

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第3期

Vol.38 No.3

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国人为源挥发性有机物反应性排放清单 梁小明, 张嘉妮, 陈小方, 石田立, 孙西勃, 范丽雅, 叶代启 (845)

上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征 高爽, 张坤, 高松, 修光利, 程娜, 潘研 (855)

京津冀地区主要排放源减排对 PM_{2.5} 污染改善贡献评估 吴文景, 常兴, 邢佳, 王书肖, 郝吉明 (867)

北京冬季 PM_{2.5} 中金属元素浓度特征和来源分析 乔宝文, 刘子锐, 胡波, 刘景云, 逢妮妮, 吴方堃, 徐仲均, 王跃思 (876)

2015 年石家庄市采暖期一次重污染过程细颗粒物在线来源解析 路娜, 李治国, 周静博, 赵鑫, 杨丽丽, 冯媛, 靳伟 (884)

利用 SPAMS 研究南宁市四季细颗粒物的化学成分及污染源 刘慧琳, 陈志明, 毛敬英, 梁桂云, 黄炯丽, 李宏姣, 杨俊超, 莫招育 (894)

南半球海洋大气气溶胶单颗粒的理化特性分析 迟建伟, 李传金, 孙俊英, 张剑, 王辉, 王瀚韬, 李卫军 (903)

喷泉产生的细菌气溶胶空间分布特性 张崇森, 袁琳, 许鹏程, 刘可欣 (911)

生物滴滤塔净化含硫混合废气 叶杰旭, 缪孝平, 诸葛蕾, 赵翔宇, 江宁馨, 章晶晓, 陈东之, 陈建孟 (918)

西安城市不同功能区街道灰尘磁学特征及环境污染分析 房妮, 张俊辉, 王瑾, 姜珊, 夏敦胜 (924)

城乡交错带典型溪流沟渠沉积物氮污染特征及硝化-反硝化潜力 秦如彬, 李如忠, 高苏蒂, 张瑞钢 (936)

三峡库区小江支流沉积物硝化反硝化速率在蓄水期和泄水期的特征 王静, 刘洪杰, 雷禹, 徐晶, 宋立岩, 李勇 (946)

隔河岩水库二氧化碳通量时空变化及影响因素 赵登忠, 谭德宝, 李翀, 申邵洪 (954)

白洋淀多环芳烃与有机氯农药季节性污染特征及来源分析 王乙震, 张俊, 周绪申, 孔凡青, 徐铭霞 (964)

唐山陡河水库沉积物汞的分布、来源及污染评价 吴婷婷, 王明猛, 陈旭锋, 刘文利, 李太山, 闫海鱼, 何天容, 李仲根 (979)

三峡库区消落带优势草本植物淹水后汞的释放特征 邓晗, 张翔, 张成, 王永敏, 王定勇 (987)

电镀厂周边地表水中重金属分布特征及健康风险评估 余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 黄庭, 尹伊梦, 赵珍丽 (993)

九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 韩璐 (1002)

厦门筲箕湖表层沉积物金属元素赋存形态及污染评价 杨秋丽, 于瑞莲, 胡恭任, 林承奇, 韩璐 (1010)

龙口市污水灌溉区农田重金属来源、空间分布及污染评价 李春芳, 王菲, 曹文涛, 潘健, 吕建树, 吴泉源 (1018)

碳化稻壳-铁锰氧化菌耦合净化严寒村镇高铁锰地下水效能与机制 孙楠, 谌燕丽, 张颖, 鲁岩, 宋秋霞, 李春艳, 姜昭 (1028)

高藻水臭氧预氧化过程有机物转化及消毒副产物生成势 张赛, 胡学斌, 古励, 李莉, 郭显强 (1038)

预处理对短流程超滤工艺不可逆膜污染影响的中试试验 杨海燕, 邢加建, 王灿, 孙国胜, 赵焱, 梁恒, 徐叶琴, 李圭白 (1046)

Cu-Al₂O₃ 中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物 徐丹, 张丽丽, 柳丽芬 (1054)

过硫酸钾氧化去除 Cu(CN)₂ 中的氰污染物 王云飞, 李一兵, 王彦斌, 齐璠静, 赵凯, 田世超, 郭涛, 关伟, 赵旭 (1061)

微生物燃料电池强化去除农药 2,4-二氯苯氧乙酸及同步产电性能 全向春, 全燕苹, 肖竹天 (1067)

桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征 李超, 朱宗强, 曹爽, 朱义年, 谭笑, 丁慧 (1074)

基于 A²/O 处理工艺的生活污水的成组生物毒性评价 张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 游猛 (1084)

污水氮浓度对粉绿狐尾藻去氮能力的影响 马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭碧玲, 孙学成, 吴金水 (1093)

