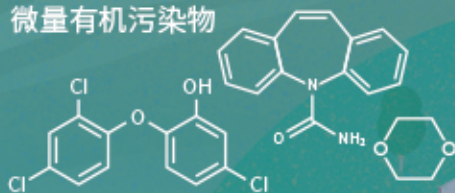


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路

王文龙, 吴乾元, 杜烨, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



深度处理

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

污水处理厂

深度处理

污水再生利用

湖泊湿地等

景观娱乐用水

下游城市河湖

污水达标排放

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

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

研究报告

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

超顺磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 功能化材料对镉的吸附机制

张立志^{1,2}, 易平^{1,2}, 方丹丹^{1,2}, 王强^{1,2*}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 含镉废水的处理对于重金属镉的排放控制具有重要的意义. 通过共沉淀法制备出了超顺磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 功能化材料 (MFS), 采用等温吸附实验和动力学实验方法研究了 MFS 对 Cd^{2+} 的吸附热力学和动力学特征, 并借助 BET、XRD 和 SEM 等结构表征研究了 MFS 对 Cd^{2+} 吸附过程及机制. 结果表明, MFS 对 Cd^{2+} 有较好的吸附效果, Langmuir 方程能极好地描述吸附等温特征, 最大吸附容量值为 $69.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 吸附反应的自由能变 ΔG 、焓变 ΔH 和熵变 ΔS 表明 MFS 材料对 Cd^{2+} 的吸附是自发、吸热和熵增的过程; 反应体系最佳初始 pH 为 7; 溶液中的 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 NO_3^- 这 4 种干扰离子对吸附反应存在一定的抑制作用; 拟二级动力学模型表明 MFS 对 Cd^{2+} 的吸附过程分为快速的外扩散阶段与缓慢的内扩散阶段; MFS 吸附 Cd^{2+} 后经洗脱再生, 材料重复使用 3 次后对 Cd^{2+} 去除率仍达 73% 以上. BET、XRD、FTIR 和 VSM 结构表征表明 SiO_2 成功修饰在 Fe_3O_4 表面, MFS 主要成球状, 平均粒径为 38.7 nm, 饱和磁化强度为 $85.38 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$; XRD、EDS 和 XPS 图谱揭示 Cd^{2+} 被成功吸附到材料上, 主要机制为 Cd^{2+} 与材料表面的—OH 发生配位反应.

关键词: 镉污染; 磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 功能化材料 (MFS); Cd^{2+} ; 吸附; 机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2917-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202010005

Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Functionalized Materials

ZHANG Li-zhi^{1,2}, YI Ping^{1,2}, FANG Dan-dan^{1,2}, WANG Qiang^{1,2*}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment of Chongqing, Chongqing 400716, China)

Abstract: The treatment of cadmium-containing wastewater is of great significance for the emission control of the heavy metal cadmium. Here, a superparamagnetic nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ functionalized material (MFS) was prepared via a co-precipitation method, and the adsorption thermodynamic and kinetic characteristics of Cd^{2+} were studied by isothermal adsorption tests and kinetic experiments. The adsorption process and mechanism of MFS with respect to Cd^{2+} were also studied using BET, XRD, and SEM. The Langmuir equation well described the isothermal adsorption characteristics of MFS, and the maximum adsorption capacity was $69.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The standard free energy (ΔG), enthalpy (ΔH), and entropy changes (ΔS) showed that the adsorption reaction was a spontaneous, endothermic, and entropic process. The optimal initial pH of the adsorption reaction was 7. The four interfering ions (Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , and NO_3^-) in the solution had a certain inhibitory effect on the adsorption reaction. The pseudo-second-order kinetic model showed that the adsorption process of Cd^{2+} was divided into two stages, namely a rapid external diffusion stage and a slow internal diffusion stage. The removal rate of Cd^{2+} was still > 73% after using the MFS three times. The BET, XRD, FTIR, and VSM analyses showed that SiO_2 was successfully modified on the Fe_3O_4 surface. MFS is mainly spherical in structure with an average particle size of 38.7 nm and has a saturated magnetic intensity of $85.38 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. The XRD, EDS, and XPS analyses revealed that Cd^{2+} was successfully adsorbed by the material, and the main mechanism was the coordination reaction between Cd^{2+} and —OH on the surface of the material.

Key words: cadmium pollution; superparamagnetic nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ functionalized materials (MFS); Cd^{2+} ; adsorption; mechanism

有色金属冶炼、电镀和染料生产等行业废水中通常含有大量的 Cd^{2+} 离子, 这些未经处理或处理不达标的废水进入环境后不仅对周围土壤和地下水造成严重污染, 造成农作物减产, 还会在环境中进一步富集从而对人体健康造成损害. 近年来镉大米与果蔬中镉含量超标等事件的不断发生, 表明我国对于含镉废水的处理已成为亟待解决的环境问题之一^[1].

纳米级磁性颗粒具有小尺寸效应、比表面积大以及易功能化等特点, 作为一种新型功能材料有着广泛的应用. 近年来, 利用磁性纳米功能化材料去除

废水中的重金属, 由于吸附效果良好且材料可回收, 已越来越受到研究者的关注^[2,3]. 在外加磁场的作用下吸附固定重金属离子的磁性纳米功能化材料可实现重金属与废水的快速分离, 从而有效去除、回收废水中的重金属. 纳米 Fe_3O_4 具有大量独特的物理化学性质, 因此在磁记录材料、磁流体、医药和催化等领域都被广泛地应用, 在废水有机污染物和

收稿日期: 2020-10-03; 修订日期: 2020-11-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801005)

作者简介: 张立志(1994~), 男, 硕士, 主要研究方向为土壤污染修复. E-mail: 1258237483@qq.com

* 通信作者, E-mail: 781216966@qq.com

重金属处理方面也有一定的应用. 刘忠煌^[4]利用水热共沉淀法制备了磁性纳米 Fe_3O_4 材料,并考察了工艺条件的变化条件下材料对于含酚废水的处理效果,结果表明在不需改变废水 pH 的条件下,能有效降低废水中的挥发酚;彭振等^[5]采用共沉淀法制备了具有超顺磁性的磁性纳米 Fe_3O_4 材料,该材料对重金属废水的吸附性能远高于活性炭粉末;成翠兰等^[6]制备的纳米 Fe_3O_4 颗粒对水中的 Hg^{2+} 有较好的吸附性能;柴多里等^[7]制备的纳米 Fe_3O_4 颗粒对水溶液中的五价砷去除率接近 90%;付佳等^[8]制备的纳米 Fe_3O_4 颗粒对废水中 Cu^{2+} 、 Cr^{6+} 和 Pb^{2+} 的吸附量分别为 4.0、58.0 和 8.2 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. 然而单一的纳米 Fe_3O_4 在水溶液中容易被氧化和团聚,且吸附能力有限,限制了其在实际中的进一步应用^[9].

近年来以 Fe_3O_4 为核心的磁性介孔二氧化硅微球的实验室制备技术日趋成熟,磁性介孔二氧化硅微球兼具介孔材料和磁性材料的双重优势,在靶向药物^[10]、生物富集分离^[11]、磁热疗^[12]和固定化酶^[13]等领域有着广泛的应用. 李根^[14]、魏婉^[15]和徐霏雯^[16]通过不同方法合成磁性介孔硅复合颗粒,分别研究了对药物的担载能力和废水中亚甲基蓝的吸附机制;徐尚元^[17]采用 Stöber 法制备了核壳结构的磁性介孔氧化硅材料,具备很好的核壳结构,分散性良好,磁饱和强度在 30.97 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$.

