

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第8期

Vol.39 No.8

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

我国城市 PM _{2.5} 污染的健康风险及经济损失评价	李惠娟, 周德群, 魏永杰 (3467)
冬季电力行业对长江中游城市群空气质量影响	孙晓伟, 郭秀锐, 程水源 (3476)
基于区域传输矩阵和 PM _{2.5} 达标约束的大气容量计算方法	李敏辉, 廖程浩, 杨柳林, 曾武涛, 唐喜斌 (3485)
利用 SPAMS 研究天津市夏季环境空气中细颗粒物化学组成特征	温杰, 史旭荣, 田瑛泽, 徐娇, 史国良, 冯银厂 (3492)
重庆市北碚城区气溶胶中有机碳和元素碳的污染特征	彭小乐, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 陈建博, 江长胜 (3502)
杭甬地区大气中含碳气溶胶特征及来源分析	徐宏辉, 徐婧莎, 何俊, 浦静姣, 齐冰, 杜荣光 (3511)
城市生活垃圾露天焚烧 PM _{2.5} 及其组分排放特征	王艳, 郝伟伟, 程珂, 支国瑞, 易鹏, 樊静, 张洋 (3518)
民用燃煤排放分级颗粒物中碳组分排放因子	杨国威, 孔少飞, 郑淑睿, 吴剑, 郑明明, 郑煌, 严沁, 刘海彪, 王伟, 吴方琪, 程溢 (3524)
大连地区夏季非甲烷烃 (NMHC) 特征及其来源解析	纪德钰 (3535)
“十三五”挥发性有机物总量控制情景分析	张嘉妮, 陈小方, 梁小明, 柯云婷, 范丽雅, 叶代启 (3544)
浙江省包装印刷行业挥发性有机物排放特征及排放系数	王家德, 吕建璋, 李文娟, 顾震宇, 缪孝平 (3552)
有机溶剂使用企业挥发性恶臭有机物排放特征及特征物质识别	翟增秀, 孟洁, 王巨, 翟友存, 曹阳, 邹克华 (3557)
基于 MODIS_C006 的乌鲁木齐 10 年气溶胶光学厚度变化特征	胡俊, 亢燕铭, 陈勇航, 刘鑫, 李霞, 刘琼 (3563)
基于路网车流量的北京城市副中心机动车污染控制情景	樊守彬, 郭津津, 李雪峰 (3571)
北京典型跑步区域空气污染特征及跑步者呼吸暴露	陶双成, 高硕吟, 熊新竹, 姚嘉林, 邓顺熙 (3580)
丹江口水库调水前后表层沉积物营养盐和重金属时空变化	李冰, 王亚, 郑钊, 许信, 辛英督, 黄进, 郭诗君, 毕升阁, 胡兰群, 陈兆进, 李玉英 (3591)
太湖北部湖区春、冬季节天然有机质的荧光特征及环境意义	吕伟伟, 姚昕, 张保华 (3601)
太湖重点区域水环境中邻苯二甲酸酯的污染水平及生态风险评价	朱冰清, 高占啟, 胡冠九, 王骏飞, 于南洋, 韦斯 (3614)
台风强降雨输入水源水库悬浮泥沙的氮磷吸附特性	姚玲爱, 赵学敏, 马千里, 梁荣昌, 夏北成, 卓琼芳 (3622)
珠江三角洲高碑地下水赋存环境特征及成因分析	张昌延, 何江涛, 张小文, 倪泽华 (3631)
有机污染物对杭州湾海域浮游细菌群落的影响	宣丽霞, 戴文芳, 郁维娜, 周素明, 欧昌荣, 熊金波 (3640)
澜沧江流域浮游细菌群落结构特征及驱动因子分析	程豹, 望雪, 徐雅倩, 杨正健, 刘德富, 马骏 (3649)
碧流河水库细菌群落结构特征及其关键驱动因子	王欢, 赵文, 谢在刚, 魏杰, 姜洋 (3660)
浑河底泥反硝化厌氧甲烷氧化菌群落多样性的时空分布特征及其与环境因子关系分析	张亚迪, 宋永会, 彭剑桥, 张剑桥, 张盼月, 刘瑞霞, 石国强 (3670)
人类活动对河流沉积物中反硝化厌氧甲烷氧化菌群落特征的影响	刘洋, 陈永娟, 王晓燕, 许康利 (3677)
外源氮输入对不同土地利用排水沟底泥反硝化和 N ₂ O 排放影响	余冬立, 陈心逸, 高雪梅, 张文娟, 夏永秋 (3689)
雨水管道沉积物沉淀特性及主要污染物含量分布	尚宇, 周毅, 廖安意, 方正 (3696)
水体中 Cr(VI) 对不同混凝剂混凝过程的影响	高倩, 张大为, 徐慧, 徐建坤, 张崇森, 王东升 (3704)
Co ₃ O ₄ /BiVO ₄ 复合阳极活化过一硫酸盐强化光电催化降解双酚 A	李蒋, 王雁, 张秀芳, 赵旭 (3713)
海藻酸钙/生物炭复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能和机制	于长江, 董心雨, 王苗, 林强 (3719)
磁性生物炭对水中 CIP 和 OFL 的吸附行为和机制	赵华轩, 郎印海 (3729)
污水中新精神活性物质的分析方法优化及验证	陈培培, 杜鹏, 周子雷, 徐泽琼, 高婷婷, 李喜青 (3736)
臭氧-CNT 膜改性联用工艺对 PVDF 中空纤维膜污染进程的缓解	关羽琪, 王凯伦, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马艳林, 栾桂荣, 郭瑾 (3744)
阴离子交换树脂生物再生去除硝酸盐氮	叶婷, 张光, 王珂, 双陈冬, 李爱民 (3753)
普鲁士蓝@酵母菌催化剂的合成及其 Fenton 性能	陈思, 白波, 王洪林, 索有瑞 (3759)
PN/A 双菌层系统的构建及其脱氮性能	许静怡, 杜俊, 杨一峰, 吕峰, 夏四清 (3767)
苯酚对 EBPR 系统除磷性能的抑制作用	马娟, 王瑾, 俞小军, 周猛, 李光银, 孙洪伟 (3775)
反硝化-短程硝化-厌氧氨氧化工艺处理晚期垃圾渗滤液的脱氮除碳性能	王凡, 陆明羽, 殷记强, 李祥, 黄勇 (3782)
好/厌氧条件下反硝化细菌脱氮特性与功能基因	康鹏亮, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 商潘路, 刘珍芳, 王跃, 谭欣林 (3789)
苯并[a]芘厌氧降解的苯酚共基质协同作用与污泥微生物特性	吴海珍, 胡肖怡, 王鸣, 韦景悦, 范一文, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (3797)
污泥超高温堆肥过程中 DOM 结构的光谱分析	刘晓明, 余震, 周普雄, 罗海林, 王跃强, 廖汉鹏, 周顺桂 (3807)
生物炭对华北农田土壤 N ₂ O 通量及相关功能基因丰度的影响	刘杏认, 赵光昕, 张晴雯, 田秀平 (3816)
设施菜田土壤 N ₂ O 产生对 O ₂ 的响应	陈吉吉, 宋贺, 曹文超, 王乙然, 王敬国 (3826)
利用 μ -XRF 和 XANES 研究铅锌矿区土壤铅形态及其生物有效性	孙晓艳, 柳检, 罗立强 (3835)
南京市铅锌矿采矿场土壤重金属污染评价及优势植物重金属富集特征	李俊凯, 张丹, 周培, 刘群录 (3845)
Fe-Al 改性硅藻土的制备及其对土壤 Cd 污染固定化效果	杨雨中, 朱健, 肖媛媛, 谭蓉, 王平, 陈润华, 徐海音, 杨雄 (3854)
基于稳定碳同位素技术的干旱区绿洲土壤有机碳向无机碳的转移	李杨梅, 贡璐, 安申群, 孙力, 陈新 (3867)
生境过滤驱动庞泉沟华北落叶松林土壤真菌群落的构建过程	赵鹏宇, 李鑫, 柴宝峰 (3876)
转 cry1Ab 和 epsps 基因玉米 C0030.3.5 对土壤固氮细菌丰度和群落结构的影响	王蕊, 朱珂, 李刚, 刘惠芬, 王晶, 修伟明, 赵建宁, 杨殿林 (3885)
脱硫石膏对稻田 CH ₄ 释放及其功能微生物种群的影响	胡翔宇, 向秋洁, 木志坚 (3894)
长期施肥对不同深度稻田土壤碳氮水解酶活性的影响特征	杜林森, 唐美铃, 祝贞科, 魏亮, 魏晓梦, 周萍, 葛体达, 王久荣, 邹冬生, 吴金水 (3901)
黄河口滨岸潮滩湿地泥沙沉积及外源 Cd 输入对碱蓬物质量分配及抗氧化酶活性的影响	宋红丽, 王立志, 郁万妮, 吴希媛 (3910)
黄河下游开封段引黄灌区小麦中重金属污染特征及健康风险评价	康国华, 张鹏岩, 李颜颜, 杨丹, 庞博, 何坚坚, 闫宇航 (3917)
氧化石墨烯对邻苯二甲酸二丁酯藻毒性的影响	涂海峰, 刘成, 王宇擎, 储祺, 侯晓冬, 李锋民 (3927)
有机物对厌氧氨氧化微生物燃料电池脱氮产电性能的影响	祖波, 马兰, 刘波, 卢培利, 许君 (3937)
中国氢燃料电池车燃料生命周期的化石能源消耗和 CO ₂ 排放	林婷, 吴焯, 何晓婧, 张少君, 郝吉明 (3946)
气溶胶水相反应生成二次有机气溶胶研究进展	叶招莲, 瞿珍秀, 马帅帅, 盖鑫磊 (3954)
《环境科学》征订启事 (3543)	《环境科学》征稿简则 (3570)
信息 (3600, 3728, 3844)	

