}}$ /mg·g ⁻¹	R^2	k_2 /g·(mg·min) ⁻¹	$Q_{e, \text{mod}}$ /mg·g ⁻¹	R^2
15	13.87	0.004 0	4.35	0.790	0.011 2	14.04	0.999
20	13.92	0.003 8	3.96	0.820	0.012 9	14.06	0.999
25	14.14	0.004 1	3.63	0.827	0.013 5	14.26	0.999
35	14.24	0.004 1	3.20	0.785	0.016 2	14.33	0.999

1) $Q_{e, \text{exp}}$ 表示平衡吸附容量试验值, $Q_{e, \text{mod}}$ 表示平衡吸附容量计算值

2.5 吸附热力学

在任何吸附过程中都要考虑能量和熵两个方面的因素, 以确定吸附过程是否为自发进行的. Arrhenius 公式(10)可用于吸附过程活化能的计算^[21]:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

式中, k_2 为准二级动力学速率常数, g·(mg·min)⁻¹; T 为操作温度, K; E_a 为 Arrhenius 吸附活化能, kJ·mol⁻¹; A 为 Arrhenius 因子; R 为气体常数, 8.314 J·(mol·K)⁻¹.

活化能的大小通常被用作区分物理吸附和化学吸附的标准之一. 物理吸附容易逆转, 并且平衡迅速达到, 因此能量需求很小. 物理吸附的活化能通常不超过 4.2 kJ·mol⁻¹, 化学吸附则需要更强的激活能量, 因此活化能更高^[22~25]. 通过 $\ln k_2$ 对 $1/T$ 作图, 可以得到 MC-g-PAM 吸附 HA 的活化能 E_a 为

13.04 kJ·mol⁻¹, 因此可以判断该吸附反应是以化学吸附为主.

吸附过程的热力学参数焓变 ΔH^θ 、熵变 ΔS^θ 和吉布斯自由能变 ΔG^θ , 通过以下公式计算:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_c \quad (11)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\theta}{R} - \frac{\Delta H^\theta}{RT} \quad (12)$$

将 $\ln(Q_e/c_e)$ 对 Q_e 做线性拟合, 所得直线在 y 轴上的截距即为 $\ln K_c$ ^[26]. 由表 3 可知, 在不同的温度下, MC-g-PAM 对 HA 吸附过程的吉布斯自由能均为负, 表明吸附过程为自发进行的, 且吉布斯自由能越小, 自发程度越大. 该吸附过程的焓变大于 0, 说明为吸热过程, 即温度越高, 对吸附过程越有利; 熵变大于 0, 表明该过程是一个无序度增大的过程. 综上, MC-g-PAM 对 HA 的吸附过程是自发进行的、无序的吸热过程.

表 3 MC-g-PAM 对 HA 的吸附热力学参数

Table 3 Adsorption thermodynamics parameters of MC-g-PAM to HA

HA 初始浓度 /mg·L ⁻¹	E_a /kJ·mol ⁻¹	ΔS^θ /J·(mol·K) ⁻¹	ΔH^θ /kJ·mol ⁻¹	ΔG^θ /kJ·mol ⁻¹			
				288K	293K	303K	308K
5	12.19	100.85	24.04	-4.94	-5.25	-6.67	-6.80

2.6 MC-g-PAM 与其他材料对腐殖酸去除效果的比较

表 4 是 MC-g-PAM 与有文献报道的各种新型吸附剂对腐殖酸吸附的效果比较。从数据中可以看

出, 相对于各种新颖吸附剂的吸附效果, MC-g-PAM 对于腐殖酸具有快速、高效的吸附性能, 吸附量远高于其他材料, 由此也体现出了该吸附剂具有一定的推广和使用价值。

表 4 MC-g-PAM 与其他吸附材料的吸附效果比较

Table 4 Comparison of the adsorption efficiency of MC-g-PAM with other adsorbents

去除物	吸附剂	吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
腐殖酸	MC-g-PAM	120.77	本研究
	磁改性海泡石	45.37	[16]
	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PEI}$	57.26	[27]
	SMNZ	34.4	[28]
	氧化锌 (ZnO) 包覆沸石	60	[29]
	MgO	50	[30]

2.7 MC-g-PAM 的解吸附再生

吸附剂的可重复使用性是吸附剂能够应用到实际的重要特征之一。碱性条件下, MC-g-PAM 颗粒表面由于氨基的去质子化作用而带有负电性, 削弱了 HA 分子与吸附剂活性位点之间的亲和力, 从而发生解吸。表 5 为以浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液为解吸剂时, 吸附-解吸附再生试验中 MC-g-PAM 对 HA 的吸附率和脱附率随循环次数的变化情况。如表所示, 连续进行 5 次吸附-解吸-再生循环后, MC-g-PAM 的吸附率仍保持在 70% 以上, 表明 MC-g-PAM 表面存在很少不可逆的吸附位点, 具有较好的再生后重复使用潜力。

