

介孔型磁性离子交换树脂的制备及其效能

——针对典型藻源含氮有机物

刘 成^{1,2}, 何思源², 刘 煜², 陈 卫^{1,2*} (1.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, 江苏 南京 210098; 2.河海大学环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 以甲基丙烯酸缩水甘油酯为单体, 利用单体聚合法制备了介孔型磁性离子交换树脂(m-MIER), 并在表征其基本性状的基础上, 初步分析了其对典型藻源含氮有机物(藻蓝蛋白、氨基酸)的去除效能。为便于比较, 研究过程中同步进行了磁性离子交换树脂(MIEX[®])的研究。研究表明, m-MIER 是以氯为交换基团的介孔型材料, 其孔径为 2~60nm; 与 MIEX[®]相比, m-MIER 具有相似的湿视密度、粒径, 更丰富的孔隙结构、更大的交换容量(1.15g/cm³, 150~200 μm, 0.1852cm³/g, 3.16mmol/g Vs 1.20g/cm³, 150~180 μm, 0.0184cm³/g, 2.23mmol/g); XPS 图谱分析结果表明其内核成分主要为 Fe₃O₄, 且为季胺型阴离子交换树脂。针对藻源含氮有机物的去除结果表明, m-MIER 对藻蓝蛋白、特定氨基酸的去除效果明显优于 MIEX[®], 且去除效果与氨基酸的种类显著相关。

关键词: 介孔型磁性离子交换树脂; 制备; 饮用水; 溶解性有机氮; 藻蓝蛋白; 氨基酸

中图分类号: X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2016)03-0727-08

Preparation of mesoporous magnetic ion exchange resin and its removal performance —for the typical organic nitrogen derived from algae. LIU Cheng^{1,2*}, HE Si-yuan², LIU Yu², CHEN Wei^{1,2*} (1.Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University Nanjing 210098, China; 2.College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China). *China Environmental Science*, 2016,36(3): 727~734

Abstract: Mesoporous magnetic ion exchange resin (m-MIER) was synthesized using methyl acrylic glycidyl ester as monomer with the method of monomer polymerization. Its removal performance on the typical dissolved algal organic nitrogen was studied subsequent to some preliminary characterization. Magnetic ion exchange resin (MIEX[®]) was studied as a comparison simultaneously. The results showed that the lab synthetic m-MIER was mesoporous with the main pore diameter was from 2nm to 60nm, chloride was identified as the exchange group. Compared with MIEX[®], m-MIER owned similar wet density, particle size, more abundant pore structure and greater exchange capacity (1.15g/cm³, 150~200μm, 0.1852cm³/g, 3.16mmol/g vs. 1.20g/cm³, 150~180μm, 0.0184cm³/g, 2.23mmol/g). The results of XPS indicated that the major component of the core was Fe₃O₄, and the m-MIER was quaternary ammonium anion exchange resin. The m-MIER exhibited better removal effects on the typical dissolved nitrogen derived algae cells compared with MIEX[®] and the removal rate was highly relevant with the categories of the dissolved organic nitrogen.

Keywords: mesoporous magnetic ion exchange resin; preparation; drinking water; dissolved organic nitrogen; phycocyanin; amino acids

随着含氮消毒副产物的出现,含氮有机物成为近期水处理关注的重点之一^[1-2],而高藻水源水中的含氮有机物主要来源于藻类细胞^[3-5]。目前水厂常用饮用水常规处理工艺对含氮有机物的去除效果有限,生物预处理、生物活性炭等处理工艺则有可能导致水中含氮有机物的含量的增加^[6-7]。研发新型、高效的含氮有机物去除方法对于强化含氮有机物的去除,确保饮用水安全具

有重要的意义。

磁性离子交换树脂(MIEX[®])预处理作为近期广受关注的预处理技术之一,具有显著强化有机物的去除效能、减少消毒副产物的生成量、降低混凝剂使用量等优点^[8-9]。但由于孔隙构造、

收稿日期: 2015-06-19

基金项目: 国家自然科学基金(51378174,51438006)

* 责任作者,教授, 107489860@qq.com

树脂选择性及交换基团数量等方面的限制,其对藻源含氮有机物的去除效果相对有限^[10].因此,本文针对 MIEX[®]在去除含氮有机物过程中存在的基本问题,在实验室合成了具有一定孔隙结构的介孔型磁性离子交换树脂(mesoporous magnetic ion exchange resin, m-MIER),并在表征其基本性状基础上,研究其对高藻水源水中的典型含氮有机物(藻蓝蛋白,特定种类氨基酸)的去除效能,以期为后续高藻水源水中含氮有机物的高效去除提供一种新的选择.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 制备 m-MIER 所需试剂 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、二乙烯苯(DVB)、三甲基盐酸盐(PC)购于上海创赛科学仪器有限公司;FeSO₄·7H₂O、FeCl₃·6H₂O、甲苯、环己酮、乙酸乙酯、氯化钠、甲基纤维素(MC)、甲醇、无水乙醇等均购置于南京中东化玻有限公司.