磁性生物炭对水中 CIP 和 OFL 的吸附行为和机制

赵华轩¹, 郎印海^{1,2*}

(1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 采用化学共沉淀方法将 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和芦苇生物质材料进行复合, 然后于 873.15 K 限氧热解制备出具有磁分离及高吸附性能的磁性生物炭(MBC)。利用 SEM、BET、FTIR 和 VSM 等对其理化性质进行表征, 并考察了 MBC 对水中环丙沙星(CIP)和氧氟沙星(OFL)的吸附行为和机制。结果表明, MBC 表面含有大量的含氧官能团, 比表面积和总孔体积分别为 $254.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.257 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附有很强的 pH 和温度依赖性。不同 pH 下, CIP 和 OFL 各形态离子(阳离子、两性离子和阴离子)对吸附的贡献不同。MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附过程为自发、熵增的吸热过程。CIP 和 OFL 在磁性炭上的吸附动力学符合准二级动力学模型, 吸附等温线符合 Langmuir 模型。MBC 对 CIP 和 OFL 的平衡吸附量分别为 $27.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $22.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。孔填充作用、 π - π 电子供体受体作用、氢键作用、疏水作用和静电作用可能是 MBC 吸附 CIP 和 OFL 的重要机制。

关键词: 环丙沙星; 氧氟沙星; 磁性生物炭; 离子形态贡献; 吸附机制

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)08-3729-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201712138

Behaviors and Mechanisms of CIP and OFL Adsorption by Magnetic Biochar

ZHAO Hua-xuan¹, LANG Yin-hai^{1,2*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: A magnetic reed biochar (MBC) was fabricated through chemical coprecipitation first and subsequent pyrolysis of reed stalk powder precipitated with $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ at 873.15 K. The structure and properties of the MBC were characterized using SEM, BET, FTIR, and VSM. Adsorption experiments were carried out to investigate the adsorption behaviors and mechanisms of ciprofloxacin (CIP) and ofloxacin (OFL) onto the MBC. The MBC possessed roughness and pores within its structure and contained a large amount of oxygen-containing functional groups on the surface. The BET surface area of the MBC was $254.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, and the total pore volume was $0.257 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, thus the MBC exhibited a relatively high porosity. The adsorption process was found to be pH and temperature dependent. The relative contributions of adsorbate species (cations, zwitterions, and anions) to overall adsorption varied for different pH values. Thermodynamic parameters indicated that the CIP and OFL adsorption onto MBC was a spontaneous, endothermic, and entropy-increasing process. Kinetics and isotherm data of CIP and OFL adsorption onto MBC were well depicted by the pseudo-second-order model and the Langmuir model. The equilibrium adsorption capacities of CIP and OFL onto MBC were $27.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $22.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Pore-filling effects, π - π interaction between electron donors and acceptors, hydrogen bonding formation, hydrophobic interaction, and electrostatic interaction may be important mechanisms for CIP and OFL adsorption onto the MBC.

Key words: ciprofloxacin (CIP); ofloxacin (OFL); magnetic biochar (MBC); species contribution; sorption mechanism

随着药物制造业的发展, 来自抗生素的污染越来越严重。环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)和氧氟沙星(ofloxacin, OFL)是喹诺酮类抗生素, 被广泛用于治疗人畜细菌感染^[1,2]。这类药物在生物体内代谢不完全, 绝大多数的口服剂量直接通过尿液等排出体外, 最终进入水生生态系统^[3,4]。CIP 和 OFL 在工业生产过程中的排放, 也会进入自然水体^[5]。即使地表水中的 CIP 和 OFL 的浓度很低, 也能使环境中的微生物产生严重的抗药性, 扰乱生态系统的平衡, 最终威胁人类健康^[6]。

吸附法能有效去除水中抗生素, 具有很强的应用前景^[2,6~8]。磁性炭原材料来源广泛、多功能性强、价格低廉, 磁化后的炭质材料还可以形成新的

吸附位点, 从而增强其吸附性能^[9]。吸附完成后, 磁性炭能够在外部磁场作用下被吸出, 实现简单高效的固液分离^[10,11]。磁性炭制备方法多样, 可分为液相沉淀法, 浸渍热解法, 高压水热法等^[12~14]。近年来, 磁性炭在喹诺酮类抗生素废水处理中应用广泛^[1,14]。已有报道证明磁性炭对喹诺酮类抗生素的吸附有很强的 pH 依赖性^[14]。但是, CIP 和 OFL 离子形态对磁性炭吸附的贡献却鲜有报道。同时, 对 CIP 和 OFL 的吸附行为和机制尚需进一步地探究。

收稿日期: 2017-12-19; 修订日期: 2018-01-21

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2016EEM28)

作者简介: 赵华轩(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为抗生素废水处理, E-mail: lyghzzhx@163.com

* 通信作者, E-mail: yhlang@ouc.edu.cn

本研究采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 化学共沉淀方法制备出磁性生物炭(MBC), 确定 MBC 对水中 CIP 和 OFL 的吸附行为, 并探究 MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附机制.