全海水盐度抑制下厌氧氨氧化工艺的恢复特性 齐泮晴, 于德爽, 李津, 管勇杰, 魏思佳 (1102)

饥饿对硫自养反硝化反应器生物群落结构的影响 李芳芳, 施春红, 李海波, 袁蓉芳, 马方曜 (1109)

快速启动厌氧氨氧化工艺 闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, 程朝阳 (1116)

一种 CANON 工艺处理低氨氮废水的新模式 完颜德卿, 袁怡, 李祥, 毕贞 (1122)

侧流磷回收对低溶解氧 EBPR 系统性能的影响 马娟, 宋璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟 (1130)

厌氧氨氧化污泥群体感应信号分子检测及影响研究 陈舒涵, 李安婕, 王越兴, 吴玲娟 (1137)

有机负荷对醋糟厌氧消化系统启动的影响 戴晓虎, 于春晓, 李宁, 董滨, 戴翎翎 (1144)

过氧化钙预处理对活性污泥脱水性能的影响机制 白润英, 陈湛, 张伟军, 王东升 (1151)

不同工况蚯蚓人工湿地表层污泥处理效果 董梦珂, 李怀正, 徐一啸 (1159)

全氟辛酸对大肠杆菌的氧化胁迫和膜损伤 杨蒙, 李伟, 叶锦韶, 龙焰, 秦华明 (1167)

纳米银在环境水样和实验介质中的理化性质和毒性效应 衣俊, 程金平 (1173)

血吸虫病疫区鱼体器官中氯苯化合物的污染特征 李昆, 赵高峰, 周怀东, 张盼伟, 刘巧娜, 赵晓辉, 李东佼, 任敏, 赵丹丹 (1182)

纳米沸石对大白菜生长、抗氧化酶活性及镉形态、含量的影响 秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟苏琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (1189)

利用 *in vitro* 方法研究不同铁矿对土壤微生物可给性的影响 钟松雄, 尹光彩, 黄润林, 何宏飞, 陈志良, 林亲铁, 王文科 (1201)

不锈钢电极对重金属污染土壤的强化电动修复及电极腐蚀结晶现象与机制 温东东, 付融冰, 张卫, 顾莹莹 (1209)

施用无害化污泥影响土壤碳库组分和碳库管理指数的演变 刘晓, 黄林, 郭康莉, 张雪凌, 杨俊诚, 姜慧敏, 张建峰 (1218)

施氮和水分管理对光合碳在土壤-水稻系统间分配的量化研究 王婷婷, 祝贞科, 朱捍华, 汤珍珠, 庞静, 李宝珍, 苏以荣, 葛体达, 吴金水 (1227)

模拟酸雨对次生林土壤呼吸及异养呼吸的影响 陈书涛, 孙鹭, 桑琳, 胡正华 (1235)

土壤硝化和反硝化微生物群落及活性对大气 CO₂ 浓度和温度升高的响应 刘远, 王光利, 李恋卿, 潘根兴 (1245)

岩性对喀斯特灌丛土壤固氮菌与丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响 梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧 (1253)

板栗产区有机堆肥产物磷形态特征及其对叶片磷含量的影响 宋影, 郭素娟, 张丽, 孙慧娟, 谢明明, 武燕奇, 王静 (1262)

酸性物质对猪粪秸秆堆肥过程中氮素转化的影响 姜继超, 尧倩 (1272)

《环境科学》征稿简则(1092) 《环境科学》征订启事(1158) 信息(1166,1261,1271)

过硫酸钾氧化去除 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中的氰污染物

王云飞^{1,2}, 李一兵¹, 王彦斌², 齐璠静¹, 赵凯¹, 田世超¹, 郭涛², 关伟², 赵旭^{2*}

(1. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 近年来, 氰化物污染问题日益严重, 冶金工业、电镀工业中含有大量氰化物。采用常规的物化法难以对 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中的 CN^- 达到很好的去除效果, 因此探索高效、环保的氰化物处理方法迫在眉睫。过硫酸钾作为一种绿色清洁氧化剂, 目前被广泛应用于有机污染物废水的处理。采用均相过硫酸钾对 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中 CN^- 进行降解, 并分析其降解机制, 详细研究过硫酸钾投加量、铜氰络比对 CN^- 去除率的影响。 CN^- 的去除率随着过硫酸钾量的增加而升高, 当过硫酸钾量为 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间为 60 min 时, CN^- 的去除率可达 89.6% ; 铜氰络比的增加促进 CN^- 的降解。 Cu^+ 被氧化为 Cu^{2+} 并且以氧化铜的形式存在于沉淀中。采用电子自旋共振波谱仪和自由基猝灭实验对反应过程中可能的自由基进行研究, 结果表明在过硫酸钾氧化去除 CN^- 的过程中, 既存在硫酸根自由基氧化途径, 又存在非自由基氧化途径。