1.1.2 水质试验 MIEX[®]由澳大利亚 Orica[®]公司提供;藻蓝蛋白、谷氨酸、组氨酸、天冬酰胺、苯丙氨酸、纳氏试剂、氢氧化钠、过硫酸钾、酒石酸钾钠、氨基磺酸、N-(1-萘基)乙二胺二盐酸盐、盐酸、乙醇均为分析纯试剂、醋酸纤维滤膜(0.45μm)均购自南京中东化玻仪器有限公司;超纯水由 Millipore 纯水机制备.

1.2 实验仪器及装置

恒温水浴锅(江苏金坛正基仪器有限公司)、机械搅拌器(江苏金坛正基仪器有限公司)、六联搅拌机(中润 ZR4-6)、紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器公司)、TOC 分析仪(TOC-5000A,Shimadzu)、SEM(Hitachi SU8020,日本)、TEM(FEI Tecnai G20)、比表面积分析仪(micromeritics ASAP2200,美国)、XPS(Thermo ESCALAB 250XI)、FTIR(Nexus870FTIR,美国)、TG(Netzsch TG)、VSM(Lakeshore 7300)、粒径分析仪(Mastersizer 2000Malvern,英国).

1.3 实验方法

1.3.1 m-MIER 的制备 树脂的合成步骤包括磁流体的制备、单体聚合和铵化等 3 个步骤,具

体过程参见前期申请的专利^[11].基本过程及材质为:单体为 GMA,它含有高活性的环氧基团,易于化学修饰;交联剂采用较为常用的 DVB;引发剂为偶氮二异丁氰(AIBN);致孔剂为甲苯、环己酮、液体石蜡,按一定比例组成混合致孔剂(甲苯不仅能产生微孔,而且能改善单体 GMA 和液体石蜡之间的相容性,环己酮可以产生发生物理吸附的微孔,液体石蜡可以产生起通道扩散作用的中孔).根据前期优化实验结果得出树脂制备过程的优化基本参数(表 1).

表 1 m-MIER 的最优制备方法中关键因素的取值

Table 1 Optimal values of key factors in the preparation

制备条件	取值
n(Fe ²⁺)/n(Fe ³⁺)	1.5 : 2
磁流体制备反应温度(℃)	80
磁流体制备反应时间(h)	1
油酸加入量(g)	2.00
M(交联剂):m(单体)	0.30
M(致孔剂):m(单体)	1.21
磁流体用量(mL)	40.06
引发剂用量(g)	3.55
分散剂浓度(%)	9.53
搅拌速度(r/min)	1505.88
M(铵化剂):m(树脂)	2.50
铵化温度(℃)	80
铵化时间(h)	10

表 2 m-MIER 和 MIEX 基本物理化学性质对比

Table 2 Comparison of m-MIER and MIEX[®]

物化性质	m-MIER	MIEX [®]
外观色泽	棕黄色球体	红褐色球体
交换基团	Cl ⁻	Cl ⁻
湿视密度(g/mL)	1.15	1.20
粒径分布(μm)	150~200	150~180
强碱性交换容量(mmol/g)	3.16	2.23
含水率(%)	62.16	53.68
比表面积(m ² /g)	40.026	21.50
总孔容(cm ³ /g)	0.1852	0.0184
平均孔径(nm)	18.509	5.870

1.3.2 m-MIER 基本性状表征 针对合成的 m-MIER,利用扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)、震动样品磁强计(VSM)、X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)、热重分析(TG)、

比表面积分析仪等对 m-MIER 和 MIEX[®] 的物化性质进行对比分析.具体检查项目对应的检测方法见表 3.

表 3 材料性能检测方法

Table 3 Test methods of characteristics of materials

检测项目及内容	检测方法
粒度及表面形貌	TEM、SEM
物相分析	XRD、TG
元素分析	XPS
表面官能团分析	FTIR
比表面积及孔径分析	N ₂ 吸附/脱附试验(BET/BJH 法)
离子交换树脂湿视密度	GB-T_8331-1987 离子交换树脂湿视密度测定方法
离子交换树脂含水率	GB-T_5757-2008 离子交换树脂含水率测定方法
强碱性交换容量	Orica [®] 公司提供的 MIEX [®] 强碱性交换容量检测方法