同时,诸多含官能团的 Fe_3O_4 磁性纳米吸附材料已被成功应用于废水中重金属离子的去除. Liu 等^[18]使用柠檬酸改性的甘蔗渣 (SB) 与 Fe_3O_4 合成的复合材料 MSB,该材料对 Cd 的吸附容量为 33 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,对 Pb 的吸附容量为 117 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Shabani 等^[19]采用化学共沉淀法制备了 Fe_3O_4 /膨润土纳米粒子,随温度、吸附剂量的增加,对 Cu 和 As 的吸附容量增加. Xin 等^[20]开发了胺官能化的介孔 Fe_3O_4 纳米颗粒,通过磁分离即可简单地从水中回收重金属 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} ;陈洁^[21]通过水油乳化法合成了 Fe_3O_4 @壳聚糖核壳结构,再用 NaOH 和 CS_2 进行改性,在 pH 值为 6 的情况下,对废水中镉的吸附量达到 95 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$;刘洪宝^[22]通过共沉淀法将改性后的海泡石与四氧化三铁结合,得到磁饱和强度为 38.7 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ 的复合材料,并讨论了体系的组成对复合材料凝胶体系稳定性的影响;李玉娇等^[23]采用共沉淀法合成 Fe_3O_4 负载磷酸盐的纳米磁性粒子,磁饱和强度为 30.9 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$. 然而,总体上用于废水处理的磁性介孔二氧化硅改性材料磁响应强度较低,对重金属的吸附去除能力不高,工业化生产价格昂贵,国内在这方面的研究大多处于实验室制备阶段,仍然存在

一些亟待解决的问题:①如何简化磁性载体的生产步骤,降低成本,实现工业化;②如何保证高的磁响应强度,满足废水处理的应用要求;③如何实现介孔材料的有序可控以及功能化优势,提高对废水中重金属的去除能力. 因此,成本低廉、磁响应性强、高效稳定且表面含有丰富功能基团的磁性介孔二氧化硅处理依然是今后研究的重点方向.

为此,本研究采用共沉淀法^[24]合成了 Fe_3O_4 纳米颗粒,再将正硅酸乙酯水解成 SiO_2 壳层覆盖在 Fe_3O_4 上,制成了超顺磁性纳米 MFS 功能化材料 (superparamagnetic nano- Fe_3O_4 @ SiO_2 functionalized materials, MFS),相比类似的材料,MFS 功能化材料比表面积、饱和磁场强度等得到了改善,在此基础上探讨了 MFS 材料对 Cd^{2+} 的吸附动力学和热力学特征,同时结合结构表征,分析了材料 MFS 对废水中 Cd^{2+} 吸附过程和机制,以期为该材料的应用奠定基础.

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

1.1.1 主要试剂

氯化亚铁;氯化铁;氨水;无水乙醇;正硅酸乙酯 (TEOS),本实验中所有用到的试剂和材料均为分析纯级别.

1.1.2 功能化材料 MFS 的制备

将 $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解后,按 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ (物质的量比) 为 0.5,混合装入三口烧瓶中,超声混合 10 min,在 N_2 保护条件下、水浴加热到 80℃ 时加入浓氨水并持续搅拌 1 h,冷冻干燥后得到 Fe_3O_4 纳米颗粒. 再称取制备好的 Fe_3O_4 纳米颗粒,分散于 70% 无水乙醇中,加入三滴油酸混合后超声分散 10 min,转入三口瓶中,按 TEOS: Fe_3O_4 (物质的量比) 为 0.2 加入 TEOS,加入氨水,在 40℃、300 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下持续搅拌 2 h,冷冻干燥后得到 MFS.

1.2 材料对镉等温吸附特征研究

配置一系列浓度梯度的 Cd^{2+} 溶液,分别取 50 mL 于离心管中,用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH 调节至合适的 pH,准确称取 0.1 g 干燥的 MFS 磁性材料和 Fe_3O_4 纳米颗粒于离心管,放入 25℃、220 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温振荡箱中振荡 24 h,振荡结束后离心磁分离吸附材料,取上清液过滤后测量 Cd^{2+} 浓度,采用吸附等温模型 Langmuir 和 Freundlich 拟合实验数据,计算平衡吸附量,绘制吸附等温线.

环境条件对等温吸附特征的影响:参照上述实验,分别设置反应体系反应温度 (15、25、35℃),反

应体系初始 pH(2、3、4、5、6、7、8), 干扰阳离子 (K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+}) 和干扰阴离子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^-) 等环境条件, 考察这些因素对等温吸附的影响。

1.3 吸附动力学特征研究

选取 50 mL 初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH 调节 pH, 准确称取 0.1 g 磁性 MFS 材料于离心管中, 选取时间间隔分别为 2、5、10、20、40、60、120、300、720 和 1 440 min, 振荡结束后离心磁分离吸附材料, 过滤上清液后测定 Cd^{2+} 浓度。

1.4 MFS 材料再生和其对镉的去除率

将达到吸附饱和的 MFS 与溶液固液分离, 固体部分用少量去离子水清洗 3 次, 去除表面残留的 Cd^{2+} , 冷冻干燥, 获得 MFS 吸附 Cd^{2+} 后反应物 (MFS- Cd^{2+}); 将部分 MFS- Cd^{2+} 加入离心管中, 按照 1:10 质量比加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硝酸, 在 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下振荡解吸 6 h, 磁分离出固体物质后用少量去离子水洗净, 冻干后获得再生材料 (R-MFS)。

选取重金属 Cd^{2+} 初始浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、50 mL, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH 调节合适的 pH=7, 精确称取 0.1 g R-MFS 于离心管中, 放入 25°C 恒温振荡箱中连续振荡 24 h, 达到吸附平衡, 离心分离, 测定 R-MFS 对溶液中 Cd^{2+} 的去除率, 反复 5 次。

1.5 MFS 与镉作用前后结构表征

以制备的 Fe_3O_4 纳米颗粒、MFS、MFS- Cd^{2+} 以及 R-MFS 为对象, 分别进行比表面积分析 (BET)、X 射线衍射分析 (XRD)、傅里叶红外光谱分析 (FTIR)、磁滞回线分析 (VSM)、扫描电镜 (SEM)、X 射线光电子能谱分析 (XPS) 和 X 射线能谱分析 (EDS) 表征, 探讨功能化材料结构和其对 Cd^{2+} 的吸附机制。

用氮气吸附脱附法测定样品的比表面积, 采用 BET 法计算产物的比表面积 (S/S_0 为 0.05 ~ 0.30); 采用德国 BRUCKER D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪 [以 Co 靶 $\text{K}\alpha$ 射线源, 2θ 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速率 $6(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$], 对磁性复合材料进行晶体微观结构的表征; 采用美国 Nicolet IS10 红外光谱仪以 KBr 压片, 对所得材料进行红外光谱 (FTIR) 分析; 采用美国 Quantum Design 公司 Versalab 无液氦多功能振动样品磁强计系统进行材料的磁滞回线分析 (VSM); 采用日本 SU8020 场发射扫描电子显微镜 (加速电压 0.5 ~ 30 kV), 进行扫描电镜 SEM 和 EDS 能谱分析; 采用美国 Thermo escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪对材料进行 XPS

分析 [用单色 Al $\text{K}\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) 收集光谱, 在 150 W, $650 \mu\text{m}$ 束斑点下操作, 用污染的碳 C 1s = 284.8 进行电荷校正]。

2 结果与讨论

2.1 材料对镉等温吸附特征

从图 1 可以看出, 吸附剂投加量保持在 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH=7.0 的条件下, 当 Cd^{2+} 浓度较小时, 随着 Cd^{2+} 平衡浓度的增加, MFS 对镉的吸附量迅速上升, 而当 Cd^{2+} 平衡浓度增大到一定值时, Cd^{2+} 平衡吸附量逐渐达到饱和; Fe_3O_4 对 Cd^{2+} 的吸附量在浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时, 基本已经达到吸附平衡, 继续增加 Cd^{2+} 溶液浓度对 Fe_3O_4 吸附 Cd^{2+} 的量影响不大, 与李玉娇等^[23]的研究结果相似。

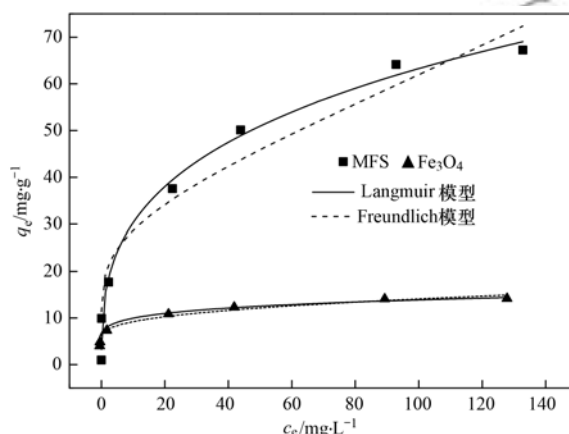


图1 MFS 和 Fe_3O_4 对 Cd^{2+} 的吸附等温模型拟合

Fig. 1 Fitting of the adsorption isothermal model for Cd^{2+} adsorption by MFS and Fe_3O_4