1 材料与方法

1.1 实验材料和仪器

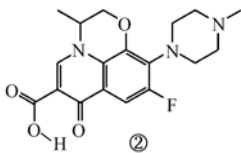
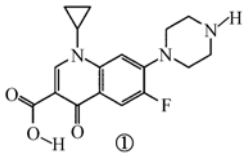
环丙沙星、氧氟沙星标准品(纯度 > 98%, 上海阿拉丁), 其基本性质见表 1. 芦苇秸秆采自辽河苇田湿地. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、HCl 均为分析纯, 实验用水为超纯水.

实验仪器: RSV1 型空气恒温振荡器, Alpha-1860AS 紫外-可见分光光度计.

表 1 CIP 和 OFL 的基本性质

Table 1 Basic properties of CIP and OFL

名称	$\text{p}K_{\text{a}1}$	$\text{p}K_{\text{a}2}$	$\lg P$	相对分子质量	结构式
盐酸环丙沙星(CIP)	6.10	8.70	1.98	367.81	①
氧氟沙星(OFL)	6.05	8.22	1.55	361.37	②



1.2 磁性生物炭的制备和表征

磁性生物炭(MBC)的制备参照 Chen 等的方法^[15]. 分别称取 4.00 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 3.70 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶于超纯水中, 加入 10 g 芦苇原料, 超声搅拌 1 h. 用 NaOH 调节体系 pH 为 10~12, 老化 12 h. 然后在 873.15 K 下热解 2 h 制得 MBC, 水洗中性过 100 目筛备用.

C、H、O、S、N 的含量用元素分析仪(vario EL III 型, 德国)测定, Fe 含量由差减法计算得出; 扫描电镜(SEM, JEOL JSM 840A 型, 日本)用于表面结构和形态表征; 采用比表面积和孔隙度分析仪表征样品孔隙情况(ASAP2020-M + C 型, 美国); 样品的磁化强度使用振动样品磁强计(VSM, Lake Shore 7410, 美国)测定; 傅里叶红外光谱仪(Nicolet FTIR 6700, 美国)波长扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ; 采用 Boehm 滴定法测定表面含氧官能团含

量^[16]; 零点电荷采用滴定法测得^[17].

1.3 吸附实验

将 100 mL 的 CIP 或 OFL 溶液和 50 mg 的 MBC 加入 150 mL 锥形瓶中, 298.15 K 下以 190 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 24 h. 初始溶液 pH 为 7.0 ± 0.1 (pH 影响实验除外). 在 pH 影响实验中, CIP 和 OFL 的初始质量浓度为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 HCl 和 NaOH 调节 pH 为 3~12. 在温度影响实验中, 反应温度为 288.15、298.15 和 308.15 K, CIP 和 OFL 的初始质量浓度为 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 吸附动力学实验的振荡时间为 0.5、1、2、4、6、8、12、20、24 h. 在吸附等温实验中, CIP 和 OFL 的初始质量浓度范围为 2~80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 吸附结束后, 用磁铁分离, 采用紫外-可见分光光度计分别于 272 nm 和 294 nm 处测定上清液的吸光度, 计算 CIP 和 OFL 浓度. MBC 对 CIP 或 OFL 的平衡吸附量 q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 按照式(1)计算:

$$q_e = \frac{V(\rho_0 - \rho_e)}{m} \quad (1)$$

式中, ρ_0 和 ρ_e 分别为吸附前和吸附平衡时 CIP 或 OFL 的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), V 为溶液体积(L), m 为 MBC 质量(g).

2 结果与讨论

2.1 MBC 的理化性质表征

MBC 的基本理化性质如表 2 所示. 从中可知, 制备的 MBC 上负载的 Fe 的质量分数达 24.57%. 利用滴定法测得其零点电荷为 7.7. 图 1(a) 中 N_2 吸附-脱附等温线属于 IUPAC 分类中的 IV 型, 在相对压力为 0.4~0.99 区域内出现了 H3 型滞后环, 表明 MBC 中存在较多的介孔, 这与 Yu 等^[5] 和 Lian 等^[18] 的研究结果一致. 由图 1(b) 可知 MBC 的孔径主要分布在 0~50 nm 和 50~200 nm, 其平均孔径为 4.04 nm. 介孔的存在有利于抗生素分子扩散到 MBC 的表面和内部^[1]. 由 N_2 吸附脱附结果得 MBC 的 BET 比表面积和总孔体积分别为 254.6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 0.257 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 图 2 显示 MBC 的饱和磁化强度为 6.71 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 表现出较强的磁性, 有利于 MBC 从溶液中分离出来.

表 2 MBC 的基本理化性质

Table 2 Physico-chemical characteristics of the MBC

吸附剂	质量分数/%						比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	总孔体积 $/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 $/\text{nm}$
	C	H	S	N	O	Fe			
MBC	40.13	1.86	5.91	0.38	27.15	24.57	254.6	0.257	4.04

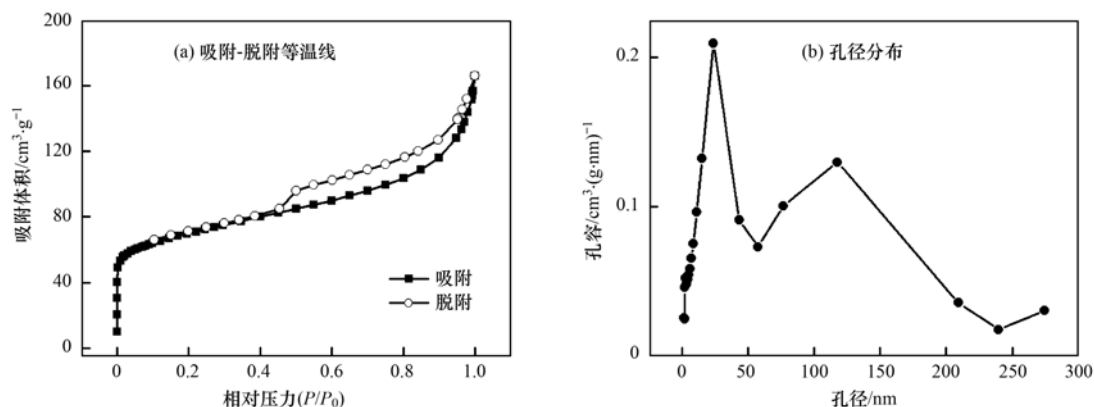
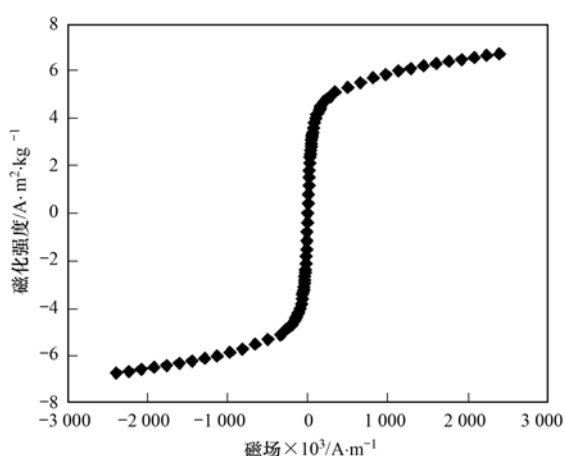
图1 MBC 的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布Fig. 1 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution for the MBC

图2 MBC 的磁滞曲线

Fig. 2 Magnetic hysteresis curve of the MBC

由 SEM 图 3(a) 可知, MBC 仍然保留有生物炭材料的多孔结构. 图 3(b) 表明不规则的铁氧化物颗粒分散在 MBC 表面, 呈现出凹凸不平的表面形貌. 粗糙多孔的表面结构和形态有利于 MBC 吸附水中的 CIP 和 OFL. Baig 等用类似的方法制备了磁性甜根子草炭, 观察到了相同的表面形貌特征^[19].