1.3.3 m-MIER 和 MIEX[®]对含氮有机物去除

(1)试验水样 因实际高藻水源水中的含氮有机物种类复杂,且性质差异巨大,因此根据前期研究结果选定典型的氨基酸和蛋白质作为本研究的对象,并采用去离子水统一配制成的水样,为 30mg/L.(2)不同树脂投加量下对典型藻源含氮有机物的去除效果 根据树脂种类的不同进行两组试验,向六联搅拌器的 5 个烧杯中均置入 1L 水样,树脂投加量分别为 0、5、10、15、20mL/L,以 150r/min 的速度匀速搅拌 30min.水样经 0.45μm 醋酸纤维素膜过滤后,测定其中藻蓝蛋白或 DON 的浓度.(3)去除速率试验 根据树脂种类的不同进行两组试验,向六联搅拌器的 6 个烧杯中均置入 1L 水样,树脂投加量为 10mL/L,以 150r/min 的速度匀速搅拌.分别搅拌 5,10,20,30,45,60min,水样经 0.45μm 醋酸纤维素膜过滤后,测定其中藻蓝蛋白或 DON 的浓度.

1.3.4 蛋白质和 DON 含量的测定方法 藻蓝蛋白采用考马斯亮蓝法测定,以牛血清蛋白为基准物质进行标准曲线的绘制.水样测定前经过 0.45μm 的醋酸纤维滤膜过滤,取 1mL 置于比色管中,加入 5mL 考马斯亮蓝,震荡摇匀,静置 2min 后在 595nm 波长测定吸光度,通过标准曲线计算出水样中蛋白质浓度.本试验由溶解性总氮

(TDN)与总无机氮(TIN)的差值来间接确定 DON 的浓度,见式(1).

$$\text{DON}(\text{mg/L})=\text{TDN}-(\text{NO}_3^--\text{N})-(\text{NO}_2^--\text{N})-(\text{NH}_4^+-\text{N}) \tag{1}$$

式中:DON 为溶解性有机氮,mg/L;TDN 为溶解性总氮,mg/L;NO₃⁻-N 为硝酸盐氮,mg/L;NO₂⁻-N 为亚硝酸盐氮,mg/L;NH₄⁺-N 为氨氮,mg/L.

TDN 以及 TIN(NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 和 NH₄⁺-N)的检测方法参照《水和废水监测分析方法》(第四版)

2 结果与讨论

2.1 m-MIER 基本性状分析

采用 SEM、TEM、、XPS、FTIR、TG、VSM、比表面积分析仪、粒径分析仪等对 m-MIER 和 MIEX[®]的物化性质、结构组成、磁学性能等进行对比分析两者结构和性质的差异.

2.1.1 m-MIER 和 MIEX[®]物化性质对比分析 两种树脂的基本物化性质对比情况见表 2.可以看出,两种树脂的湿视密度都较水大,由于重力作用可在水中自然沉降;两种树脂的粒径分布范围相差不大,均在 150~200μm 之间.但 m-MIRP 的强碱性交换容量、含水率均明显比 MIEX[®]大,说明与 MIEX[®]树脂相比,实验所合成的树脂具有较开放的结构,更丰富的内部孔道结构,同时也提供了更充足的交换基团点位.

2.1.2 m-MIER 和 MIEX[®]扫描电镜对比 两种树脂的扫描电镜对比如图 1 所示,从扫描电镜图可以看出,m-MIER 和 MIEX[®]均呈圆球形,有较粗糙的表面.m-MIER 的粒径约为 150~200μm,MIEX[®]粒径约为 150~180μm.

2.1.3 m-MIER 和 MIEX[®]的 FTIR 光谱图对比 m-MIER 和 MIEX[®]的红外光谱图见图 2.可以看出在 m-MIER 的 FTIR 光谱图中存在几个典型的特征峰:在 580cm⁻¹ 波数附近出现的为 Fe-O 的伸缩振动峰^[12],1020cm⁻¹ 和 1080cm⁻¹ 处为季铵基团的伸缩振动峰^[13],同时在 3500~3300cm⁻¹ 处出现了-OH 的伸缩特征峰.以上初步说明树脂已成功包裹磁性颗粒,并且成功引入了季铵基团.与 MIEX[®] 的光谱图相比,两者之间的差别在于

MIEX[®]在 1382cm^{-1} 和 621cm^{-1} 处出现了不同的特征峰.通过对峰值的查找对比可以发现,这两种峰分别代表 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰和 γ 面外 $-\text{OH}$ 特征峰.分析认为MIEX[®]较m-MIER具有更长的碳链骨架和更多的 $-\text{OH}$ 取代结构.