为了更好地表述等温吸附过程和表征复合材料的吸附性能, 采用通过均匀单层吸附的 Langmuir 模型和非均匀吸附的 Freundlich 模型进行拟合, 相关模型表达式如下:

Langmuir 模型:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + (c_e/q_{\max}) \quad (1)$$

式中, q_e 和 $q_{\max}$ 分别是吸附剂平衡吸附量和理论饱和吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e 为平衡时溶液中吸附质的剩余浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_L 为平衡吸附常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)。

Freundlich 模型:

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \times \ln c_e \quad (2)$$

式中, q_e 是吸附剂平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); c_e 为平衡时溶液中吸附质的剩余浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_F [$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$] 与 n 均为平衡吸附常数。

拟合结果如表 1 所示, 可以看出, MFS 的 Langmuir 方程能极好地拟合平衡吸附数据, 其拟合

相关系数 R^2 为 0.975 8, 最大吸附容量值为 $69.49 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 远大于 Fe_3O_4 , 与实验值非常接近, 表明 MFS 对 Cd^{2+} 的吸附倾向于单分子层吸附规律; 拟合参数 n 大于 1, 表明 MFS 对 Cd^{2+} 的吸附较为容易进行^[25]. 在 Langmuir 式中, K_L 是一个常数, 可表示

材料与重金属结合的能力, K_L 值越大, 说明吸附材料与重金属结合能力越强^[26]. Freundlich 方程中, K_F 可大致表示吸附能力的强弱, K_F 愈大, 吸附能力愈强^[26]. 结合表 1 看出, MFS 的 K_F 值均远大于 Fe_3O_4 , 说明 MFS 与重金属的结合能力更强.

表 1 MFS 对 Cd^{2+} 的等温吸附模型拟合特征参数值

吸附材料	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	$K_F/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$	n	R^2
MFS	69.490	0.014 8	0.975 8	65.180	1.04	0.898 2
Fe_3O_4	13.760	0.213 4	0.865 2	4.320	6.49	0.864 5

2.2 环境条件对 MFS 吸附镉的影响

2.2.1 温度的影响(吸附热力学特征)

在吸附剂 MFS 投加量保持在 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.0$ 的条件时, 探究了不同温度条件下对 Cd^{2+} 吸附效果的影响, 结果如图 2 所示, 可以看出, 不同温度下 MFS 对 Cd^{2+} 的吸附规律基本一致. 但随着反应温度增加, 吸附量也增加, 当反应温度从室温 298 K 提高至 308 K 及 318 K 时, MFS 对 Cd^{2+} 饱和吸附容量从 $59.42 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高至 $66.58 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 及 $71.59 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

吸附反应热力学状态函数吉布斯自由能变 (ΔG^θ)、焓变 (ΔH^θ)、熵变 (ΔS^θ) 的值可解释吸附反应的进行过程和推动力^[27]. 根据 Langmuir 模型得到的等温吸附曲线得到吸附常数 K_d , 以 $\ln K_d$ 对 $1/T$ 作图并进行线性拟合 (图 3), 再根据范特霍夫 (Van't Hoff) 方程和布斯 (Gibbs) 方程式 (3) ~ (5), 可以计算出 ΔH^θ 、 ΔS^θ 和 ΔG^θ , 相关计算公式如下.

吉布斯 (Gibbs) 方程:

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - \Delta S^\theta T \tag{3}$$

Van't Hoff 方程:

$$\ln K_d = (\Delta S^\theta / R) - (\Delta H^\theta / RT) \tag{4}$$

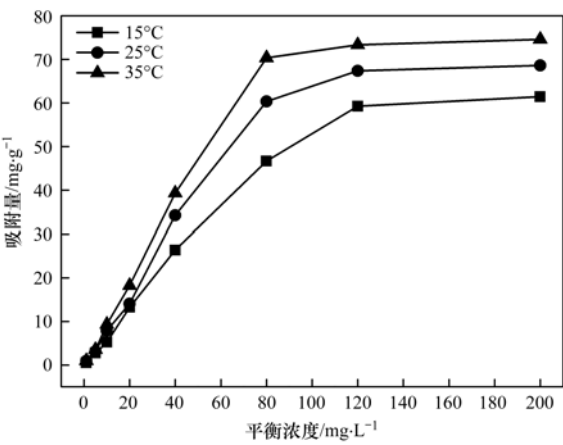


图 2 温度对 MFC 材料吸附 Cd^{2+} 的影响

Fig. 2 Effect of temperature on adsorption of Cd^{2+} by MFC

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_d^\theta \tag{5}$$

式中, K_d 为热力学平衡常数; T 为热力学温度 (K); R 是理想气体常数 [$8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$].

通过计算后 MFS 吸附 Cd^{2+} 的吸附热力学参数见表 2. 从中可知, $\Delta H^\theta > 0$, 表明吸附反应是一个吸热过程; 在不同温度条件下 ΔG^θ 小于 0, 且随着温度的升高而降低, 表明吸附反应是一个自发进行的过程, 升温有利于吸附反应的进行; 吸附熵 $\Delta S^\theta >$

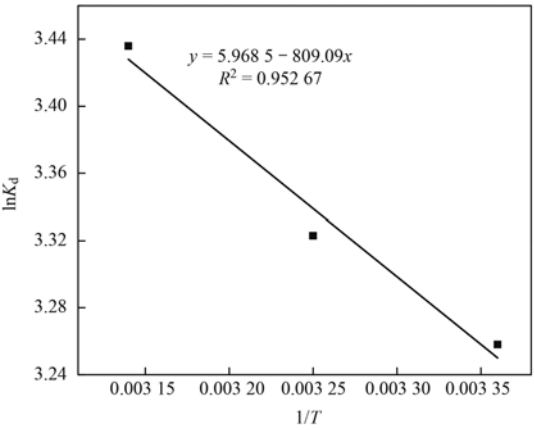
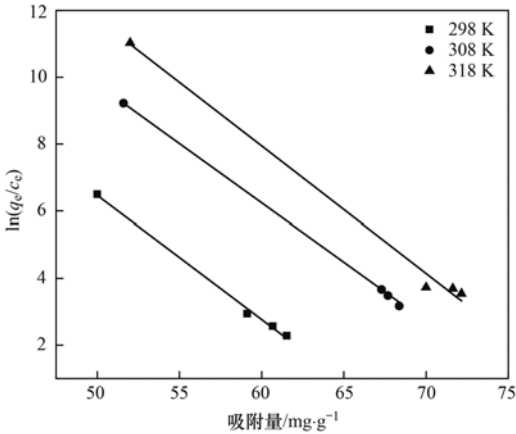


图 3 MFS 吸附 Cd^{2+} 过程的吸附等温模型

Fig. 3 Isothermal model of MFS adsorption of Cd^{2+}

0,说明吸附过程是熵增加的过程.

表 2 MFS 吸附 Cd²⁺ 的吸附等温模型参数

Table 2 Parameters of the adsorption isotherm model for MFS adsorbing Cd ²⁺				
温度/K	K _d	ΔG ⁰ /kJ·mol ⁻¹	ΔH ⁰ /kJ·mol ⁻¹	ΔS ⁰ /J·(mol·K) ⁻¹
298	24.981	-8.034	—	—
308	27.480	-8.617	6.726	49.620
318	30.761	-9.035	—	—

2.2.2 反应体系初始 pH 的影响

重金属废水处理中,合适的溶液 pH 值可以有效提高重金属去除的效率和减少基质的干扰.图 4 显示了 pH 值对 MFS 吸附 Cd²⁺ 性能的影响,可以看出,在酸性环境中,镉离子的去除率随着 pH 值的增加而增大,由 pH = 2 时去除率仅 40.52%,pH = 7 时去除率逐渐上升到 91.20%,pH 继续增加至 8.0,去除率反而下降. pH 不同,导致溶液中 Cd²⁺ 去除率有较大的差距.在碱性条件下,Cd²⁺ 会以稳定的重金属氢氧化物或羟基络合物形式沉淀,降低 MFS 材料的吸附性能.因而 MFS 材料在弱酸性或者中性环境中去除溶液中的镉离子的效率较高.