表 5 吸附-解吸-再生试验中 MC-g-PAM 对 HA 的吸附率和脱附率

Table 5 Adsorption and desorption rate of HA onto MC-g-PAM in an adsorption-desorption-regeneration study

循环次数	吸附率%	脱附率%
1	89.2	86.3
2	85.1	83.4
3	80.7	80.0
4	74.8	73.3
5	70.1	69.2

3 结论

(1) 用原位共沉淀法制备的 MC-g-PAM 比表面积为 $27.065\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 比饱和磁化强度为 $9.63\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 表面由横截面直径为 $50\sim70\text{ nm}$ 的针状聚丙烯酰胺和粒径为 $120\sim300\text{ nm}$ 的磁性壳聚糖微粒共同包覆, 表面孔隙较多。MC-g-PAM 具有较高的磁性, 在外加磁场的作用下易于分离。

(2) MC-g-PAM 在 pH 值为 7 时对水样中的 HA 具有最佳的吸附去除效果, 去除率在 80% 以上。吸附过程符合 Langmuir 等温线, 为单分子层吸附, 理

论饱和吸附容量可达 $120.77\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。吸附过程符合准二级吸附动力学速率方程, 且为自发进行的、无序的吸热过程。

(3) MC-g-PAM 对于 HA 的吸附快速、高效, 且具有良好的再生利用率, 是一种具有推广和应用价值的新型水处理材料。

参考文献:

[1] 肖玲, 马珊. 纳米磁性壳聚糖对腐殖酸和重金属离子混合吸附研究[J]. 武汉大学学报(工学版), 2012, 45(6): 855-859.
Xiao L, Ma S. Adsorption properties of magnetic chitosan nanoparticle for humic acid and heavy metal ions [J]. Engineering Journal of Wuhan University, 2012, 45(6): 855-859.

[2] 马驿, 陈滢. 天然水体中腐殖酸的去除技术[J]. 四川化工, 2016, 19(3): 17-20.
Ma Y, Chen Y. Removal technologies of humic acid in natural water[J]. Sichuan Chemical Industry, 2016, 19(3): 17-20.

[3] 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.

[4] 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): 10.

[5] 张聪璐, 胡筱敏, 赵研, 等. 磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为[J]. 环境科学, 2015, 36(1): 221-226.
Zhang C L, Hu X M, Zhao Y, et al. Adsorption behavior of anionic dyes onto magnetic chitosan derivatives [J]. Environmental Science, 2015, 36(1): 221-226.

[6] Li K, Wang Y W, Huang M, et al. Preparation of chitosan-graft-polyacrylamide magnetic composite microspheres for enhanced selective removal of mercury ions from water [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 455: 261-270.

[7] 李克斌, 张涛, 魏红, 等. 壳聚糖吸附酸性大红及 Cu^{2+} 对吸附的增强作用[J]. 环境科学, 2009, 30(9): 2586-2591.
Li K B, Zhang T, Wei H, et al. Adsorption of acid red 3R on chitosan and its enhancement by Cu^{2+} co-sorption [J].