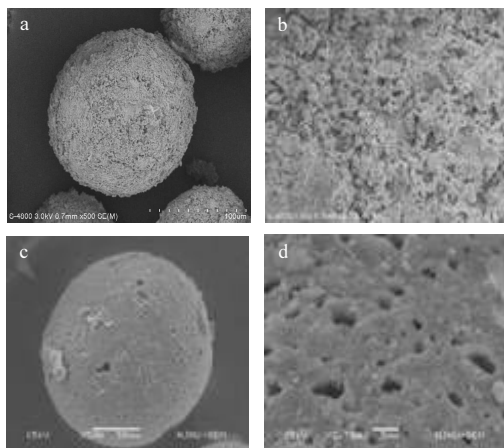


图1 m-MIER 和 MIEX[®]的扫描电镜图对比
Fig.1 Comparison of SEM of m-MIER and MIEX[®]
a,b: m-MIER; c,d: MIEX[®]

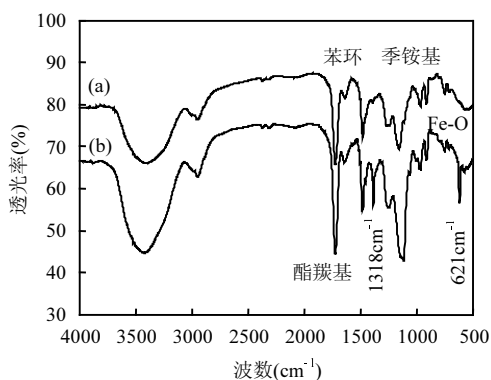


图2 m-MIER 和 MIEX[®]的 FTIR 对比
Fig.2 Comparison of FTIR of m-MIER and MIEX[®]
(a) m-MIER; (b) MIEX[®]

2.1.4 m-MIER 和 MIEX[®]磁学性能对比 由 m-MIER 和 MIEX[®]在室温条件下的磁滞回线对比图(图 3)可以看出,m-MIER 的比饱和磁化强度为 10.79emu/g ,达到了块体纯 Fe_3O_4 (92emu/g) 的 11.72% ,剩余磁化强度为 0.37emu/g ,矫顽力为 4.68Oe .而 MIEX[®]的比饱和磁化强度仅为

4.96emu/g ,其剩余磁化强度为 2.46emu/g ,具有一定的磁滞性.其差别主要与其内部磁核化学组分有关,m-MIER 内部的磁核为纳米 Fe_3O_4 颗粒,而 MIEX[®]的磁性内核为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.通常情况下磁性材料具有很多磁畴,每个磁畴的磁化方向不同会形成磁.磁性纳米颗粒的磁性性质取决于颗粒的结构和粒径的大小,经油酸改性后的 Fe_3O_4 颗粒尺寸小于 30nm ,每个粒子呈单畴状态,从而具有超顺磁性,没有出现磁滞,但 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒却具有明显的磁滞现象^[14].两种树脂结构方面的区别,导致了其沉降方式的差异:m-MIER 以树脂单个颗粒发生沉降,而 MIEX[®]则由于具有磁滞现象,在没有磁场的情况下仍以聚集体的形式发生沉降.

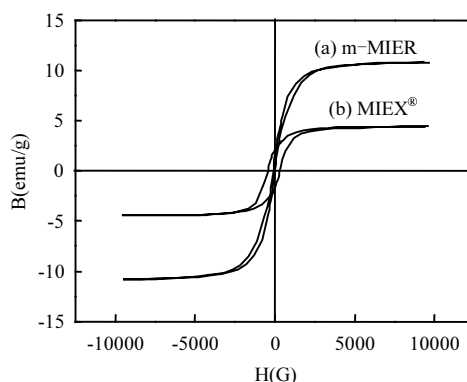


图3 m-MIER 和 MIEX[®]的磁性性能对比
Fig.3 Comparison of magnetic properties of m-MIER and MIEX[®]

2.1.5 m-MIER 和 MIEX[®]的 TG 图谱分析 由图 4 可以看到:两种树脂的第一次质量平衡阶段均在 100°C 左右,主要为孔道内水分的蒸发^[15];第二次质量减少在 270°C 左右,主要来自于树脂结构的分解过程;m-MIER 在 $500\text{--}550^\circ\text{C}$ 有 3 次质量变化,为内部 Fe_3O_4 转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[16],而 MIEX[®]在这一温度变化范围未出现质量变化.m-MIER 和 MIEX[®]的剩余质量百分比分别为 6.168% 和 8.516% .上述变化说明两种树脂具有不同的磁性内核.由于 Fe_2O_3 在 600°C 下尚不能分解^[15],说明这一阶段的剩余质量为 Fe_2O_3 的质量,即为两种树脂中磁性内核的含量.