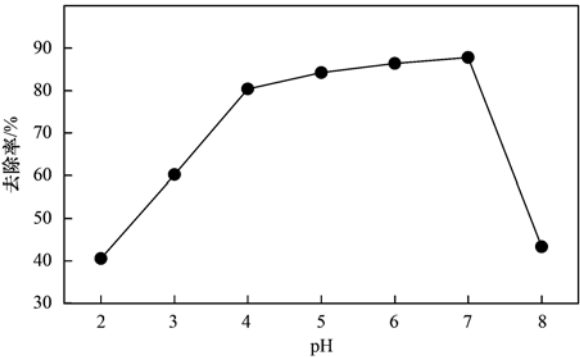


图 4 不同 pH 值下材料对 Cd²⁺ 的吸附去除率
Fig. 4 Adsorption and removal rate of Cd²⁺ by materials at different pH values

2.2.3 干扰离子对材料吸附镉的影响

实际废水中共存离子不可避免,共存阴、阳离子对材料吸附 Cd²⁺ 的影响结果如图 5 所示,可见共存的阴、阳离子对 Cd²⁺ 的吸附效果存在不同程度的干扰,其中以 Mg²⁺ 和 SO₄²⁻ 对材料吸附 Cd²⁺ 的影响最大,Ca²⁺ 和 NO₃⁻ 对材料吸附 Cd²⁺ 略有影响,而 Cl⁻、Na⁺ 和 K⁺ 的存在对 Cd²⁺ 的去除效果影响较低.在溶液中共存 SO₄²⁻、NO₃⁻、Mg²⁺ 及 Ca²⁺ 对镉的去除效果有所降低,可能是竞争吸附与离子强度的增加带来的传质阻力增加,降低了吸附剂与吸附质之间的相互作用,一定程度上降低了 MSF 对镉的吸附去除.从实验分析可以看出,在共存离子的干扰下,复合材料 MFS 对于 Cd²⁺ 仍然保持了较高的去

除率,说明了材料具有较好的稳定性与吸附性.

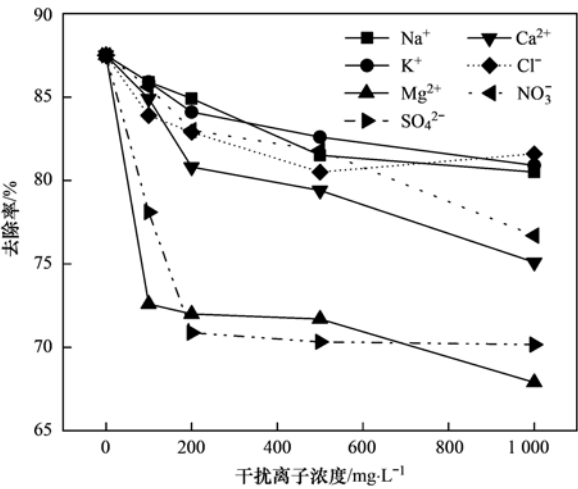


图 5 干扰离子浓度对吸附 Cd²⁺ 的影响
Fig. 5 Effect of interfering ionic concentrations on the adsorption of Cd²⁺

2.3 MFS 对镉吸附动力学特征

如图 6 所示,发现吸附时间对于 3 种不同 Cd²⁺ 初始浓度的吸附规律都相似.在吸附初始阶段,吸附量随着吸附时间的增加而迅速增加,而当吸附时间超过 60 min 后,其吸附趋势均趋于饱和.低浓度 Cd²⁺ 溶液(1 mg·L⁻¹),在 60 min 内即全部去除;对于更高浓度 Cd²⁺ 溶液,吸附初始时吸附线趋势越陡,吸附量增加得更快,但达到吸附平衡的时间越长.这说明吸附剂对重金属离子的吸附速率与其浓度有关,当溶液中 Cd²⁺ 浓度较低时,吸附剂表面有足够多的活性位点,溶液中的 Cd²⁺ 可以迅速地在吸附剂外表面被吸附完全;当溶液中 Cd²⁺ 浓度提高时,表面的吸附位点被迅速占据达到饱和,Cd²⁺ 进行内扩散吸附,内扩散步骤是反应的速率控制步骤,耗时较长.综合而言,对较高浓度的 Cd²⁺ 溶液(5 mg·L⁻¹ 和 10 mg·L⁻¹),吸附也能在 120 min 内达到

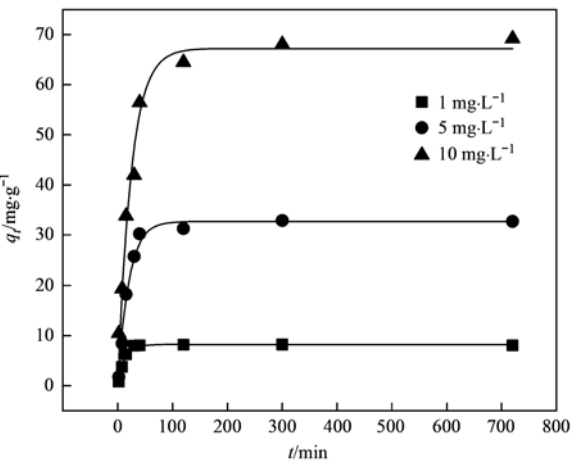


图 6 吸附时间对 Cd²⁺ 吸附效果的影响
Fig. 6 Effect of adsorption time on Cd²⁺ adsorption effect

平衡,吸附剂用量为 100 mg·L⁻¹时,去除率分别能达 97.20% 和 89.40%.

为进一步探讨吸附机制,采用拟一级动力学模型和拟二级动力学模型来拟合描述 MFS 对 Cd²⁺ 的吸附过程,相关公式如下.

拟一级动力学模型:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t}) \tag{6}$$

拟二级动力学模型:

$$t/q_t = (1/k_2q_e^2) + (t/q_e) \tag{7}$$

式中, q_e 为平衡吸附量 (mg·g⁻¹), k_1 为拟一级动力

学常数 (min⁻¹), k_2 为拟二级动力学常数 [g·(mg·min)⁻¹], q_t 为 t 时刻的吸附量 (mg·g⁻¹).

以吸附时间 t 为横坐标,分别以 q_t 和 t/q_t 为纵坐标作图,用公式 (6) 和 (7) 进行拟合,得出 q_e 和 k 的值,以及各个参数的相关系数 R^2 . 所得的拟合结果见表 3.

对比表 3 中的理论和实验测得的吸附容量值可知,拟二级动力学方程 R^2 值高于拟一级动力学方程 R^2 值,都在 0.99 以上,说明拟二级动力学模型更适合于描述 MFS 对 Cd²⁺ 的吸附过程.

表 3 材料对 Cd²⁺ 的动力学吸附模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of the kinetic adsorption model of materials to Cd²⁺

Cd ²⁺ 初始浓度 /mg·L ⁻¹	拟一级动力学模型			拟二级动力学模型		
	q_e /mg·g ⁻¹	k_1 /min ⁻¹	R^2	q_e /mg·g ⁻¹	k_2 /g·(mg·min) ⁻¹	R^2
1	10.60	0.0217	0.991	10.10	0.0034	0.995
5	30.15	0.0121	0.982	31.07	0.0036	0.993
10	62.27	0.0132	0.944	68.42	0.0035	0.998

Weber-Morris 颗粒内扩散模型常用来描述吸附过程的速率控制步骤^[28],相关表达式如下:

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \tag{8}$$

式中, k_i 是粒子内扩散速率常数 [mg·(g·min^{0.5})⁻¹].

以 q_t 对 $t^{0.5}$ 作图并线性拟合 (见图 7),以拟合直线是否是多重线性关系,可判断内扩散作用是否是吸附进程中唯一的控制步骤. 如图 7 所示,数据点的拟合线不经过原点,展现了两个阶段的线性关系,说明 MFS 对 Cd²⁺ 的吸附由两个阶段所控制. 第一个阶段主要是由外扩散阻力影响的外层扩散阶段,此时吸附量上升较快,主要是表面吸附,持续时间约为 120 min; 第二个阶段是由颗粒内扩散主导的平缓吸附过程,吸附时间持续较长.