关键词: 铜氰络合物; 氰化物; 过硫酸钾; 硫酸根自由基氧化; 非自由基氧化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)03-1061-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.201608014

Oxidation Destruction of $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ by Persulfate

WANG Yun-fei^{1,2}, LI Yi-bing¹, WANG Yan-bin², QI Fan-jing¹, ZHAO Kai¹, TIAN Shi-chao¹, GUO Tao², GUAN Wei², ZHAO Xu^{2*}

(1. School of Civil and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: In recent years, cyanide contamination problem is becoming more and more serious. Cyanides widely occur in the wastewater from metallurgical industry and electroplating industry. The efficiency for cyanides removal of conventional physical and chemical methods is not very satisfactory. Therefore, it is urgent to develop highly efficient and environmental friendly methods for the removal of cyanides. As an environmental-friendly oxidant, potassium persulfate is widely used in the treatment of organic pollutants. The destruction of $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ was investigated by homogeneous $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ under alkaline conditions, and the reaction mechanism was analyzed. The effects of the amount of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and the ratio of Cu^+/CN^- on the degradation of CN^- were studied. With the increase of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dose, the rate of CN^- oxidation was accelerated. The removal efficiency of CN^- reached 89.6% after 60 min of reaction in the presence of $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Oxidation of CN^- was accelerated with Cu^+/CN^- increasing from 2.0 to 5.0 . Cu^+ was oxidized to Cu^{2+} and copper oxide was formed during the reaction. The reactive radicals were analyzed using electron spin resonance and radical quenching experiments, and the results indicated that both radicals oxidation pathway and non-radical oxidation pathway were responsible for the removal of $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ by $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Key words: cyanide and copper complex; cyanide; potassium persulfate; sulfate radical oxidation; non-radical oxidation

氰根离子(CN^-)作为强络合剂, 可与许多金属离子形成络合物, 被广泛应用于冶金和电镀等行业^[1]。铜氰络合物是这些行业废水中比较常见的一种污染物, 铜元素可在生物体内富集, 进一步转化为毒性更大的重金属有机化合物, 并随食物链进入人体, 危害人体健康; 氰化物属于剧毒物质, 它能麻痹人体呼吸系统导致人体窒息死亡^[2]。因此各国的废水排放标准中对氰化物和铜都设有严格的排放限值。近年来, 铜氰络合物的污染问题日益严重, 已经成为环境保护中亟待解决的严重问题之一。

铜氰络合物在废水中主要以 CN^- 、 $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ 、

$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 和 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ 这 4 种形式存在^[3], 当废水 pH 小于 9 时, 氰根易与 H^+ 结合, 生成极易挥发的剧毒性气体 HCN, 严重危害生态平衡和人类健康^[4], 因此对含氰废水的处理必须在碱性条件下进行。在碱性条件下, Cu^+ 和 CN^- 形成的配位键十分稳定^[5], 采用常规的水解沉淀等方法难以对铜氰络合物废水达到很好的去除效果。目前处理铜氰废水

收稿日期: 2016-08-02; 修订日期: 2016-09-23

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年基金项目(51222802)

作者简介: 王云飞(1990~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光电催化去除水中污染物, E-mail: yfwang101349@163.com

* 通信作者, E-mail: zhaoxu@reces.ac.cn

的方法主要为碱式氯化法、物化沉淀法、膜吸收法、芬顿试剂氧化法、生物法、光催化法和电化学法等^[6-11]。上述方法在处理铜氰废水方面都具有一定效果,但也存在相应的缺陷。如物化沉淀法,需要添加大量化学试剂,成本高,且处理效果差^[12];光催化氧化法,光生空穴与光生电子容易发生复合,致使光催化效率低下^[13];碱式氯化法在处理铜氰废水过程中易产生有毒副产物^[14]。因此,寻找绿色高效的铜氰废水处理迫在眉睫。