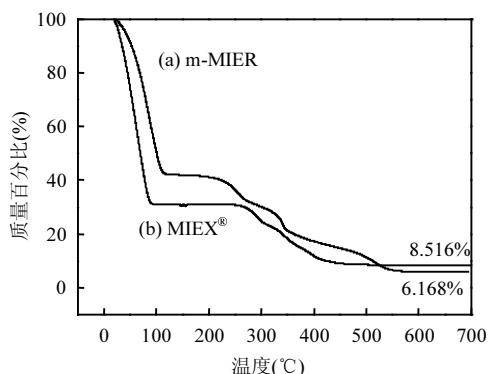
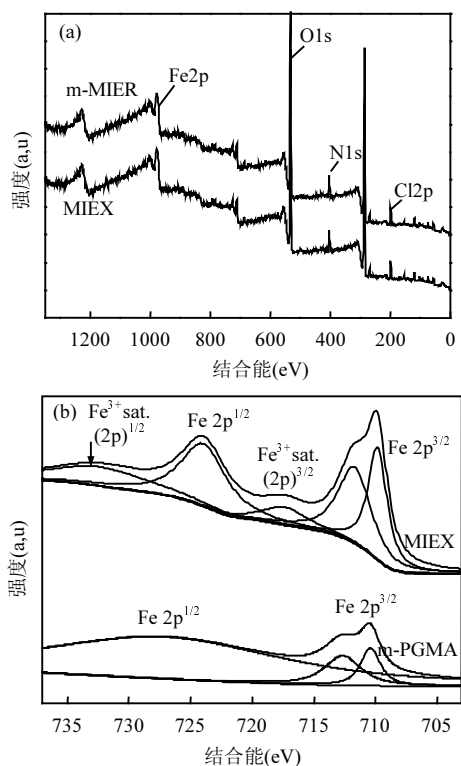


图4 m-MIER 和 MIEX® 的热重分析对比

Fig.4 Comparison of thermogravimetry of m-MIER and MIEX®

图5 m-MIER 和 MIEX® 的 XPS 高分辨光电子能谱对比
Fig.5 Comparison of high-resolution XPS spectra of m-MIER and MIEX® samples

2.1.6 m-MIER 和 MIEX® 比表面积和孔道对比
根据 BET/BJH 法, m-MIER 的比表面积为 $40.03\text{m}^2/\text{g}$, 平均孔径 18.51nm , 总孔容为 $0.19\text{cm}^3/\text{g}$ (表 2)。同时, T-plot 法微孔分析结果显示, m-MIER 孔径主要分布在介孔范围内($2\text{nm} < \text{孔径} < 60\text{nm}$)。因此可以判定, m-MIER 属于介孔

磁性离子交换树脂。

2.1.7 m-MIER 和 MIEX® 的 XPS 图谱对比
图 5(a)分析结果表明, 两种树脂所含的主要元素相同, 均为 Fe、O、C、Cl 和 N 元素, 各元素在 m-MIER 和 MIEX® 中的原子浓度分别为 0.47%、26.01%、69.16%、4.3%、4.36% 和 1.87%、29.21%、62.64%、2.05%、4.24%。由图 5(b)的 m-MIER 中 Fe 元素 XPS 图谱发现, Fe $2p_{1/2}$ 和 Fe $2p_{3/2}$ 特征峰之间并没有出现属于 Fe $2p_{3/2}$ 的卫星峰, 证明 m-MIER 内的磁性铁氧化合物为 Fe_3O_4 ; 而 MIEX® 所含 Fe 元素的 XPS 图谱[图 5(b)]中含有 Fe $^{3+} 2p_{3/2}$ 和 Fe $^{3+} 2p_{1/2}$ 的卫星峰, 说明 MIEX® 内的磁性铁氧化合物为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[17]。

表4 m-MIER 和 MIEX® 各元素的官能团峰面积比例

Table 4 Functional group peak proportion of m-MIER and MIEX® at C 1s (a), O 1s (b), N 1s (c) and Cl 2p (d)

元素	MIEX®		m-MIER		归属
	BE(eV)	AC(%)	BE(eV)	AC(%)	
C(1)	284.63	30.86	284.74	4.59	C-C
C(2)	286.11	28.12	286.35	33.55	C-N, C-O-C, C-OH
C(3)	288.73	3.66	288.80	29.93	COOR, C=O
总 C		62.64		68.07	
O(1)	529.63	2.65	530.14	1.32	Fe-O
O(2)	531.21	7.35	531.65	0.6	化学吸附 O
O(3)	532.12	12.72	532.42	8.21	C=O
O(4)	533.13	6.48	533.21	5.86	C-OH, C-O-C
总 O		29.21		26.01	
N(1)	399.49	1.11	399.24	0.33	-NH ₂
N(2)	402.43	3.13	402.27	4.06	-NH ₃ ⁺
总 N		4.24		4.36	
Cl(1)	197.08	1.35	197.23	1.89	Cl ⁻
Cl(2)	198.62	0.69	198.60	1.59	Cl ⁻
Cl(3)			199.90	0.71	C-Cl
Cl(4)			201.66	0.11	化学吸附 Cl