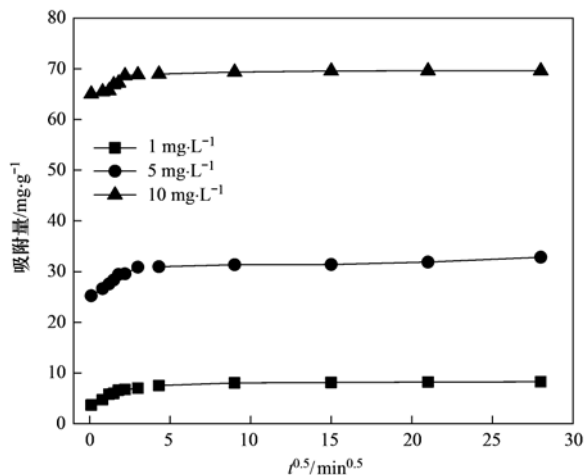


图 7 Cd²⁺ 吸附的颗粒内扩散模型拟合

Fig. 7 Intraparticle diffusion model fitting of Cd²⁺ adsorption

2.4 再生重复性实验

复合材料 MFS 再生 5 次后对 Cd²⁺ 吸附效果如图 8 所示,材料重复使用 3 次后 Cd²⁺ 去除率仍达 73% 以上,表现出了较高的可重复利用性,经济环保性好;且再生后的 MFS 仍具有较好的磁性,可在外加磁场的作用下快速实现磁分离.

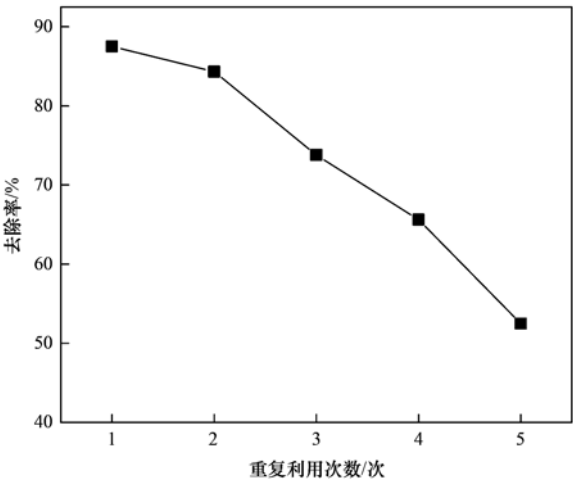


图 8 重复利用次数对吸附去除率的影响

Fig. 8 Effect of reuse times on the adsorption removal rate

2.5 复合材料 MFS 的表征

2.5.1 比表面积分析 (BET)

磁性材料的 BET 分析如表 4 所示,MFS 的比表面积为 72.86 m²·g⁻¹,比 Fe₃O₄ 的比表面积大了 27%,表明 MFS 表面成功负载了 SiO₂ 壳层,提高了 MFS 对于 Cd²⁺ 的吸附性能. MFS 吸附了 Cd²⁺ 后,其比表面积略有减小,可能是由于 Cd²⁺ 的吸附占据和堵塞了吸附材料的微孔. 材料再生后比表面积又有所恢复.

表 4 磁性材料的比表面积				
Table 4 Surface area of magnetic materials				
项目	材料			
	Fe ₃ O ₄	MFS	MFS-Cd ²⁺	R-MFS
比表面积/m ² ·g ⁻¹	53.20	72.86	57.31	67.24

2.5.2 FT-IR 分析

对 Fe₃O₄、MFS 进行傅里叶红外光谱分析,结果如图 9 所示,Fe₃O₄ 和 MFS 均在 578 cm⁻¹和 3 423 cm⁻¹处出现特征宽带,分别对应于 Fe₃O₄ 粒子 Fe—O 的特征吸收峰及其表面羟基的伸缩振动峰. 纳米 Fe₃O₄ 粒子表面由于有大量的羟基存在,与 SiO₂ 表面的羟基发生反应,从而在 3 423 cm⁻¹附近处的羟基吸收峰变弱,说明 Fe₃O₄ 表面羟基已与 SiO₂ 层发生了化学反应. 此外,在 1 379 cm⁻¹处新的吸收峰,也是 Si 元素跟 Fe₃O₄ 粒子的表面羟基反应的有力证据.

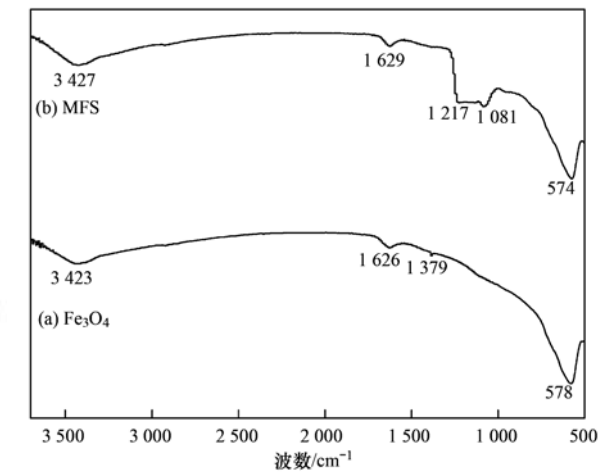


图 9 Fe₃O₄ 和 MFS 的红外谱图
Fig. 9 IR spectra of Fe₃O₄ and MFS

2.5.3 XRD 分析

图 10 中为 Fe₃O₄、MFS、MFS-Cd²⁺ 和 R-MFS 的 XRD 图,从中可以看出,Fe₃O₄ 在衍射仪扫描二倍角 (2θ) 为 22.14°、35.10°、41.45°、50.51°、63.02°、67.37° 和 74.28° 处有较强衍射峰,相对应的晶面分别为 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 且与四氧化三铁标准卡 (JCPDSNO:72-2303) 相同,为标准的反尖晶石型. MFS 的特征峰是位于 2θ 在 20°~30° 的范围内的非晶态衍射峰,且峰强增加,说明 SiO₂ 壳在氧化铁表面的成功包覆^[29]; 此外,SiO₂ 改性后的图谱没有峰的出现,对 Fe₃O₄ 纳米颗粒的晶体结构不会造成破坏,但指数 (111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440) 和 (533) 处的强度均有所降低,因而证明,对 Fe₃O₄ 核的“修饰工艺”不会改变 Fe₃O₄ 纳米粒子的主要

化学成分,但加入非晶材料二氧化硅会加剧纳米粒子的不规则排列和结晶峰强度的降低. MFS-Cd²⁺ 在 2θ 值为 22.14°、35.10°、41.45°、50.51°、63.02°、67.37° 和 74.28° 处的 7 个主峰的位置几乎没有变化,结晶峰强度均有不同程度降低,说明 Cd²⁺ 的吸附不会破坏材料的主体结构. 再生 MFS 的衍射特征峰与吸附前的 MFS 一致,表明再生处理中的酸洗步骤洗脱了吸附在材料的 Cd²⁺.

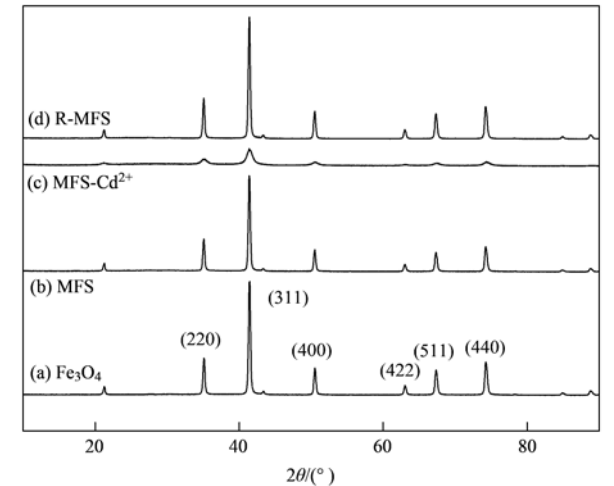


图 10 Fe₃O₄、MFS、MFS-Cd²⁺ 和 R-MFS 的 XRD 图
Fig. 10 X-ray diffraction spectra of Fe₃O₄, MFS, MFS-Cd²⁺, and R-MFS

2.5.4 VSM 分析

材料磁饱和强度是能否实现磁选的关键参数. 图 11 给出了 Fe₃O₄、MFS、MFS-Cd²⁺ 和 R-MFS 的磁化曲线,4 条曲线在常温下均没有表现出磁滞效应与矫顽力,说明 MFS 是超顺磁性材料,饱和磁化强度 (emu·g⁻¹) 分别为 97.40 (Fe₃O₄)、85.38 (MFS)、51.26 (MFS-Cd²⁺) 和 91.52 (R-MFS). 可以看出, MFS 的饱和磁化强度低于 Fe₃O₄,可能是 SiO₂ 与 Fe₃O₄ 结合在一起后使 Fe₃O₄ 的偶极距增大,从而