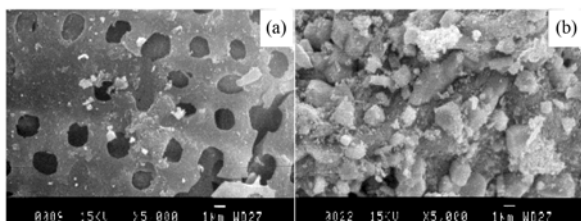


图3 MBC 的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of the MBC

由 MBC 的红外光谱图可知(图 4), 在 3 418、1 606、1 088、566 cm^{-1} 处存在强的吸收峰. 566 cm^{-1} 处对应 Fe—O 的伸缩振动, 证明磁性炭上存在 Fe_3O_4 ^[19]. 3 418 cm^{-1} 附近的宽峰为羟基 (—OH)

的伸缩振动, 1 606 cm^{-1} 处为 C=C 和 C=O 的伸缩振动, 1 088 cm^{-1} 为 C—O 的伸缩振动吸收峰^[19~21]. 以上结果表明 MBC 含有丰富的含氧官能团和芳香基团. 由 Boehm 滴定法测得 MBC 表面含氧官能团总量为 1.598 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 包括羧基、内酯基、酚羟基和羰基. 这些含氧官能团可以与 CIP 和 OFL 分子结构中的 F、O 和 N 原子间形成氢键, 利于 MBC 吸附 CIP 和 OFL.

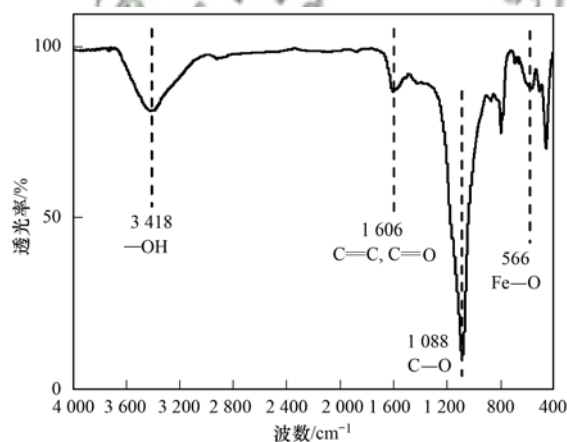


图4 MBC 的红外光谱图

Fig. 4 FTIR analysis spectra of the MBC

2.2 pH 对磁性生物炭吸附的影响

吸附系数 (K_d , $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) 由式(2) 计算得出^[22], 在相同的初始浓度下, K_d 值同时反映了吸附亲和力和吸附性能的强弱. K_d 值越大, MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附亲和力越大, 吸附性能越强. 由图 5 可知, 在 pH 为 3~5 时, K_d 值随 pH 的增大而增大, 当 pH 值达 5.0 时, K_d 值达到最大, 当 pH 为 5~12 时, K_d 值随 pH 的增大而减小.

$$K_d = \frac{q_e}{\rho_e} = \left(\frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_e} \right) \frac{V}{m} \quad (2)$$

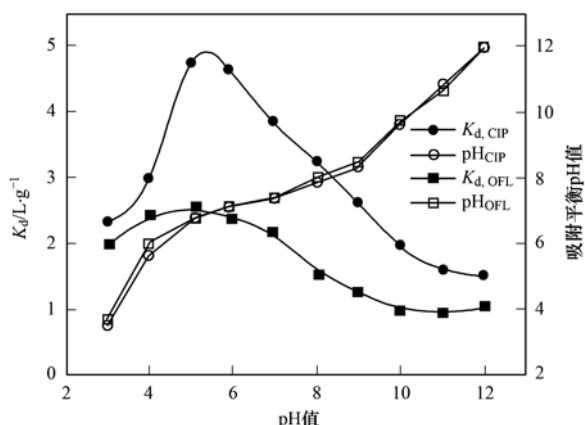


图5 溶液 pH 值对 MBC 吸附 CIP 和 OFL 的影响

Fig. 5 Effect of pH values on CIP and OFL adsorption by MBC

CIP ($pK_{a1} = 6.10$, $pK_{a2} = 8.70$) 和 OFL ($pK_{a1} = 6.05$, $pK_{a2} = 8.22$) 随着溶液 pH 的变化呈阳离子、两性离子和阴离子形态^[2]. pH 明显影响 MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附. 当 $3 < \text{pH} < 5$ 时, 溶液中 CIP 和 OFL 主要以 CIP^+ 和 OFL^+ 形态存在, 此时 MBC 表面带正电荷 (MBC 的零点电荷为 7.7), CIP^+ 和 OFL^+ 与 MBC 表面正电荷间存在静电斥力, 抑制吸附作用^[2]. 在酸性和中性溶液中, CIP 和 OFL 分子结构中的—F、—OH 和 —NH— 等基团, 可以与 MBC 表面质子化的含氧官能团形成氢键促进吸附. 随 pH 升高, 静电斥力作用减弱, 氢键作用增强, 吸附作用也逐渐增强. 由图 5 可知, 初始 pH 值为 5 时 (K_d 值最大), 吸附平衡后 pH 值近似为 7. 溶液中吸附质主要形态为 CIP^+ 和 OFL^+ , 此时 CIP 和 OFL 的溶解度最低, 疏水作用对吸附起促进作用^[23]. 与之类似, Ahmed 等^[22] 在研究磺胺类抗生素吸附时, 发现吸附剂在吸附过程中会不断释放 H^+ 中和溶液中的 OH^- , 吸附峰值向中性方向偏移. 随溶液 pH 从 6.0 升高至 9.0, 疏水作用逐渐减弱, MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附也逐渐减小. 当 $\text{pH} > 9.0$, 吸附质主要以 CIP^- 和 OFL^- 形态存在, MBC 表面带负电荷, CIP^- 和 OFL^- 与 MBC 的静电斥力抑制吸附.

为了确定 CIP 和 OFL 离子形态对 MBC 吸附的贡献, 首先利用 pK_{a1} 和 pK_{a2} 计算不同 pH 时 CIP 和 OFL 的阳离子、两性离子和阴离子百分比, 然后根据公式 (3)^[2,24] 结合 K_d 值, 采用 SPSS 18.0 中的线性回归分析拟合出阳离子、两性离子和阴离子的吸附系数.

$$K_d = K_d^+ \delta^+ + K_d^\pm \delta^\pm + K_d^- \delta^- \quad (3)$$

式中, K_d 是吸附系数 ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), K_d^+ 、 $K_d^\pm$ 、 K_d^- 分别

是阳离子、两性离子和阴离子的吸附系数 ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), δ^+ 、 $\delta^\pm$ 和 δ^- 分别是溶液中阳离子、两性离子和阴离子的百分比.