过硫酸钾($K_2S_2O_8$)作为一种绿色清洁氧化剂,以其强氧化性、无选择性、无二次污染等优点被广泛应用于水处理领域。 $K_2S_2O_8$ 在过渡金属离子、紫外光、碱、热和电的作用下能够产生具有强氧化性的硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)^[15-19], $SO_4^{\cdot-}$ 的强氧化性多被应用于有机废水处理。Zhang等^[20]对 $K_2S_2O_8$ 氧化去除2,4-二氯苯酚进行了研究。Moussavi等^[21]对紫外/ $K_2S_2O_8$ 氧化去除废水中的氰化物进行了研究。目前人们更多聚焦于 $K_2S_2O_8$ 氧化去除有机污染物方面的研究,而鲜有关于 $K_2S_2O_8$ 氧化去除含氰化物废水方面的报道。因此,本实验采用 $K_2S_2O_8$ 氧化去除铜氰络合物废水 $[Cu(CN)_3]^{2-}$,探究 $K_2S_2O_8$ 量与铜氰络合比对 CN^- 去除率的影响,同时研究相关的反应机制。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、浓硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)、氰化钠(NaCN)、磷酸(H_3PO_4)、氰化亚铜($CuCN$)、乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$)、碘化汞(HgI_2)、异烟酸($C_6H_5NO_2$)、巴比妥酸($C_4H_4N_2O_3$)、氯胺T($C_7H_7ClNNaO_2S \cdot 3H_2O$)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、酒石酸钾钠($C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$)、亚硝酸钠($NaNO_2$)、叔丁醇($C_4H_{10}O$)和无水乙醇(C_2H_6O)均购自国药集团化学试剂有限公司;5,5-二甲基-1-氧化吡咯(DMPO)购自西格玛奥德里奇公司。所购买的试剂均为分析纯。

紫外可见分光光度计(T6新世纪,北京普析通用仪器有限责任公司),磁力搅拌器(德国艾卡仪器设备有限公司),有机玻璃反应器(规格为6 cm × 5 cm × 5 cm)。

1.2 实验方法

(1) 实验步骤

$Cu(CN)_3^{2-}$ 废水配制方法:①配制 25 mmol·L⁻¹的 NaOH 溶液;② CN^- 总浓度为 0.90

mmol·L⁻¹,按 $n(Cu^+):n(CN^-)$ 分别为 1:2、1:3 和 1:5 配制,计算并称取相应质量的 NaCN 和 CuCN;③将称取的 NaCN 分别溶于已配制的 NaOH 溶液中;④将称取的 CuCN 分别溶于上述碱性 NaCN 溶液中,搅拌均匀即为不同铜氰络合比的模拟废水。

游离态氰根(CN^-)废水配制方法:①配制 25 mmol·L⁻¹的 NaOH 溶液;② CN^- 总量为 0.90 mmol·L⁻¹,计算并称取相应质量的 NaCN;③将 NaCN 溶于已配制的 NaOH 溶液即得到游离态氰根模拟废水。

含氰废水的 pH 必须保持在碱性以防 HCN 逸出危害人体健康^[22]。因此实验过程中所有反应溶液初始 pH 均使用 H_2SO_4 (3.0 mol·L⁻¹) 和 NaOH 溶液 (25 mol·L⁻¹) 调节至 12.00。反应开始前取 100 mL 模拟废水于有机玻璃反应器中,调节初始 pH 为 12.00 并置于磁力搅拌器上,反应器外壁包裹锡箔纸避光。加入一定量的 $K_2S_2O_8$ 到 100 mL 模拟废水中即开始反应。不同反应时刻取样后立即加入 $NaNO_2$ 溶液猝灭残余 $K_2S_2O_8$ 终止反应,经蒸馏后采用紫外-可见分光光度法进行浓度分析。

(2) 表征及分析方法

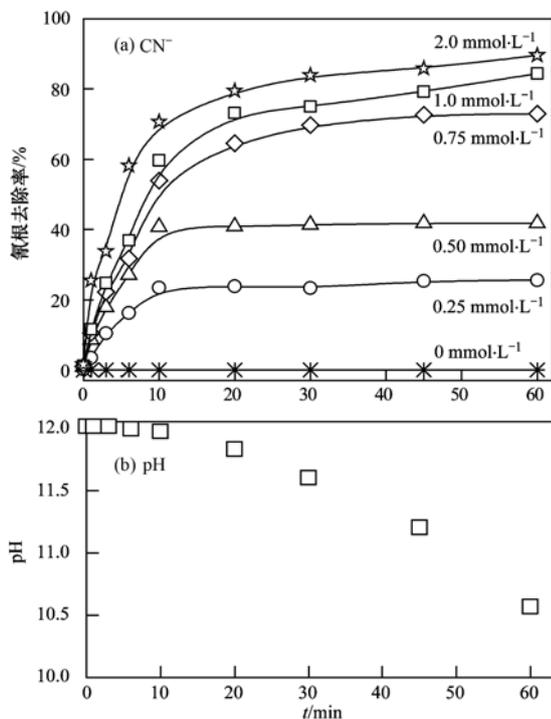
总氰化物的测定方法:对于络合态氰化物,首先在水样中加入磷酸和 Na_2EDTA ,在 pH 小于 2.0 的条件下加热蒸馏并用 NaOH 溶液吸收,此后络合态氰化物全部变成了游离态氰化物,然后采用异烟酸-巴比妥酸紫外分光光度法进行测定,检测波长为 610 nm;氰酸盐(CNO^-)浓度测定需要将其酸化(pH 1.500 ~ 2.000)转化为氨氮来测定,氨氮浓度采用纳氏试剂紫外分光光度法测定,检测波长为 420 nm^[23]。重金属的含量使用电感耦合等离子体发射光谱仪(OPTIMA 200,珀金埃尔默股份有限公司,美国)进行测定;溶液中 NO_2^- 和 NO_3^- 采用离子色谱法进行测定(ICS-2000,赛默飞世尔科技公司,美国);以 DMPO 为硫酸根自由基捕获剂,采用电子自旋共振波谱仪(ESP-300E,布鲁克公司,德国)检测反应过程中的硫酸根自由基;反应过程中产生的固体悬浮物利用 X 射线衍射仪(X'Pert PRO MPD,帕纳科分析仪器有限公司,荷兰)进行物相分析。