由表 4 可知, MIEX® 的骨架结构中 O-C=O 的含量较 m-MIER 高, 分别为 12.72% 和 8.21%; N 元素在两种树脂中都具有氨基(-NH₂)和季铵基团(-NH₃⁺)^[18], 且 m-MIER 中的 -NH₃⁺ 含量明显高于 MIEX® 中的含量(3.13, 4.06), 说明 m-MIER 较 MIEX® 具有更多的可离子交换的功能基团; 两树

脂中的 Cl 元素均以 Cl^- 形式为主^[19],且 m-MIER 较 MIEX[®]含有更多的 Cl^- ,这也与 N 的 XPS 谱图扫描结果一致,说明 m-MIER 较 MIEX[®]具有较多的交换基团.

综合以上结果可以看出,实验室合成的 m-

MIER 具有与 MIEX[®]相似的物理性状,但在具体磁核成分、孔隙结构、官能团以及交换基团含量上具有较明显的差别,由此也必然对其处理效能产生一定的影响.

2.2 m-MIER 对水中典型含氮有机物的去除效能

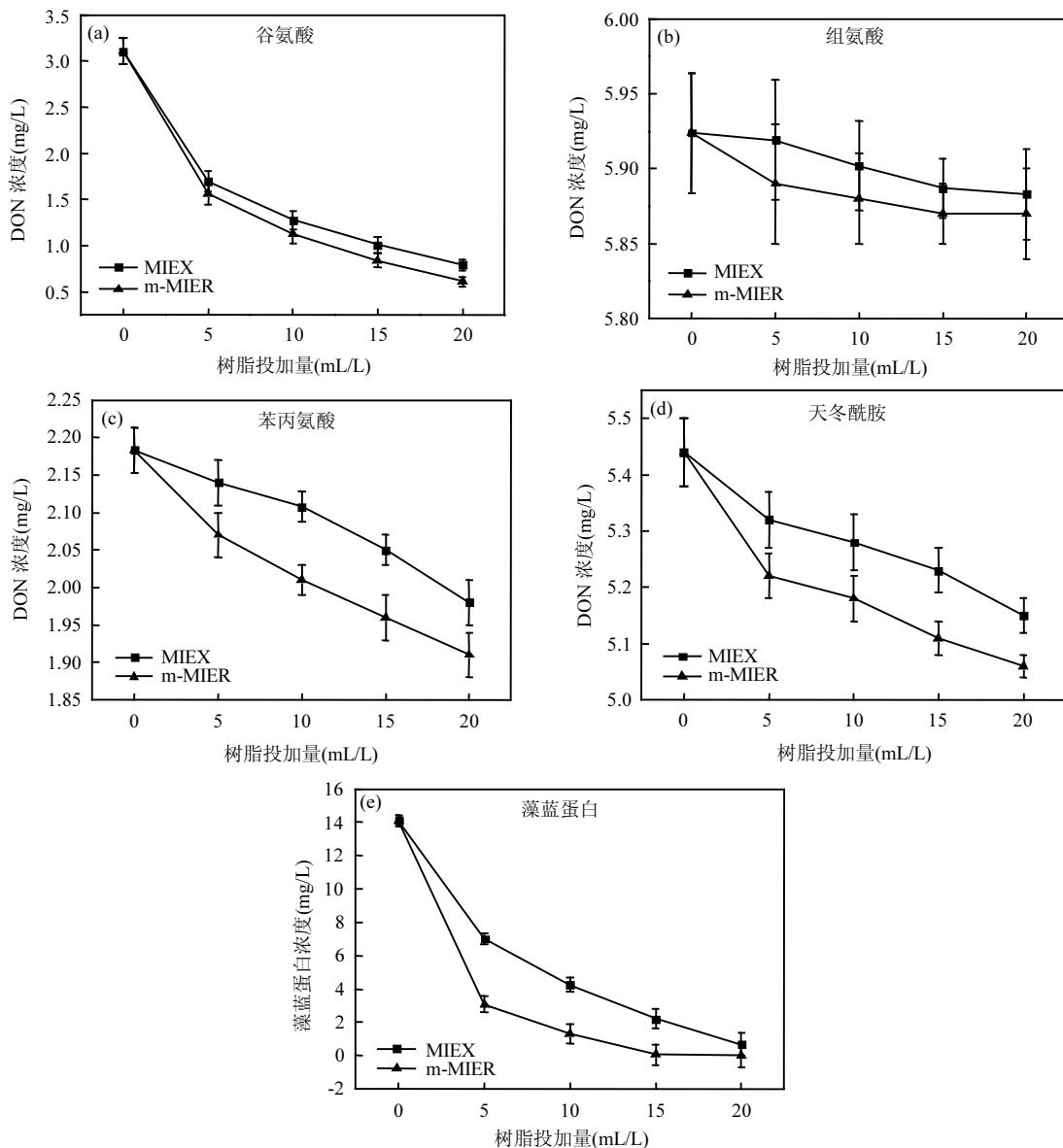


图6 投加量对两种树脂去除 DON 的影响

Fig.6 Influence of the resins' dosage for the removal effect of DON

前期利用双向电泳和第二代蛋白质检测技术针对藻类胞内有机物中蛋白质种类鉴定中发

现藻蓝蛋白含量最高^[10],氨基酸是藻类细胞中另一类典型的含氮有机物,而且部分种类是含氮消

毒副产物的前体物^[20]。因此综合考虑确定藻蓝蛋白、谷氨酸、天冬酰胺、苯丙氨酸、组氨酸作为藻源含氮有机物的典型代表进行后续去除研究。