根据 K_d^+ 、 $K_d^\pm$ 、 K_d^- 及 δ^+ 、 $\delta^\pm$ 、 δ^- , 可以计算出不同 pH 时吸附质离子形态在吸附中的贡献. 图 6 为根据各形态离子的吸附贡献率拟合得到的回归曲线. 从中可以看出, $\text{pH} < 6.0$ 时阳离子贡献率超过 55%; pH 为 7.0 ~ 8.0 时, 两性离子贡献率超过 70%; $\text{pH} > 9.0$ 时阳离子和两性离子贡献率可忽略, 阴离子贡献率从 42% ~ 74% 显著升至 100%, 说明存在静电斥力时仍能吸附阴离子, 这可能是负电荷协助下的氢键作用所致^[22].

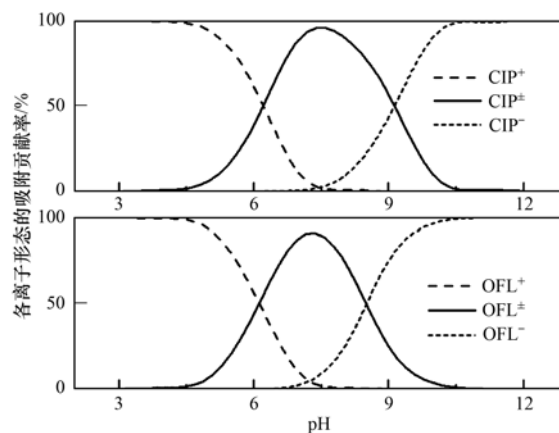


图6 CIP 和 OFL 离子形态对吸附过程的贡献

Fig. 6 Relative contributions of CIP and OFL species to the overall adsorption onto the MBC

2.3 温度对磁性生物炭吸附的影响

MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附量随温度的升高而增大, 表明该吸附反应为吸热过程. 当温度由 288.15 K 增大到 308.15 K 时, 吉布斯自由能变 ΔG° 均为负值, 表明 MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附是一个自发的过程, ΔG° 值在 $-0.631 \sim -3.650 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 说明物理吸附起重要作用^[25]. 熵变 ΔS° 为正值, 说明吸附过程中水相-生物炭界面的自由度增大. 热力学研究表明, MBC 吸附 CIP 和 OFL 为自发、吸热和熵增的过程.

2.4 吸附过程

由图 7(a) 可见, MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附量随时间增加先快速增加, 而后趋于平缓, 直至 24 h 左右基本达到平衡. 吸附初期 CIP 和 OFL 的浓度差最大, 吸附较快速. 随吸附时间增加, 溶液中 CIP 和 OFL 浓度不断减小, MBC 表面的吸附位点逐渐达到饱和, 吸附速率减慢且吸附容量基本趋于稳定. 准二级动力学方程拟合相关系数 R^2 均大于 0.957, 且平衡吸附量的拟合理论值 ($15.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

和 $9.41 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 更接近实验值 ($15.93 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $9.82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 因此, 准二级动力学方程可以较好地描述 MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附动力学行为, 该吸附过程主要由化学吸附控制^[20]。

为了确定吸附过程中实际控速步骤和吸附机制, 以 q_t 对 $t^{1/2}$ 作图, 采用颗粒内扩散方程对 MBC 吸附 CIP 和 OFL 的动力学数据进行拟合。由图 7

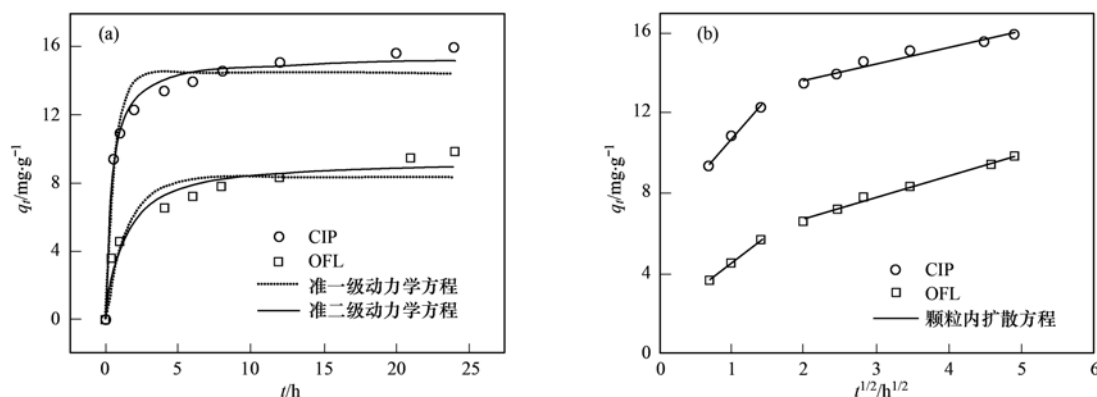


图 7 MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附动力学拟合曲线

Fig. 7 Kinetics of CIP and OFL adsorption onto the MBC

由图 8 可知, Langmuir 方程较好地拟合 MBC 对 CIP 和 OFL 的等温吸附数据 (R^2 为 0.939、0.982), 且拟合理论值 ($27.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $22.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 与实验值 ($28.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $20.41 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 更接近, 表明 MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附是单层吸附。

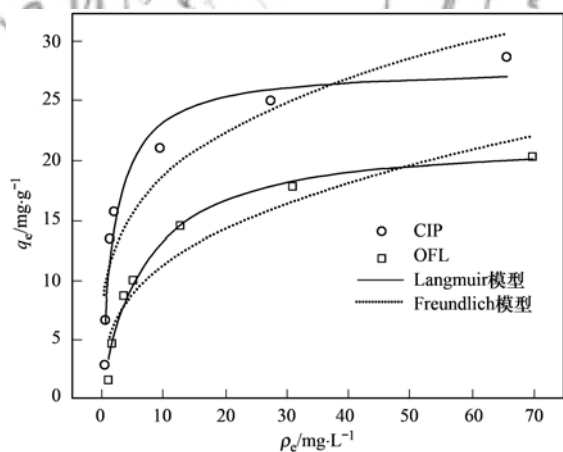


图 8 MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附等温线

Fig. 8 Isotherms of CIP and OFL adsorption onto the MBC

2.5 吸附机制

孔填充作用主要由炭质材料的孔隙特性所决定。MBC 中存在大量的介孔(图 1), 孔隙结构有利于 CIP 或 OFL 通过孔填充作用被吸附。颗粒内扩散的拟合结果[图 7(b)]也间接证明孔填充作用是其重要机制。Chun 等^[26]发现比表面积和孔隙结构是

(b)可以看出, MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附过程包括 2 个阶段: 第一阶段(2 h 内)为 CIP 和 OFL 通过液膜扩散到 MBC 颗粒表面, 第二阶段为 CIP 和 OFL 在 MBC 孔道内缓慢扩散和吸附过程。颗粒内扩散方程拟合得到的两阶段直线均未通过原点, 表明颗粒内扩散不是唯一的控速步骤, 吸附速率可能还受到液膜扩散和表面吸附等的影响。

影响生物炭材料吸附有机物的的重要因素, 并提出了孔填充机制。Zhu 等^[27]也报道了孔填充在生物炭吸附四环素过程中起主要作用。

CIP 和 OFL 分子中苯环上的 π -电子密度受 F 原子的强吸电子能力作用而降低, 表现为 π -电子受体^[2]。MBC 表面存在丰富的芳烃基团(图 4), 这些芳烃基团作为 π -电子供体与 CIP 和 OFL 之间形成 π - π 电子供体受体作用, 从而促进 MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附。