2 结果与讨论

2.1 $K_2S_2O_8$ 浓度对 $Cu(CN)_3^{2-}$ 中 CN^- 去除率的影响

$K_2S_2O_8$ 浓度对 $Cu(CN)_3^{2-}$ 废水中 CN^- 去除效果具有重要影响,结果如图 1(a)所示。从中可以看出, CN^- 去除率随着 $K_2S_2O_8$ 浓度的增加而变大。当

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 $0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CN^- 的去除率 20 min 后趋于平衡, 60 min 仅去除 25.5%; 将 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度由 $0.25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CN^- 去除率达到 89.6%, 在 $0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后, CN^- 去除率增幅变小. 这是因为, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度在 $0.75 \sim 2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 溶液中可能产生大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 过多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生猝灭反应^[24], 降低了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的利用率, 减小了 CN^- 去除率增加的幅度. 图 1(b) 反映了反应过程中 pH 的变化. 溶液 pH 值随着反应进行逐渐降低, 反应结束后 pH 值为 10.57, 大于 9.000, 所以反应过程中不会有 CN^- 的逸出. 综合实验效果与经济因素考虑, 选择 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 为该体系 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量.



(a) 不同 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 条件下 CN^- 去除率随时间变化;

(b) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应过程中 pH 随时间的变化

图 1 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对溶液 pH 和 CN^- 去除的影响

Fig. 1 Effect of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ on solution pH and the removal of CN^-

2.2 铜氰络合比对 CN^- 去除率的影响

在 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 研究了铜氰络合比对 CN^- 去除的影响, 结果如图 2 所示. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对游离氰根没有去除效果, 但能够高效氧化去除 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中的 CN^- . 反应前 10 min, CN^- 的去除率随着铜氰络合比的增大而升高; 60 min 时 CN^- 的去除率却随着铜氰络合比的增大而降低. 有研究表明, Cu^+ 与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 可以发生类芬顿反应^[25], 如方程式(1)所示. 游离 CN^- 溶液中不存在

Cu^+ , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 不能通过类芬顿反应产生强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 并且单独的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化能力不足以将 CN^- 氧化去除, 因此 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对游离 CN^- 没有去除效果. CN^- 总浓度为 $0.90 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 铜氰络合比越大, 所含铜的量越多, 在相同时间内, Cu^+ 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 相互作用产生的强氧化性 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 越多, 所以反应前 10 min, 铜氰比越大, CN^- 去除速率越快. 有研究提出, 过多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 不仅自身会发生猝灭反应, 还能与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 发生反应, 导致自由基利用率降低^[24], 所以 CN^- 最终的去除率会随着铜氰比的增大而降低.

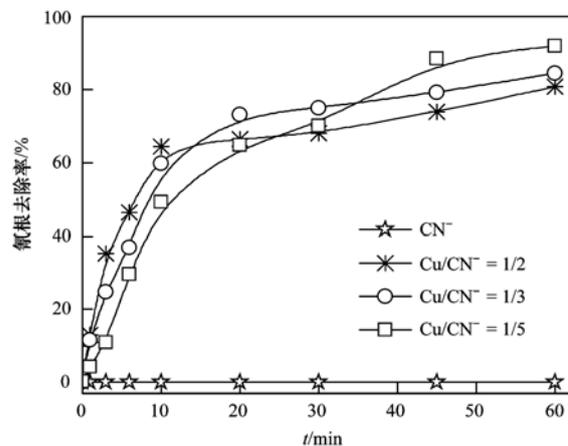


图 2 铜氰络合比对 CN^- 去除率的影响

Fig. 2 Removal efficiency of CN^- under the conditions of different ratios of Cu^+ to CN^-

2.3 CN^- 的氧化产物分析

为了研究 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化 CN^- 的反应途径, 检测了 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中 CN^- 的氧化中间产物, 结果如图 3 所示. 从中可以看出, 随着剩余 CN^- 浓度的降低, CNO^- 浓度逐渐升高. 而氨氮、亚硝酸与硝酸盐均未检测到. 与 CN^- 相比, CNO^- 的毒性大大降低, 经水解反应生成无毒化合物. 不同反应时间剩余 CN^- 浓度与生成 CNO^- 浓度之和约等于初始 CN^- 的总浓度, 说明本实验中 CNO^- 为 CN^- 的主要氧化产物.