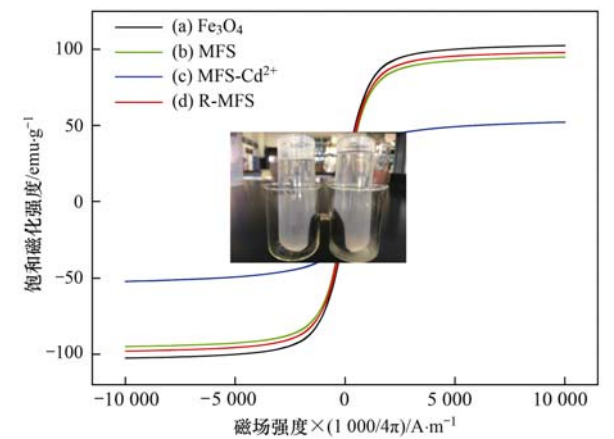


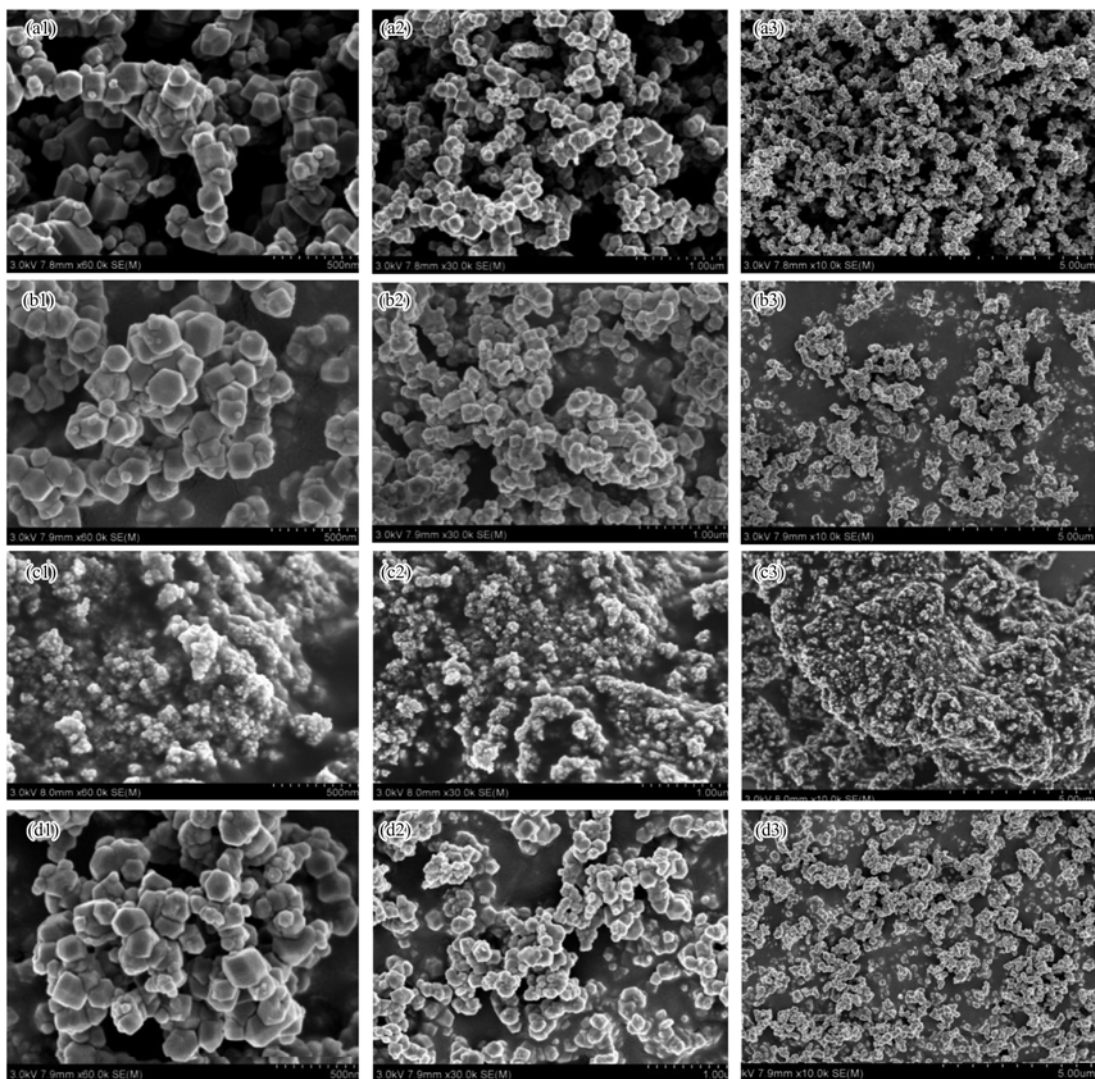
图 11 Fe₃O₄、MFS、MFS-Cd²⁺ 和 R-MFS 的磁滞回线
Fig. 11 Magnetic hysteresis loop of Fe₃O₄, MFS, MFS-Cd²⁺, and R-MFS

使复合材料磁饱和强度降低;而再生后 MFS 的饱和磁化强度甚至高于初次使用的 MFS,原因可能是再生过程中酸洗让材料纯度更高.有研究发现当饱和磁化强度超过 $16.3 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,通过常规磁选足以达到磁分离^[30],因而所制备出的纳米 MFS 磁性材料与镉离子发生作用后可以较容易地通过磁选进行固液分离,具有实际运用的潜力.有研究表明,大部分类似复合材料饱和磁化强度均低于 $40 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[15,17,22,23],而本研究 MFS 的饱和磁化强度高达 $85.38 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,因而 MFS 功能化材料在磁响应方面具有一定的优势,能够提高材料的回收率,降低使用成本.

2.5.5 扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)分析

图 12 分别为 0.5 、 5 和 $1 \mu\text{m}$ 比例尺下, Fe_3O_4 、MFS、MFS- Cd^{2+} 和 R-MFS 的 SEM 表征.从图 12 (a1) ~ 12 (a3) 中可以看出, Fe_3O_4 长短、大小较为一致且表面疏松多孔,平均粒径约为 $15 \sim 22 \text{ nm}$;

图 12(b1) ~ 12 (b3) 中看到 MFS 的核壳结构纳米颗粒的分散情况较好且形貌较为完整,表面突出的颗粒为较规则的球形,在 Fe_3O_4 纳米颗粒球体表面覆盖一层 SiO_2 ,球体直径约 38.7 nm ,比 Fe_3O_4 单体略大, Fe_3O_4 内核部分腔体被 SiO_2 填充.图 12(c1) ~ 12 (c3) 中纳米颗粒与 Cd^{2+} 团聚在一起,内外比表面积减少,形貌不清晰.图 12(d1) ~ 12 (d3) 中纳米粒子重新分散开,形貌基本恢复,可再次用于重金属的吸附. SEM 结果揭示功能化材料可以利用自身的内表面与外表面与镉离子发生作用,对镉离子具有较好的吸附能力.图 13 为 MFS- Cd^{2+} 的 EDS 能谱图,吸附前的材料为均匀的粉末状且表现出良好的分散性[图 13(a)],而吸附后的材料和 Cd^{2+} 聚集成了块状[图 13(c)],图 13(b) 和图 13(d) 为吸附前后元素分析,其 EDS 能谱图中显示吸附前在材料表面仅检测出了 O、Na、P、Si、Al、Ca、Fe 和 Zn[图 13(b)],而在吸附后的 EDS 能谱图中则除了上述元



(a1) ~ (a3) Fe_3O_4 ; (b1) ~ (b3) MFS; (c1) ~ (c3) MFS- Cd^{2+} ; (d1) ~ (d3) R-MFS