氢键作用和 π -氢键作用对极性有机化合物的吸附起促进作用^[28]。在酸性和中性 pH 下, MBC 表面质子化的羧基和羟基可以与 CIP 和 OFL 分子结构中的 F、O 和 N 原子间形成氢键。在极碱性条件下, 负电荷协助下的氢键作用促进吸附。这主要是由于 CIP^- (或 OFL^-) 夺取水分子中的 H^+ 形成 CIP^0 (或 OFL^0) 并释放 OH^- ($\text{CIP}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CIP}^0 + \text{OH}^-$), CIP^0 (或 OFL^0) 通过与 MBC 表面的一OH 和一COOH 形成氢键而促进吸附 ($\text{CIP}^0 + \text{MBC} \longrightarrow \text{CIP}^0 \cdots \text{MBC}$)。生物炭在极碱性条件下对磺胺类阴离子的吸附也存在相似的氢键作用机制^[22]。此外, MBC 表面和 CIP 或 OFL 分子结构中的芳基基团均具有较大的电子云密度, 可以作为氢键受体与氢键供体形成 π -氢键作用^[29]。

在酸性或碱性条件下, MBC 表面和 CIP 或 OFL 带有同种电荷, 静电排斥作用可能会抑制吸附。

在中性 pH 条件下, CIP^+ 和 OFL^+ 的溶解度最小, 疏水作用会促进 CIP 和 OFL 分子吸附在 MBC 的疏水性表面^[23]. 此外, MBC 对 CIP 的吸附显著高于 OFL (CIP 的 $\lg P$ 值大于 OFL), 这也间接表明

疏水作用在吸附过程中发挥重要作用.

综上, MBC 对 CIP 或 OFL 的可能吸附机制包括孔填充作用、 π - π 电子供体受体作用、氢键作用、疏水作用和静电作用 (图 9).

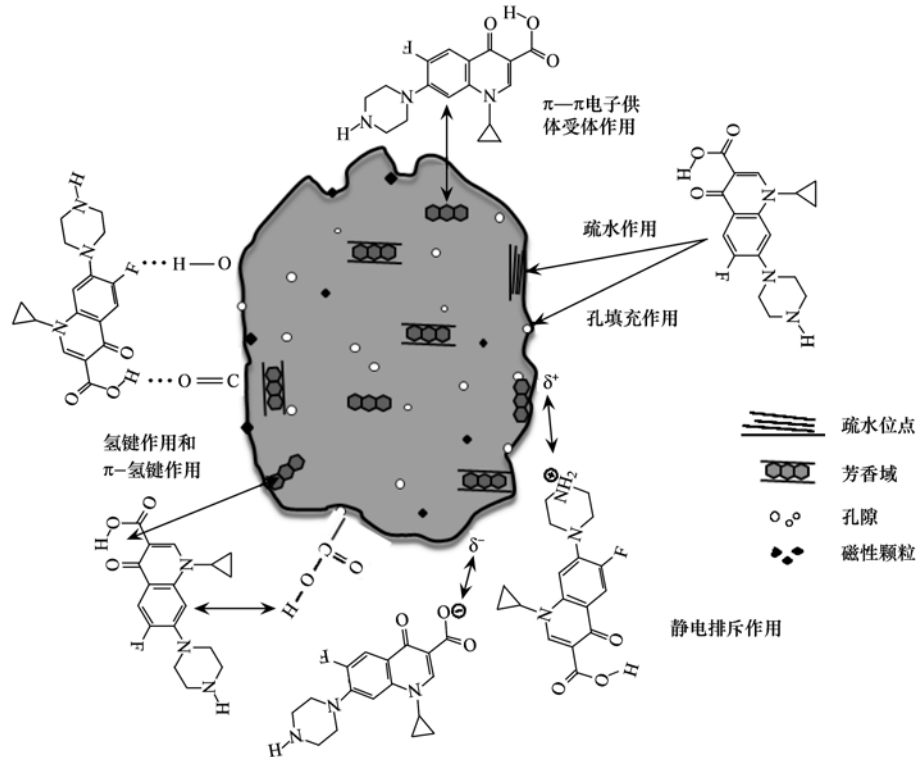


图 9 MBC 的吸附机制 (以 CIP 为例)

Fig. 9 Possible mechanism of adsorption by MBC (using CIP as an example)

3 结论

(1) 采用 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 和芦苇生物质制备得到吸附 CIP 和 OFL 的 MBC. 其比表面积和孔体积大, 表面粗糙多孔且存在较多含氧官能团, 具有较好的磁分离性能.

(2) pH 影响 MBC 吸附 CIP 和 OFL, pH < 6.0、7.0 ~ 8.0 和 > 9.0 时, 对吸附贡献率最高的分别是阳离子、两性离子和阴离子. MBC 吸附 CIP 和 OFL 为自发、吸热和熵增的过程. 吸附动力学符合准二级动力学方程, 等温吸附可较好地用 Langmuir 方程描述, 对 CIP 和 OFL 的平衡吸附量分别为 $27.84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $22.00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

(3) MBC 对 CIP 和 OFL 的吸附为多机制共同作用, 包括孔填充作用、 π - π 电子供体受体作用、氢键作用、疏水作用和静电作用.

参考文献:

[1] Mao H X, Wang S K, Lin J Y, *et al.* Modification of a magnetic carbon composite for ciprofloxacin adsorption [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, **49**: 179-188.

[2] Fu H, Li X B, Wang J, *et al.* Activated carbon adsorption of quinolone antibiotics in water: Performance, mechanism, and modeling [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, **56**: 145-152.

[3] Wu Q F, Li Z H, Hong H L. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite [J]. Applied Clay Science, 2013, **74**: 66-73.

[4] Wu X L, Xiang L, Yan Q Y, *et al.* Distribution and risk assessment of quinolone antibiotics in the soils from organic vegetable farms of a subtropical city, Southern China [J]. Science of the Total Environment, 2014, **487**: 399-406.

[5] Yu F, Li Y, Han S, *et al.* Adsorptive removal of ciprofloxacin by sodium alginate/graphene oxide composite beads from aqueous solution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, **484**: 196-204.

[6] Berhane T M, Levy J, Krekeler M P S, *et al.* Adsorption of bisphenol A and ciprofloxacin by palygorskite-montmorillonite: effect of granule size, solution chemistry and temperature [J]. Applied Clay Science, 2016, **132-133**: 518-527.

[7] 马亚红, 黄婉婷, 刁开盛, 等. 氯化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能 [J]. 环境科学, 2018, **39** (1): 161-169.