2.4 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 氧化过程中 Cu 离子转化

为了分析 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 氧化过程中 Cu 离子的转化, 采用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 对不同反应时刻溶液中铜离子质量浓度进行了测定. 经离心分离、冷冻干燥后, 利用 X 射线衍射光谱 (XRD) 对反应过程中产生的黑色固体进行了物相分析. 图 4(a) 为 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 氧化过程中 Cu 离子质量浓度变化情况, 从中可以看出, 溶液中 Cu 离子质量浓度随着反应进行逐渐降低并最终趋于稳定, 且

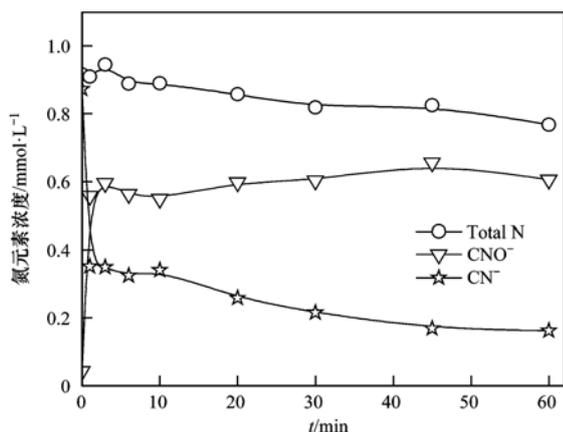
图3 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 氧化过程中 CN^- 的转化

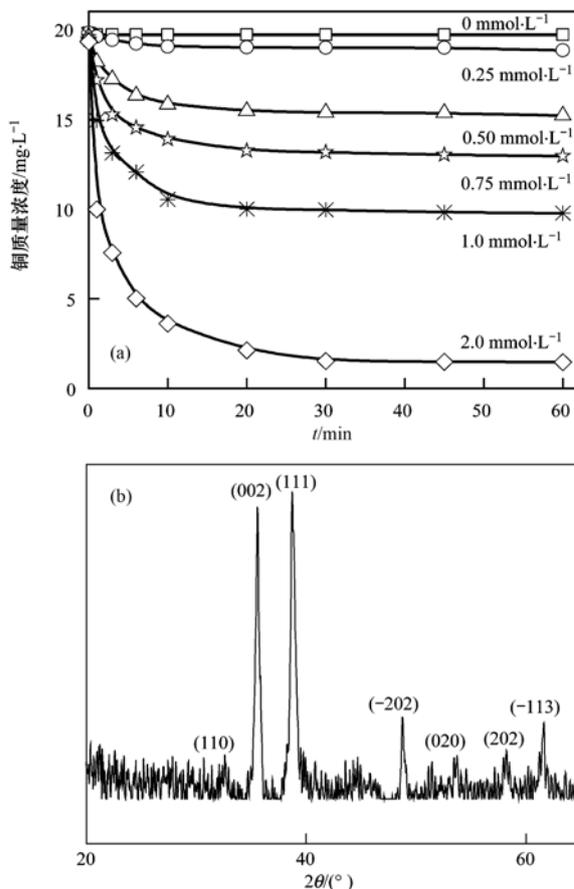
Fig. 3 Cyanide transformation during the process of $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ oxidation

最终溶液中 Cu 离子质量浓度随 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 量的增加而降低. 图4(b)为反应过程中黑色固体的 XRD 谱图, 经与标准谱图对比发现该固体与氧化铜的 XRD 衍射峰相匹配^[26], 该结果表明反应后 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中的 Cu^+ 被氧化为 Cu^{2+} . 这是因为, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 氧化过程中, Cu^+ 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 发生类芬顿反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 同时 Cu^+ 被氧化为 Cu^{2+} . 据文献报道, 生成的 CuO 粉末同样可以活化 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 吸附在 CuO 表面, 通过外圈层相互作用改变了 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 内部电子的排列, 使得 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 变得异常活跃, 极大提高 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 自身的氧化性能, 但是由于 CuO 与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的相互作用较弱, 该过程并不产生强氧化性自由基^[20]. 被活化的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 同样可以促进 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中 CN^- 的降解.