图 12 Fe_3O_4 、MFS、MFS- Cd^{2+} 和 R-MFS 的 SEM 图

Fig. 12 SEM images of Fe_3O_4 , MFS, MFS- Cd^{2+} , and R-MFS

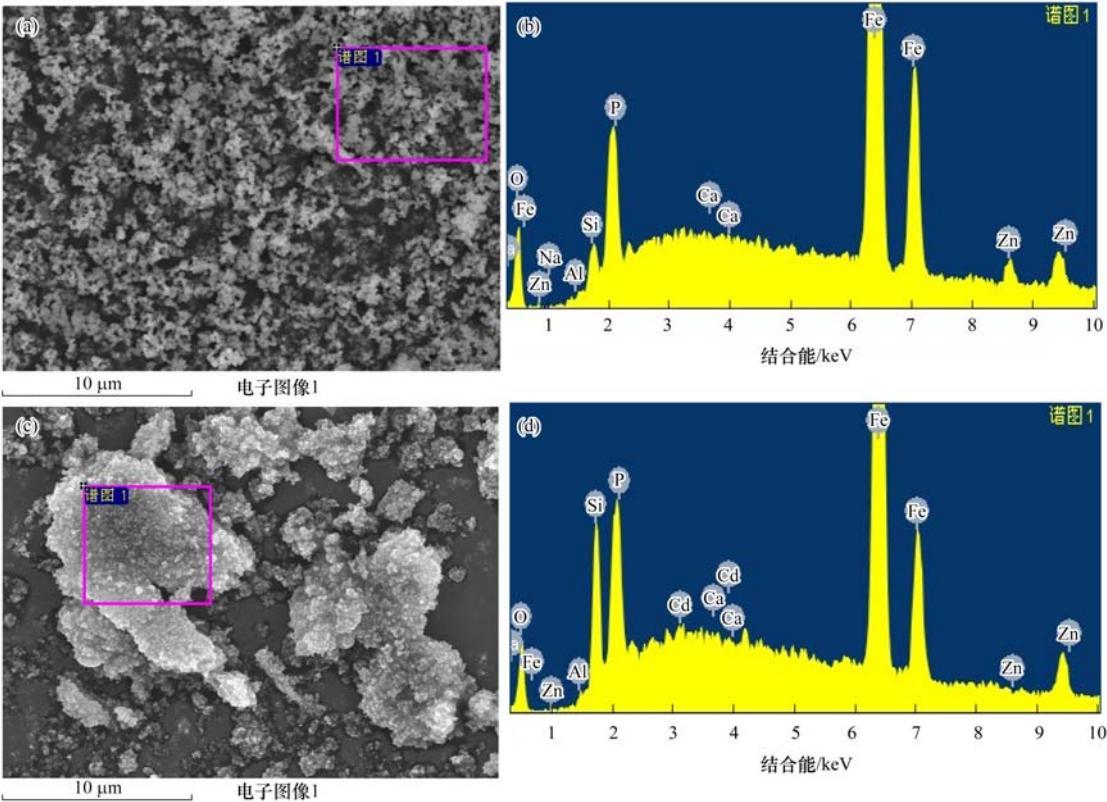


图 13 MFS- Cd^{2+} 的 EDS 能谱图
Fig. 13 EDS spectra of MFS- Cd^{2+}

素,还检测出了 Cd[图 13(d)],说明 Cd^{2+} 被成功吸附到材料上,与材料表面的一OH 发生配位.

2.5.6 XPS 分析

图 14(a)为 MFS- Cd^{2+} 的 XPS 分析,可以看出吸

附前后的 Fe 2p 处的峰形和位置不变,但 MFS 吸附 Cd^{2+} 后的强度在 710 eV 和 725 eV 处明显降低,表明 Fe 和 Cd^{2+} 之间的相互作用形成了络合物^[31]. 此外 MFS 吸附 Cd^{2+} 后在 405.39 eV 处出现了 Cd 3d

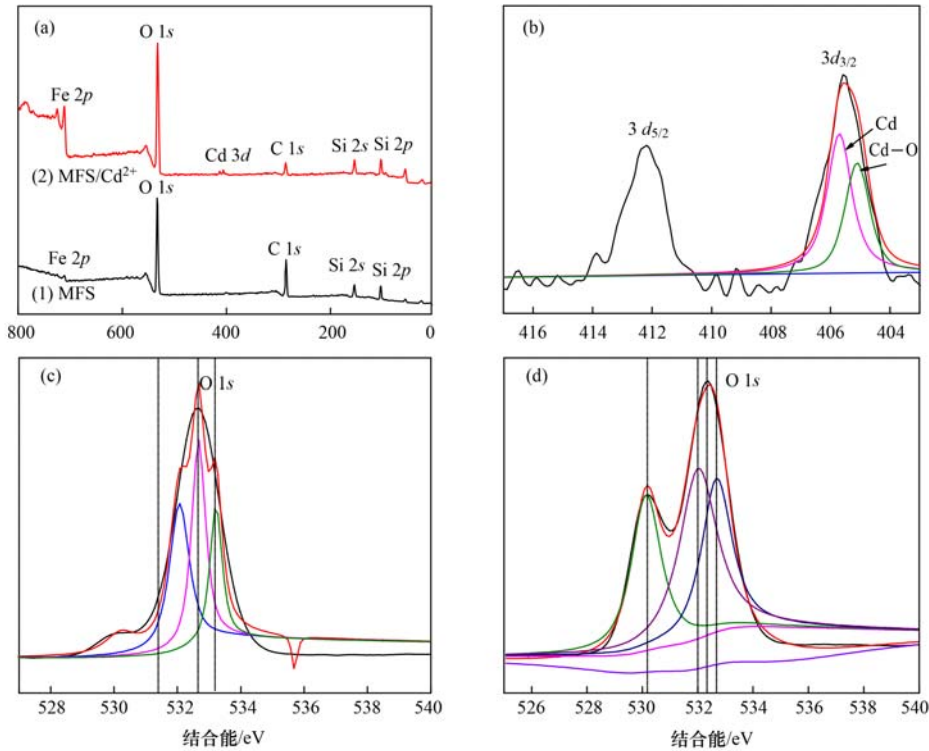


图 14 MFS 吸附 Cd^{2+} 前后 XPS 光谱以及 O 1s 局部宽扫描峰光谱

Fig. 14 XPS spectra and O 1s local wide scanning spectra of MFS before and after adsorption with Cd^{2+}

衍射峰. 图 14(b) 是材料吸附 Cd^{2+} 后检测到的 Cd^{2+} 的分峰图, 其中结合能 404.6 eV 处的峰为 $\text{Cd}-\text{O}$, 说明吸附 Cd^{2+} 后的 MFS 颗粒表面存在 Cd^{2+} , 且没有发生化学价态的变化, Cd^{2+} 通过羟基整合成键与 MFS 发生相互作用. 图 14(c) 和图 14(d) 中 O 1s 在 530.2 eV 与 533.3 eV 处的峰分别对应 $\text{Fe}-\text{O}$, $\text{Cd}-\text{OH}$, 在 533.3 eV 处的峰明显减弱, 在 530.2 eV 处的峰增强, 进一步说明 $-\text{OH}$ 和 Fe 参与了吸附过程^[32]. 可推测 MFS 吸附 Cd^{2+} 的机制主要为 Cd^{2+} 被吸附到材料内外表面与 $-\text{OH}$ 和 $\text{Fe}-\text{O}$ 形成了稳定的金属—O 整合键.

3 结论

(1) 通过共沉淀法成功制备了超顺磁性纳米 MFS 功能化材料, MFS 对 Cd^{2+} 的吸附过程符合 Langmuir 方程, 最大吸附容量为 $69.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 吸附动力学符合拟二级动力学方程; 吸附率随着温度的升高而升高, MFS 材料对 Cd^{2+} 的吸附是一个自发、吸热和熵增的过程; 溶液的初始 pH 值对 MFS 吸附 Cd^{2+} 效果影响较大, pH = 7 时去除率最大, 可达到 87.82%; 干扰离子 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 NO_3^- 这 4 种离子抑制了 MFS 对镉的吸附.

(2) BET、SEM、FT-IR 和 XPS 等表征分析证明, SiO_2 对于 Fe_3O_4 的修饰使 MFS 比表面积增加, 增加了材料对 Cd^{2+} 的吸附能力; MFS- Cd^{2+} 和 R-MFS 呈现出较强的超顺磁性, 在外加磁性的作用下能快速实现材料和重金属 Cd^{2+} 的回收利用, 同时 MFS 重复再生 3 次后 Cd^{2+} 去除率仍达 73% 以上, 表现出了良好的可重复利用性; MFS 主要通过表面的 $-\text{OH}$ 与 Cd^{2+} 发生配位反应, 从而对 Cd^{2+} 具有较强的吸附能力.