Ma Y H, Huang W T, Diao K S, *et al.* Evaluation of performance of an aminated rosin-based resin for adsorption of norfloxacin from aqueous solutions [J]. Environmental Science,

- 2018, **39**(1): 161-169.
- [8] 张涵瑜, 王兆炜, 高俊红, 等. 芦苇基和污泥基生物炭对水体中诺氟沙星的吸附性能[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 689-696.
- Zhang H Y, Wang Z W, Gao J H, *et al.* Adsorption characteristics of Norfloxacin by Biochars derived from reed straw and municipal sludge[J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 689-696.
- [9] Reguyal F, Sarmah A K, Gao W. Synthesis of magnetic biochar from pine sawdust via oxidative hydrolysis of FeCl_2 for the removal of sulfamethoxazole from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **321**: 868-878.
- [10] Thines K R, Abdullah E C, Mubarak N M, *et al.* Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: a review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, **67**: 257-276.
- [11] Shang J G, Pi J C, Zong M Z, *et al.* Chromium removal using magnetic biochar derived from herb-residue[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, **68**: 289-294.
- [12] 吴明山, 马建锋, 杨淑敏, 等. 磁性生物炭复合材料研究进展[J]. 功能材料, 2016, **47**(7): 7028-7033.
- Wu M S, Ma J F, Yang S M, *et al.* Progress of the magnetic biochar composite materials[J]. Journal of Functional Materials, 2016, **47**(7): 7028-7033.
- [13] Karunanayake A G, Todd O A, Crowley M L, *et al.* Rapid removal of salicylic acid, 4-nitroaniline, benzoic acid and phthalic acid from wastewater using magnetized fast pyrolysis biochar from waste Douglas fir [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **319**: 75-88.
- [14] Wang B, Jiang Y S, Li F Y, *et al.* Preparation of biochar by simultaneous carbonization, magnetization and activation for norfloxacin removal in water[J]. Bioresource Technology, 2017, **233**: 159-165.
- [15] Chen B L, Chen Z M, Lv S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(2): 716-723.
- [16] Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. Carbon, 1994, **32**(5): 759-769.
- [17] Bastami T R, Entezari M H. Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of p-nitrophenol from aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **210**: 510-519.
- [18] Lian L L, Cao X L, Wu Y Q, *et al.* A green synthesis of magnetic bentonite material and its application for removal of microcystin-LR in water[J]. Applied Surface Science, 2014, **289**: 245-251.
- [19] Baig S A, Zhu J, Muhammad N, *et al.* Effect of synthesis methods on magnetic Kans grass biochar for enhanced As(III, V) adsorption from aqueous solutions [J]. Biomass and Bioenergy, 2014, **71**: 299-310.
- [20] Zhou Z, Liu Y G, Liu S B, *et al.* Sorption performance and mechanisms of arsenic(V) removal by magnetic gelatin-modified biochar[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **314**: 223-231.
- [21] Zhu X D, Liu Y C, Qian F, *et al.* Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal [J]. Bioresource Technology, 2014, **154**: 209-214.
- [22] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, *et al.* Single and competitive sorption properties and mechanism of functionalized biochar for removing sulfonamide antibiotics from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **311**: 348-358.
- [23] Jalil M E R, Baschini M, Sapag K. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2015, **114**: 69-76.
- [24] Yang W B, Lu Y P, Zheng F F, *et al.* Adsorption behavior and mechanisms of norfloxacin onto porous resins and carbon nanotube [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **179**: 112-118.
- [25] Feng Y F, Dionysiou D D, Wu Y H, *et al.* Adsorption of dyestuff from aqueous solutions through oxalic acid-modified swede rape straw: adsorption process and disposal methodology of depleted bioadsorbents[J]. Bioresource Technology, 2013, **138**: 191-197.
- [26] Chun Y, Sheng G Y, Chiou C T, *et al.* Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(17): 4649-4655.
- [27] Zhu X D, Liu Y C, Zhou C, *et al.* A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline[J]. Carbon, 2014, **77**: 627-636.
- [28] Tran H N, Wang Y F, You S J, *et al.* Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of π - π interactions [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2017, **107**: 168-180.
- [29] Zhao H, Liu X, Cao Z, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **310**: 235-245.