2.2.1 投加量对典型藻源含氮有机物去除效能的影响 由图 6 可以看出,投加量对两种树脂的去除具有显著的影响,且去除效果因含氮有机物种类的不同具有明显的差异。就两种树脂而言,相同投加量条件下 m-MIER 对选定的几种典型含氮有机物的去除效果均高于 MIEX[®]的去除效果,原因在于 m-MIER 的交换容量较 MIEX[®]高,从而有更充分的交换位用于含氮有机物的去除;而对选定的几种氨基酸来说,不同种类的氨基酸的去除效果差别很大,谷氨酸相对较容易去除,组氨酸去除效果有限,苯丙氨酸和天冬酰胺的去除效果介于两者之间。这主要是由于氨基酸的结构、性

质尤其是等电点的高低所导致的;针对藻蓝蛋白的去除,m-MIER 的去除效果明显好于 MIEX[®],原因同样在于其相对较高的交换容量。应该注意的是,m-MIER 为介孔型树脂,去除对象进入树脂孔隙内虽然可在一定程度上改善其去除效能,但树脂的再生效率需要引起关注。

2.2.2 m-MIER 对典型藻源含氮有机物的去除速率 由图 7 可以看出,两种树脂都可在前 5min 去除大部分谷氨酸,而对于藻蓝蛋白,MIEX[®]在 20min 时完成大部分的去除,而 m-MIER 在 10~15min 即可基本完成。这主要是因为氨基酸的分子量相对较小,在水中具有较高的扩散速率并较容易进入树脂孔隙内完成离子交换过程。而藻蓝蛋白的分子量相对较大,其扩散速率受到限制,从而影响了其去除速率。

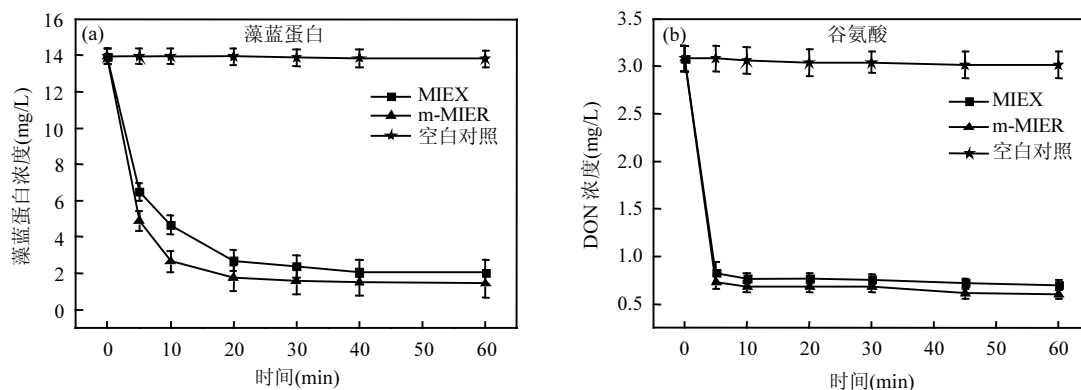


图 7 两种树脂对典型含氮有机物的去除速率对比(注:投加量 10mL/L)

Fig.7 Comparison of removal rate to typical nitrogen organic matter of m-MIER and MIEX[®]

Note: dosage was 10ml/L

来源于藻类的含氮有机物种类繁多,且性质差异明显,因此针对去除工艺的选择和优化应根据主要的去除对象进行考虑,并适当考虑不同作用原理的处理工艺之间的组合使用,以改善整体去除效果。