参考文献:

- [1] Riederer A M, Belova A, George B J, *et al.* Urinary cadmium in the 1999-2008 U. S. national health and nutrition examination survey (NHANES) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(2): 1137-1147.
- [2] Hamid Y, Tang L, Hussain B, *et al.* Efficiency of lime, biochar, Fe containing biochar and composite amendments for Cd and Pb immobilization in a co-contaminated alluvial soil [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **257**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113609.
- [3] 张盼青, 王利军. 磁性纳米 Fe_3O_4 的制备及其对 Cr^{6+} 的吸附 [J]. *净水技术*, 2020, **39**(6): 112-120.
Zhang P Q, Wang L J. Preparation of magnetic nano- Fe_3O_4 and the adsorption on Cr^{6+} [J]. *Water Purification Technology*, 2020, **39**(6): 112-120.
- [4] 刘忠煌. 纳米四氧化三铁的制备及其对含酚废水的处理 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2010.
Liu Z H. Synthesis of nano- Fe_3O_4 and its treatment of phenolic wastewater [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2010.
- [5] 彭振, 姚可夫. 磁性纳米 Fe_3O_4 颗粒的制备及在染料废水处理中的应用 [J]. *化工新型材料*, 2014, **42**(12): 223-225.
Peng Z, Yao K F. Preparation of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles and its application in treatment of dye wastewater [J]. *New Chemical Materials*, 2014, **42**(12): 223-225.
- [6] 成翠兰, 毋伟, 沈淑玲, 等. 纳米四氧化三铁吸附水中汞离子的研究 [J]. *北京化工大学学报*, 2008, **35**(3): 5-8.
Cheng C L, Wu W, Shen S L, *et al.* Adsorption of Hg^{2+} from water by nano- Fe_3O_4 particles [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2008, **35**(3): 5-8.
- [7] 柴多里, 储志兵, 杨保俊, 等. 纳米四氧化三铁吸附水溶液中砷的研究 [J]. *硅酸盐学报*, 2011, **39**(3): 419-423.
Chai D L, Chu Z B, Yang B J, *et al.* Adsorption of arsenic from aqueous solution with nano-particles of magnetite black [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, **39**(3): 419-423.
- [8] 付佳, 许启明, 李宁. 纳米四氧化三铁化学法制备及其应用 [J]. *无机盐工业*, 2007, **39**(10): 5-7.
Fu J, Xu Q M, Li N. Chemical preparation and application of ferroferric oxide nano-particles [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2007, **39**(10): 5-7.
- [9] 罗维, 郭茹瑶, 薛冰纯, 等. Fe_3O_4 磁性纳米材料在水处理中的应用研究进展 [J]. *分析科学学报*, 2020, **36**(5): 690-694.
Luo W, Guo R Y, Xue B C, *et al.* Research progress of Fe_3O_4 magnetic nanomaterial in water treatment [J]. *Journal of Analytical Science*, 2020, **36**(5): 690-694.
- [10] Alijani H, Noori A, Faridi N, *et al.* Aptamer-functionalized Fe_3O_4 @ MOF nanocarrier for targeted drug delivery and fluorescence imaging of the triple-negative MDA-MB-231 breast cancer cells [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, **292**, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121680.
- [11] 宋群. Fe_3O_4 @ SiO_2 @FTA 磁球的合成及其应用于低丰度肽和蛋白质的富集研究 [D]. 南京: 南京大学, 2015.
Song Q. Synthesis of Fe^{III} -TA films-functionalized magnetic silica microspheres for the enrichment of low-abundance peptides and proteins [D]. Nanjing: Nanjing University, 2015.
- [12] Wen W, Wu L, Chen Y, *et al.* Ultra-small Fe_3O_4 nanoparticles for nuclei targeting drug delivery and photothermal therapy [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2020, **58**, doi: 10.1016/j.jddst.2020.101782.
- [13] De Oliveira R L, Da Silva M F, Da Silva S P, *et al.* Fructooligosaccharides production by an *Aspergillus aculeatus* commercial enzyme preparation with fructosyltransferase activity covalently immobilized on Fe_3O_4 -chitosan-magnetic nanoparticles [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, **150**: 922-929.
- [14] 李根. 磁性介孔二氧化硅复合材料 [D]. 长春: 吉林大学, 2013.
Li G. Magnetic mesoporous silica composite materials [D]. Changchun: Jilin University, 2013.
- [15] 魏婉. 功能化的 SiO_2 基复合纳米药物载体的制备及性能研究 [D]. 保定: 河北大学, 2017.
Wei W. Functionalization of SiO_2 -based hybrid drug carriers: preparation and properties [D]. Baoding: Hebei University, 2017.
- [16] 徐需雯. 磁性 SiO_2 介孔材料的研制及污水净化的应用 [D]. 扬州: 扬州大学, 2018.
- [17] 徐尚元. 磁性介孔氧化硅复合材料的功能化制备及应用 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
Xu S Y. Preparation and application of magnetic mesoporous silica composites [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture

- and Technology, 2017.
- [18] Liu G F, Liao L, Dai Z M, *et al.* Organic adsorbents modified with citric acid and Fe_3O_4 enhance the removal of Cd and Pb in contaminated solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **395**, doi: 10.1016/j.cej.2020.125108.
- [19] Shabani E, Salimi F, Jahangiri A. Removal of arsenic and copper from water solution using magnetic iron/bentonite nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Bentonite}$) [J]. Silicon, 2019, **11** (2): 961-971.
- [20] Xin X D, Wei Q, Yang J, *et al.* Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe_3O_4 nanoparticles [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **184**: 132-140.
- [21] 陈洁. 改性壳聚糖及其对水体重金属 Cu、Cd 的吸附研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
Chen J. Chitosan modification and its adsorption of heavy metals Cu、Cd in water [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [22] 刘洪宝. 海泡石@四氧化三铁磁致取向材料的制备及性能研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
- [23] 李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 等. 纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生 [J]. 环境科学, 2019, **40** (4): 1849-1856.
Li Y J, Yang Z M, Chen Y C, *et al.* Adsorption, reclaim, and regeneration of Cd by magnetic calcium dihydrogen phosphate nanoparticles [J]. Environmental Science, 2019, **40** (4): 1849-1856.
- [24] Feng Y, Gong J L, Zeng G M, *et al.* Adsorption of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **162** (2): 487-494.
- [25] Tang N, Niu C G, Li X T, *et al.* Efficient removal of Cd^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution with amino-and thiol-functionalized activated carbon: isotherm and kinetics modeling [J]. Science of the Total Environment, 2018, **635**: 1331-1344.
- [26] 周代华, 李学垣, 徐凤琳, 等. 用质量作用模型描述重金属离子在土壤中的吸附特点 [J]. 环境科学学报, 1996, **16** (4): 425-430.
- [27] Xiong Y H, Ye F G, Zhang C, *et al.* Synthesis of magnetic porous $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}@\text{HKUST-1}$ composites for efficient removal of dyes and heavy metal ions from aqueous solution [J]. RSC Advances, 2014, **5** (7): 5164-5172.
- [28] Weber Jr W J, Morris J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution [J]. ASCE Sanitary Engineering Division Journal, 1963, **1** (2): 1-2.
- [29] 许龙飞, 张志力, 李德才, 等. 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 复合纳米颗粒的制备与表征 [J]. 中国粉体技术, 2017, **23** (2): 84-87.
Xu L F, Zhang Z L, Li D C, *et al.* Preparation and characterization of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ composite particles [J]. China Powder Science and Technology, 2017, **23** (2): 84-87.
- [30] Ma Z Y, Guan Y P, Liu H Z. Synthesis and characterization of micron-sized monodisperse superparamagnetic polymer particles with amino groups [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005, **43** (15): 3433-3439.
- [31] Chen M Q, Wu P X, Yu L F, *et al.* FeOOH -loaded MnO_2 nanocomposite: an efficient emergency material for thallium pollution incident [J]. Journal of Environmental Management, 2017, **192**: 31-38.
- [32] Guivar J A R, Sanches E A, Bruns F, *et al.* Vacancy ordered $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles functionalized with nanohydroxyapatite: XRD, FTIR, TEM, XPS and Mössbauer studies [J]. Applied Surface Science, 2016, **389**: 721-734.

CONTENTS

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