2.5 反应机制分析

以 DMPO 为 HO^{\cdot} 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基捕捉剂, 利用电子顺磁共振 (ESR) 检测了 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 氧化过程中产生的自由基. 图5为不同反应时刻的 ESR 谱图, 从中可以看出, 反应时间为 0 min 时, 没有观察到明显的 ESR 信号. 当反应时间为 5.0 min 时, 可以观察到非常明显的六重峰, 其超精细耦合常数 $a_N = 13.82 \times 10^{-4} \text{ T}$, $a_H^\beta = 10.11 \times 10^{-4} \text{ T}$, $a_H^\gamma = 1.370 \times 10^{-4} \text{ T}$, 证明反应过程中产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$. 随着反应时间的进行, $\text{DMPO-SO}_4^{\cdot-}$ 的强度先增强后减弱, 在反应 10 min 时, $\text{DMPO-SO}_4^{\cdot-}$ 峰强度达到最大, 10 min 后逐渐减弱. 然而, 从 ESR 谱图中并没有观测到 DMPO-HO^{\cdot} 的特征峰, 表明反应过程中没有检测到 HO^{\cdot} .

据知, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^{\cdot} 一般被认为是活化过硫酸盐过程中的主要氧化物种, 并且在中性或碱性条件下,



(a) 不同 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 条件下溶液中铜质量浓度变化;
(b) $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 氧化过程中冷冻样品的 X 射线衍射光谱图

图4 Cu 离子质量浓度的变化和 Cu 离子转化

Fig. 4 Variation of Cu concentration and transformation of Cu

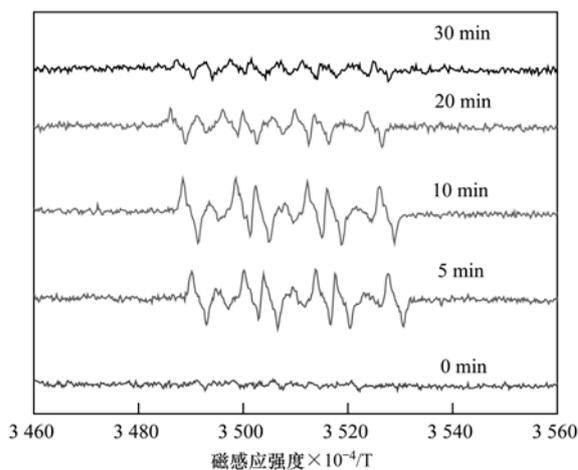
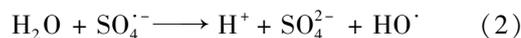
图5 $\text{DMPO-SO}_4^{\cdot-}$ 的电子顺磁共振信号变化

Fig. 5 ESR signal of $\text{DMPO-SO}_4^{\cdot-}$ in aqueous dispersion during the process of $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ oxidation

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可能会转变为 HO^{\cdot} ^[20,27], 反应如方程式(2)所示:



$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^{\cdot} 这两种自由基均可能对氧化去除 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中 CN^- 起作用. 为了更准确地探究何种自由基在反应过程中起主要作用, 以乙醇(EtoH)为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 HO^{\cdot} 自由基的猝灭剂^[20], 以叔丁醇(TBA)为 HO^{\cdot} 猝灭剂进行了自由基猝灭实验^[28]. 结果如图 6 所示, 加入叔丁醇后 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中 CN^- 的去除率并没有受到影响, 表明 HO^{\cdot} 在该反应中并非主要的氧化物种; 而乙醇的加入却大大降低了 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中 CN^- 的去除率, 表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在氧化去除氰根过程中起主要作用. 另外, 即使加入乙醇后, 仍有大约 50% 的 CN^- 得到去除, 表明 CN^- 的去除不仅是由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基的氧化作用, 还有非自由基氧化过程参与 CN^- 的去除.

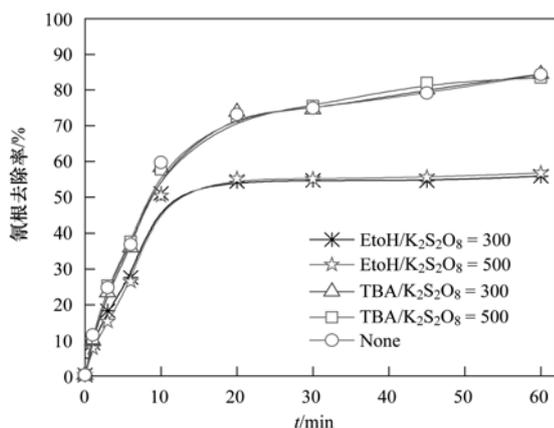


图 6 乙醇和叔丁醇对 $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中 CN^- 去除的影响

Fig. 6 Influence of EtoH and TBA on CN^- degradation

3 结论

(1) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 不能氧化去除游离态 CN^- , 但可以有效氧化去除铜氰络合物中 CN^- , CN^- 去除率随 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量的增加而增大, 当 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为 $2.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CN^- 去除率高达 89.6%; CN^- 的去除率随着铜氰络合比的增大而降低.