3 结论

3.1 与目前商品化的 MIEX[®]相比,实验室合成的 m-MIER 具有相同的交换基团、相似的粒径与比重,但在磁核、交换容量、孔隙结构上具有显著的差别。

3.2 针对所筛选出的藻蓝蛋白、谷氨酸、苯丙氨酸、天冬酰胺、组氨酸等典型的藻源含氮有机

物,m-MIER 均表现出了较 MIEX[®]更显著的去除效能。但基于作用原理的限制,在特定水质条件下针对苯丙氨酸、天冬酰胺、组氨酸等特定氨基酸的去除效果有限。

参考文献:

- [1] Chen B Y, Kim Y, Westerhoff P. Occurrence and treatment of wastewater-derived organic nitrogen [J]. Water Research, 2011, 45:464-4650.
- [2] Tanush W, Halis S, Murthy K, et al. Dissolved organic nitrogen and its biodegradable portion in a water treatment plant with ozone oxidation [J]. Water Research, 2014,54:318-326.

- [3] 古 励,郭显强,丁昌龙,等.藻源型溶解性有机氮的产生及不同时期藻类有机物的特性 [J]. 中国环境科学, 2015,35(9):2745–2753.
- [4] Ye L L, Shi X, Wu X D, et al. Dynamics of dissolved organic carbon after a cyanobacterial bloom in hypereutrophic Lake Taihu (China) [J]. *Limnologia*, 2011,41:382–388.
- [5] 王 杰,刘 成,朱浩强,等.太阳光催化氧化工艺对藻源含氮有机物的降解研究 [J]. 中国环境科学, 2015,35(3):792–796.
- [6] Liu B, Gu L, Yu X, et al. Dissolved organic nitrogen (DON) profile during backwashing cycle of drinking water biofiltration [J]. *Science of the Total Environment*, 2012,414:508–514.
- [7] 朱文倩,徐 斌,林 琳,等.微污染源中溶解性有机氮组成规律及其水处理特性 [J]. 中国环境科学, 2014,34(1):130–135.
- [8] 陈 卫,韩志刚,刘 成,等.磁性离子交换树脂对原水中有有机物去除效能的研究 [J]. 中国环境科学, 2009,29(7):707–712.
- [9] Mergen M R D, Jefferson B, Parsons S A, et al. Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use [J]. *Water Research*, 2008,42:1977–1988.
- [10] 刘 成,王 杰,朱浩强,等.MIEX[®]预处理对水源水中藻源 DON 的去除效能及机理 [J]. 中国环境科学, 2015,35(4):1123–1128.
- [11] 陈 卫,刘 成,刘 煜.一种用于去除水中有有机物的磁性强碱性离子交换树脂的制备方法:中国, ZL201210054063.6 [P]. 2012-08-22.
- [12] 张 玲,许 薇,孙 媛,等.响应曲面法优化黄芩苷-β-环糊精包合物的制备 [J]. 畜牧与兽医, 2014,1:347–352.
- [13] Chen W, Liu Y, Liu C. Preparation and use of magnetic poly (glycidyl methacrylate) resin in drinking water treatment [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013,130(1):106–112.
- [14] Xuan S H, Wang Y X J, Yu J C, et al. Turing the grain size and particle size of superparamagnetic Fe₃O₄ microparticles [J]. *Chemistry of Materials*, 2009,21(21):5079–5087.
- [15] Yang J, Li J, Qiao J, et al. Magnetic solid phase extraction of brominated flame retardants and pentachlorophenol from environmental water with carbon doped Fe₃O₄ nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2014,321:126–135.
- [16] Deng H, Li X, Peng Q, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres [J]. *Angewandte Chemistry International Edition*, 2005,44(18):2782–2785.
- [17] Abd Aziz A, Yau Y H, Puma G L, et al. Highly efficient magnetically separable TiO₂-graphene oxide supported SrFe₁₂O₁₉ for direct sunlight-driven photoactivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014,235:264–274.
- [18] Magalh J L, Moreira L M, Rodrigues-Filho U P, et al. Surface chemistry of the iron tetraazamacrocyclic on the aminopropyl-modified surface of oxidized n-Si(100) by AFM and XPS [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2002,33(4):293–298.
- [19] Foelske-Schmitz A, Weingarth D, Kotz R. XPS analysis of activated carbon supported ionic liquids: Enhanced purity and reduced charging [J]. *Surface Science*, 2011,605(23/24):1979–1985.
- [20] Chu W H, Gao N Y, Deng Y. Formation of haloacetamides during chlorination of dissolved organic nitrogen aspartic acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010,173:82–86.

作者简介: 刘 成(1977-),男,山东济南人,副教授,博士,主要研究方向为水处理理论及技术.发表论文 50 余篇.