- Environmental Science, 2009, **30**(9): 2586-2591.
- [8] 杨琥, 袁博, 卢耀柏, 等. 壳聚糖磁性微球的制备及在水处理中的应用[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2008, **38**(9): 755-761.
- [9] 张文轩, 尚亚波, 袁博, 等. 壳聚糖改性絮凝剂絮凝性能的研究[J]. 高分子通报, 2010, (4): 49-54.
- Zhang W X, Shang Y B, Yuan B, *et al.* Study on the flocculating properties of chemical modified chitosan flocculants [J]. Chinese Polymer Bulletin, 2010, (4): 49-54.
- [10] Yang P F, Lee C K. Hyaluronic acid interaction with chitosan-conjugated magnetite particles and its purification [J]. Biochemical Engineering Journal, 2007, **33**(3): 284-289.
- [11] Chen Y W, Wang J L. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **168**(1): 286-292.
- [12] Qin H, Wang C M, Dong Q Q, *et al.* Preparation and characterization of magnetic Fe₃O₄ - chitosan nanoparticles loaded with isoniazid [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, **381**: 120-126.
- [13] Xiong X P, Wang Y, Zou W W, *et al.* Preparation and characterization of magnetic chitosan microcapsules [J]. Journal of Chemistry, 2013, **2013**: 585613.
- [14] 骆艳华, 潘峰, 魏运洋. 4 种磁性絮凝剂的制备及性能考察[J]. 金属矿山, 2014, **43**(4): 177-180.
- Luo Y H, Pan F, Wei Y Y. Preparation and properties of four kinds of magnetic flocculants [J]. Metal Mine, 2014, **43**(4): 177-180.
- [15] 吴晴雯, 孟梁, 张志豪, 等. 芦苇秸秆生物炭对水中菲和 1,1-二氯乙烯的吸附特性[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 680-688.
- Wu Q W, Meng L, Zhang Z H, *et al.* Sorption characteristics of phenanthrene and 1,1-dichloroethene onto reed straw biochar in aquatic solutions [J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 680-688.
- [16] 陈卫, 马龙, 刘海成. 磁改性海泡石对水源水中腐殖酸的吸附性能[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2017, **45**(2): 109-115.
- Chen W, Ma L, Liu H C. Adsorption capacity of magnetic-modified sepiolite for humic acid in source water [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2017, **45**(2): 109-115.
- [17] 李超, 朱宗强, 曹爽, 等. 桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(3): 1074-1083.
- Li C, Zhu Z Q, Cao S, *et al.* Adsorption characteristics of copper in water by the porous biomorph-genetic composite of HAP/C with eucalyptus wood template [J]. Environmental Science, 2017, **38**(3): 1074-1083.
- [18] Liu H C, Chen W, Liu C, *et al.* Magnetic mesoporous clay adsorbent: preparation, characterization and adsorption capacity for atrazine [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, **194**: 72-78.
- [19] Pan J M, Zou X H, Wang X, *et al.* Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenol and 2,6-dichlorophenol from aqueous solution by β -cyclodextrin/attapulgitite composites: equilibrium, kinetics and thermodynamics [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **166**(1): 40-48.
- [20] Zhu H Y, Jiang R, Xiao L, *et al.* Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics of novel magnetic chitosan enwrapping nanosized γ -Fe₂O₃ and multi-walled carbon nanotubes with enhanced adsorption properties for methyl orange [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(14): 5063-5069.
- [21] Özcan A, Öncü E M, Özcan A S. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, **277**(1-3): 90-97.
- [22] Yan B, Niu C H, Wang J. Analyses of levofloxacin adsorption on pretreated barley straw with respect to temperature: Kinetics, π - π electron-donor-acceptor interaction and site energy distribution [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(14): 8048-8056.
- [23] Unuabonah E I, Adebawale K O, Olu-Owolabi B I. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **144**(1-2): 386-395.
- [24] Rashid M, Price N T, Gracia Pinilla M á, *et al.* Effective removal of phosphate from aqueous solution using humic acid coated magnetite nanoparticles [J]. Water Research, 2017, **123**: 353-360.
- [25] Duranoğlu D, Trochimczuk A W, Beker U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **187**: 193-202.
- [26] Liang X F, Xu Y M, Wang L, *et al.* Sorption of Pb²⁺ on mercapto functionalized sepiolite [J]. Chemosphere, 2013, **90**(2): 548-555.
- [27] 王家宏, 童新豪, 毕丽娟, 等. 聚乙烯亚胺改性磁性吸附剂对水中腐殖酸的吸附 [J]. 陕西科技大学学报, 2018, **36**(1): 23-27, 33.
- Wang J H, Tong X H, Bi L J, *et al.* Humic acid adsorption on polyethyleneimine modified magnetic adsorbent [J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2018, **36**(1): 23-27, 33.
- [28] Zhan Y H, Lin J W, Qiu Y L, *et al.* Adsorption of humic acid from aqueous solution on bilayer hexadecyltrimethyl ammonium bromide-modified zeolite [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2011, **5**(1): 65-75.
- [29] 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.
- [30] Rasuli L, Mahvi A H. Removal of humic acid from aqueous solution using MgO nanoparticles [J]. Journal of Water Chemistry and Technology, 2016, **38**(1): 21-27.