CONTENTS

An Assessment of PM _{2.5} -Related Health Risks and Associated Economic Losses in Chinese Cities	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (3467)
Impact of the Electric Power Industry on Air Quality in Winter of Urban Agglomerations Along the Middle Reaches of the Yangtze River ...	SUN Xiao-wei, GUO Xiu-rui, CHENG Shui-yuan (3476)
Capacity Simulation Method Based on Regional Transfer Matrix and PM _{2.5} Concentration Target Constraint	LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, YANG Liu-lin, <i>et al.</i> (3485)
Analysis of Chemical Composition of the Fine Particulate Matter in Summer in Tianjin City via a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	WEN Jie, SHI Xu-rong, TIAN Ying-ze, <i>et al.</i> (3492)
Pollution Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	PENG Xiao-le, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3502)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Carbonaceous Aerosols in the Cities of Hangzhou and Ningbo	XU Hong-hui, XU Jing-sha, HE Jun, <i>et al.</i> (3511)
Emission Characteristics and Chemical Components of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste	WANG Yan, HAO Wei-wei, CHENG Ke, <i>et al.</i> (3518)
Size-resolved Emission Factors of Carbonaceous Particles from Domestic Coal Combustion in China	YANG Guo-wei, KONG Shao-fei, ZHENG Shu-ni, <i>et al.</i> (3524)
Characteristics and Source Analysis of Non-methane Hydrocarbons (NMHC) in Dalian	Ji De-yu (3535)
Scenario Analyses of the Volatile Organic Compound Emission Allowance and Allocation in the 13th Five-Year Period	ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, LIANG Xiao-ming, <i>et al.</i> (3544)
Pollution Characteristics and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Packaging and Printing Industry in Zhejiang Province	WANG Jia-de, LÜ Jian-zhang, LI Wen-juan, <i>et al.</i> (3552)
Emission Characteristics and Characteristic Substance Identification of Volatile Odorous Organic Compounds in Industries Using Organic Solvents	ZHAI Zeng-xiu, MENG Jie, WANG Gen, <i>et al.</i> (3557)
Analysis of Aerosol Optical Depth Variation Characteristics for 10 years in Urumqi Based on MODIS_C006	HU Jun, KANG Yan-ming, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (3563)
Motor Vehicle Pollution Control Scenarios of Beijing Subsidiary Administrative Center Based on Road Traffic Flow	FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (3571)
Air Pollution Characteristics and Jogger Inhalation Exposure in Typical Running Area of Beijing	TAO Shuang-cheng, GAO Shuo-han, XIONG Xin-zhu, <i>et al.</i> (3580)
Temporal and Spatial Changes in Sediment Nutrients and Heavy Metals of the Danjiangkou Reservoir Before and After Water Division of the Mid-route Project	LI Bing, WANG Ya, ZHENG Zhao, <i>et al.</i> (3591)
Fluorescence Characteristics and Environmental Significance of Organic Matter in the Northern Part of Lake Taihu in Spring and Winter	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua (3601)
Contamination Levels and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Aquatic Environment of Key Areas of Taihu Lake	ZHU Bing-qing, GAO Zhan-qi, HU Guan-jiu, <i>et al.</i> (3614)
Nitrogen and Phosphorous Adsorption Characteristics of Suspended Solids Input into a Drinking Water Reservoir via Typhoon Heavy Rainfall	YAO Ling-ai, ZHAO Xue-min, MA Qian-li, <i>et al.</i> (3622)
Geochemical Characteristics and Genesis Analyses of High-arsenic Groundwater in the Pearl River Delta	ZHANG Chang-yan, HE Jiang-tao, ZHANG Xiao-wen, <i>et al.</i> (3631)
Effects of Organic Pollutants on the Bacterioplankton Community in Hangzhou Bay	XUAN Li-xia, DAI Wen-fang, YU Wei-na, <i>et al.</i> (3640)
Bacterioplankton Community Structure in the Lancang River Basin and the Analysis of Its Driving Environmental Factors	CHENG Bao, WANG Xue, XU Ya-qian, <i>et al.</i> (3649)
Bacterial Community Structure Characteristics in the Biliuhe Reservoir and Its Key Driving Factors	WANG Huan, ZHAO Wen, XIE Zai-gang, <i>et al.</i> (3660)
Analysis of the Temporal and Spatial Distribution of the Diversity of the Denitrifying Anaerobic Methane-Oxidizing Bacterial Community in the Sediments of the Hunhe River and Its Relationship with Environmental Factors	ZHANG Ya-di, SONG Yong-hui, PENG Jian-feng, <i>et al.</i> (3670)
Influences of Anthropogenic Activities on the Community Structure of N-DAMO Bacteria in the North Canal	LIU Yang, CHEN Yong-juan, WANG Xiao-yan, <i>et al.</i> (3677)
Impact of Exogenous Nitrogen Import on Sediment Denitrification and N ₂ O Emissions in Ditches Under Different Land Uses	SHE Dong-li, CHEN Xin-yi, GAO Xue-mei, <i>et al.</i> (3689)
Sedimentation Characteristics and Pollutant Content Distribution of Storm Drainage Sediments	SHANG Yu, ZHOU Yi, LIAO An-yi, <i>et al.</i> (3696)
Effect of Cr(VI) on Coagulation Process of Different Coagulants	GAO Qian, ZHANG Da-wei, XU Hui, <i>et al.</i> (3704)
Enhancement of Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A with Peroxymonosulfate Activated by a Co ₃ O ₄ /BiVO ₄ Composite Photoanode	LI Jiang, WANG Yan, ZHANG Xiu-fang, <i>et al.</i> (3713)
Preparation and Characterization of a Calcium Alginate/Biochar Microsphere and Its Adsorption Characteristics and Mechanisms for Pb(II)	YU Chang-jiang, DONG Xin-yu, WANG Miao, <i>et al.</i> (3719)
Behaviors and Mechanisms of CIP and OFL Adsorption by Magnetic Biochar	ZHAO Hua-xuan, LANG Yin-hai (3729)
Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect New Psychoactive Substances in Wastewater	CHEN Pei-pei, DU Peng, ZHOU Zi-lei, <i>et al.</i> (3736)
Effect of Hybrid Process of Pre-ozonation and CNT Modification on Hollow Fiber Membrane Fouling Control	GUAN Yu-qi, WANG Kai-lun, ZHU Xue-dong, <i>et al.</i> (3744)
Bioregeneration of Anion Exchange Resin Used in Nitrate Removal	YE Ting, ZHANG Guang, WANG Ke, <i>et al.</i> (3753)
Preparation of Prussian Blue@Yeast Catalyst and Its Heterogeneous Fenton Performance	CHEN Si, BAI Bo, WANG Hong-lun, <i>et al.</i> (3759)
Nitrogen Removal of Double-bacteria-layer System via PN/A Process	XU Jing-yi, DU Jun, YANG Yi-feng, <i>et al.</i> (3767)
Inhibitory Effect of Phenol on Phosphorus Removal Performance of an EBPR System	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (3775)
Treatment of Old Landfill Leachate via a Denitrification-Partial Nitritation-ANAMMOX Process	WANG Fan, LU Ming-yu, YIN Ji-qiang, <i>et al.</i> (3782)
Denitrification Characteristics and Functional Genes of Denitrifying Bacteria Under Aerobic or Anaerobic Conditions	KANG Peng-liang, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (3789)
Characteristic of Benzo[a]pyrene Anaerobic Degradation by Phenol Co-substrate and Microbial Communities from Two Types of Sludge	WU Hai-zhen, HU Xiao-yi, WANG Ming, <i>et al.</i> (3797)
Spectroscopic Characterization of DOM During Hyperthermophilic Composting of Sewage Sludge	LIU Xiao-ming, YU Zhen, ZHOU Pu-xiong, <i>et al.</i> (3807)
Effects of Biochar on Nitrous Oxide Fluxes and the Abundance of Related Functional Genes from Agriculture Soil in the North China Plain	LIU Xing-ren, ZHAO Guang-xin, ZHANG Qing-wen, <i>et al.</i> (3816)
Nitrous Oxide Production in Response to Oxygen in a Solar Greenhouse Vegetable Soil	CHEN Ji-ji, SONG He, CAO Wen-chao, <i>et al.</i> (3826)
Comprehensive Study of Lead Speciation and Its Bioavailability in Soils From a Lead/Zinc Mining Area by Micro X-Ray Fluorescence and X-Ray Absorption Near-Edge Structure	SUN Xiao-yan, LIU Jian, LUO Li-qiang (3835)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Soil and Its Bioaccumulation by Dominant Plants in a Lead-Zinc Mining Area, Nanjing	LI Jun-kai, ZHANG Dan, ZHOU Pei, <i>et al.</i> (3845)
Preparation of Iron-Aluminum Modified Diatomite and Its Immobilization in Cadmium-Polluted Soil	YANG Yu-zhong, ZHU Jian, XIAO Yuan-yuan, <i>et al.</i> (3854)
Transfer of Soil Organic Carbon to Inorganic Carbon in Arid Oasis Based on Stable Carbon Isotope Technique	LI Yang-mei, GONG Lu, AN Shen-qun, <i>et al.</i> (3867)
Environmental Filters Drive the Assembly of the Soil Fungal Community in the <i>Larix principis-rupprechtii</i> Forests of the Guandi Mountains	ZHAO Peng-yu, LI Cui, CHAI Bao-feng (3876)
Effects of Transgenic Maize with <i>cry1Ab</i> and <i>Epsps</i> Genes C0030.3.5 on the Abundance and Community Structure of Soil Nitrogen-fixing Bacteria	WANG Rui, ZHU Ke, LI Gang, <i>et al.</i> (3885)
Effects of Gypsum on CH ₄ Emission and Functional Microbial Communities in Paddy Soil	HU Xiang-yu, XIANG Qiu-jie, MU Zhi-jian (3894)
Effects of Long-term Fertilization on Enzyme Activities in Profile of Paddy Soil Profiles	DU Lin-sen, TANG Mei-ling, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (3901)
Effects of Sediment Burial and Exogenous Cd Input on Biomass Allocation and Antioxidative Enzyme Activities of <i>Suaeda salsa</i> in the Coastal Wetland of the Yellow River Delta	SONG Hong-li, WANG Li-zhi, YU Wan-ni, <i>et al.</i> (3910)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wheat Grains Cultivated in Kaifeng Irrigation Area of the Yellow River	KANG Guo-hua, ZHANG Peng-yan, LI Yan-yan, <i>et al.</i> (3917)
Effect of Graphene Oxide on Algal Toxicity of Dibutyl Phthalate	TU Hai-feng, LIU Cheng, WANG Yu-qing, <i>et al.</i> (3927)
Effects of Organic Substrates on ANAMMOX-MFC Denitrification Electrogenesis Performance	ZU Bo, MA Lan, LIU Bo, <i>et al.</i> (3937)
Well-to-Wheels Fossil Energy Consumption and CO ₂ Emissions of Hydrogen Fuel Cell Vehicles in China	LIN Ting, WU Ye, HE Xiao-yi, <i>et al.</i> (3946)
Secondary Organic Aerosols from Aqueous Reaction of Aerosol Water	YE Zhao-lian, QU Zhen-xiu, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (3954)