CONTENTS

Patterns of Mortality from Air Pollutant Emissions in China's Coal-fired Power Plants	QIN Yu, ZHANG Qiang, LI Xin, <i>et al.</i> (5289)
Analysis of the Temporal and Spatial Variation of PM _{2.5} in China Based on the LUR Model	LIU Bing-jie, PENG Xiao-min, LI Ji-hong (5296)
Physicochemical Properties of the Aerosol Particles and Their Impacts on Secondary Aerosol Formation at the Background Site of the Yangtze River Delta	 HUANG Dan-dan, ZHOU Min, YU Chuan-guan, <i>et al.</i> (5308)
Analysis of Different Particle Sizes, Pollution Characteristics, and Sources of Atmospheric Aerosols During the Spring Dust Period in Beijing	YANG Yang, LI Xing-ru, CHEN Xi, <i>et al.</i> (5315)
Characteristics of Ambient VOCs at the Shuangliu Site in Chengdu, China, During Summer and Autumn	DENG Yuan-yuan, LI Jing, LI Ya-qi, <i>et al.</i> (5323)
Source Profiles and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Surface Coating of Aluminum Products in Foshan, China	LI Xia, SU Wei-jian, LI Bi-xia, <i>et al.</i> (5334)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollutant Sources in the Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (5344)
Characteristics of Particulate Matter Emissions from the Coking Process	WANG Yan-hui, ZHAO Liang, SUN Wen-qiang, <i>et al.</i> (5359)
Dry and Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen in Small Catchments	WANG Huan-xiao, PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, <i>et al.</i> (5365)
Seasonal Changes of the Pathways of Nitrogen Export from an Agricultural Watershed in China	LI Wen-chao, LEI Qiu-liang, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (5375)
Dynamics and Runoff Losses of Nitrogen in Paddy Field Surface Water Under Combined Application of Biochar and Slow/Controlled-Release Fertilizer	 SI Lin-lin, ZHOU Jing-jie, WU Liang-huan, <i>et al.</i> (5383)
Indirect Nitrous Oxide Emissions from an Agricultural Headwater Stream During the Rainy Season in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, ZHU Bo (5391)
Concentration, Flux, and Emission Factor of N ₂ O in Rivers with Different Nitrogen Pollution Features	WANG Miao, LI Ya-feng, LEI Kun, <i>et al.</i> (5400)
Identification of Nitrate Pollution Sources Through Various Isotopic Methods: A Case Study of the Huixian Wetland	PENG Cong, PAN Xiao-dong, JIAO You-jun, <i>et al.</i> (5410)
Temporal and Spatial Distribution of the Soil Water δD and $\delta^{18}O$ in a Typical Karst Valley: A Case Study of the Zhongliang Mountains, Chongqing City	 WU Wei, JIANG Yong-jun, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5418)
Hydrochemical Characteristics of Groundwater and the Origin in Alluvial-proluvial Fan of Qinhe River	LIU Jiang-tao, CAI Wu-tian, CAO Yue-ting, <i>et al.</i> (5428)
Impact of Maximum Precipitation in 2017 on the Runoff Component of Reclaimed Water-Intaking River	LIAO An-ran, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (5440)
Spectral Evolution Characteristics of DOM in Sediment Interstitial Water During the Formation Stage of Thermal Stratification in the Main Reservoir Area of the Zhoucun Reservoir	 ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5451)
Pollution Characteristic of Ni in Sediments in the Three Gorges Reservoir	ZHANG Wei-jie, YIN Shu-hua, XU Dong-yu, <i>et al.</i> (5464)
Migration and Transformation of Mercury at Sediment-Water Interface of the Dahong Lake Reservoir in the Simian Mountains	GUO Pan, SUN Tao, YANG Guang, <i>et al.</i> (5473)
Effects of Wetland Types on Distribution of Soil Methylmercury Based on the Region of Nanweng River in the Greater Xing'an Mountains	ZHOU Xin-quan, LIU Yu-rong, LI Jing, <i>et al.</i> (5480)
Simulation of the Migration and Release Characteristics of Organophosphate Esters in Fluctuation Zone Soil of the Three Gorges Reservoir During Flooding	 YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5487)
Spatial Distribution of Perfluoroalkyl Acids and Transformation of Their Precursors in River Water Samples and Effluents of Wastewater Treatment Plants in a Typical Tourism City	 WANG Shi-liang, SUN Jian-shu, YANG Yue-wei, <i>et al.</i> (5494)
Purification Efficiency and Microbial Characteristics of Four Biofilters Operated Under Different Conditions	JIANG Xiao-liang, LI Meng, ZHANG Shao-hui, <i>et al.</i> (5503)
Effects of Manganese on the Growth and Fluorescence Induction Kinetics of <i>Conticribra weisflogii</i>	WANG Mu-lan, JIANG Yue-lu (5514)
Distribution and Factors Affecting <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> in Guangdong Reservoirs	LEI Min-ting, PENG Liang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (5523)
Removal of Humic Acid from Water by Magnetic Chitosan-Grafted Polyacrylamide	YOU Wen, LIU Hai-cheng, CAO Jia-wei, <i>et al.</i> (5532)
Ozone-Biological Activated Carbon for Advanced Removal of Typical Persistent Organic Pollutants from Micro-Polluted Source Water in the Yangtze Delta Region	 LAN Ya-qiong, LIU Rui, MA Zheng-jie, <i>et al.</i> (5541)
Color and Nitrogen Removal from Synthetic Dye Wastewater in an Integrated Hydrolysis/Acidification and Anoxic/Aerobic Process	GU Meng-qi, YIN Qi-dong, LIU Ai-ke, <i>et al.</i> (5550)
Removal Characteristics of High Concentrations of Perchlorate Using a "Heterotrophic Sulfur Autotrophic" Combination Process	LIU Ying-nan, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5558)
Rapid Start-up of a Nitrite-Dependent Methane Anaerobic Oxidation Reaction Under Static Pressure Conditions	WANG Yi-nan, HU Zhen, RU Dong-yun, <i>et al.</i> (5565)
Optimization of the Flow Distribution Ratio and Mechanism of Nitrogen Removal in a Multi-level AO Coupled Flow Biochemical Process	WANG Fan, LI Jun, BIAN De-jun, <i>et al.</i> (5572)
High-rate Nitrogen Removal in a Two-stage Partial Nitrification-ANAMMOX Process Under Mainstream Conditions	LIU Wen-ru, YANG Dian-hai, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (5580)
Effects of Different Substrate Concentrations on the Short-term Storage of ANAMMOX Bacteria	GAO Xue-jian, ZHANG Jie, LI Dong, <i>et al.</i> (5587)
Optimization of the Mainstream Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Changes of the Microbial Community	FU Kun-ming, FU Chao, LI Hui, <i>et al.</i> (5596)
Granular Characteristics of Anaerobic Ammonia Oxidation Sludge During the Recovery Process	CHEN Fang-min, GU Cheng-wei, HU Yu-ting, <i>et al.</i> (5605)
Characterization of a Newly Isolated Strain <i>Pseudomonas</i> sp. N3 for Denitrification at Low Temperature	LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, XIAO Lin (5612)
Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk of Soil from Reclaimed Industrial Sites and Surrounding River Sediments	WU Jian, WANG Min, ZHANG Hui-peng, <i>et al.</i> (5620)
Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals for Different Types of Land Use and Evaluation of Human Health	LI Chun-fang, CAO Jian-fei, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (5628)
Soil Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of As at a Large-scale Arsenic Slag-contaminated Site	LIU Geng, SHI Ying, TIAN Hai-jin, <i>et al.</i> (5639)
Relationship Between the Bacterial Abundance and Production with Environmental Factors in a Subtropical Karst Reservoir	XIN Sheng-lin, LIANG Yue-ming, PENG Wen-jie, <i>et al.</i> (5647)
Structure Analysis of Arbuscular Mycorrhizal in Roots from Different Shrubs in Karst Regions	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (5657)
Effects of Stimulated Nitrogen Deposition on the Bacterial Community Structure of Semiarid Temperate Grassland	LI Zong-ming, SHEN Ju-pei, ZHANG Li-mei, <i>et al.</i> (5665)
Effect of Phosphorus Addition on the Abundance of Autotrophic CO ₂ -Fixation Microorganisms in Rhizospheric Soil from a Phosphorus-Limited Paddy Field	 BAI Jing, LI Yi-fei, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (5672)
Effects of Varying Long-term Fertilization on Organic Carbon Mineralization and Priming Effect of Paddy Soil	MA Xin, WEI Liang, TANG Mei-liang, <i>et al.</i> (5680)
Relationship Between the Vegetation Community and Soil Nutrient and Enzyme Activity During the Restoration of Abandoned Land in the Loess Hilly Region	 QIAO Wen-jing, DAI Yin-yue, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (5687)
Degradation of Pentachlorophenol by Fulvic Acid in a Municipal Solid Waste Landfill	LIU Si-jia, HE Xiao-song, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (5699)
Effect of CO ₂ Doubling and Different Plant Growth Stages on Rice Carbon, Nitrogen, and Phosphorus and Their Stoichiometric Ratios	 TANG Mei-ling, XIAO Mou-liang, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (5708)
Assessment of Medical Waste Disposal Technologies Based on the AHP	XU Xiao-fang, TAN Quan-yin, LIU Li-li, <i>et al.</i> (5717)
Livestock and Poultry Faeces Nitrogen Loading Rate and Its Potential Return to Farmland in China	LIU Xiao-yong, WANG Xiu-bin, LI Shu-tian (5723)