(2) $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 中的 CN^- 去除后被氧化为 CNO^- ; Cu^+ 最终被氧化为 Cu^{2+} , 并且以 CuO 的形式存在于沉淀中.

(3) ESR 和自由基猝灭实验表明 CN^- 的去除主要是由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基氧化和 CuO 活化 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的非自由基氧化两种反应途径. 对于自由基氧化: Cu^+ 与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 发生类芬顿反应, 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基氧化去除 CN^- ; 对于非自由基氧化: 反应过程中生成的 CuO 能够活化过硫酸根, 该过程虽不产生强氧化性自由基, 但可以显著提高 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 自身氧化性, 从而氧化去除 CN^- .

参考文献:

- [1] Eisler R, Wiemeyer S N. Cyanide hazards to plants and animals from gold mining and related water issues [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, **183**: 21-54.
- [2] 李雪萍, 钟宏, 周立. 含氰废水处理技术研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2012, **33**(2): 17-23.
Li X P, Zhong H, Zhou L. Research progress of cyanide-containing wastewater treatment [J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2012, **33**(2): 17-23.
- [3] Pombo F R, Dutra A J B. Copper removal from diluted cyanide wastewater by electrolysis [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2013, **32**(1): 52-59.
- [4] Botz M M, Mudder T I, Akcil A U. Cyanide treatment: physical, chemical and biological processes [J]. Developments in Mineral Processing, 2005, **15**: 672-702.
- [5] Lu J M, Dreisinger D B, Cooper W C. Thermodynamics of the aqueous copper-cyanide system [J]. Hydrometallurgy, 2002, **66**(1-3): 23-36.
- [6] Hou Y, Li X Y, Zhao Q D, et al. Role of hydroxyl radicals and mechanism of *Escherichia coli* inactivation on Ag/AgBr/TiO₂ nanotube array electrode under visible light irradiation [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(7): 4042-4050.
- [7] Gurol M D, Bremen W M. Kinetics and mechanism of ozonation of free cyanide species in water [J]. Environmental Science & Technology, 1985, **19**(9): 804-809.
- [8] Wu J L, Wang J L, Liu H Y, et al. Fouling and cleaning of gas-filled membrane for cyanide removal from acrylonitrile wastewater [J]. Desalination and Water Treatment, 2011, **34**(1-3): 382-388.
- [9] Wu J L, Wang J L, Liu H Y, et al. Removal of cyanide from acrylonitrile wastewater using gas membrane [J]. Water Science & Technology, 2011, **64**(11): 2274-2281.
- [10] White D M, Pilon T A, Woolard C. Biological treatment of cyanide containing wastewater [J]. Water Research, 2000, **34**(7): 2105-2109.
- [11] Lou J C, Lee S S. Chemical oxidation of BTX using Fenton's reagent [J]. Hazardous Waste and Hazardous Materials, 1995, **12**(2): 185-193.
- [12] 顾桂松, 胡湖生, 杨明德. 含氰废水的处理技术最近进展 [J]. 环境保护, 2001, (2): 16-19.
Gu G S, Hu H S, Yang M D. Recent development of the technologies of cyanide containing wastewater treatment [J]. Environmental Protection, 2001, (2): 16-19.
- [13] 张娟娟, 窦远明, 李静, 等. Bi₂MoO₆ 薄膜电极光电催化氧化处理氰化物的研究 [J]. 环境科学学报, 2015, **35**(3): 738-744.
Zhang J J, Dou Y M, Li J, et al. Photoelectrocatalytic oxidation of cyanides at Bi₂MoO₆ film electrode [J]. Acta Scientiarum Circumstantiae, 2015, **35**(3): 738-744.
- [14] 薛文平, 薛福德, 姜莉莉, 等. 含氰废水处理方法的进展与评述 [J]. 黄金, 2008, **29**(4): 45-50.
Xue W P, Xue F D, Jiang L L, et al. Discussion and advances on treatment of wastewater containing cyanide [J]. Gold, 2008, **29**(4): 45-50.
- [15] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the

- interaction of transition metals with common oxidants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(13): 3705-3712.
- [16] Johnson R L, Tratnyek P G, Johnson R O. Persulfate persistence under thermal activation conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(24): 9350-9356.
- [17] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(16): 6423-6428.
- [18] Guan Y H, Ma J, Li X C, *et al.* Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/Peroxymonosulfate system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(21): 9308-9314.
- [19] Drzewicz P, Perez-Estrada L, Alpatova A, *et al.* Impact of peroxydisulfate in the presence of zero valent iron on the oxidation of cyclohexanoic acid and naphthenic acids from oil sands process-affected water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(16): 8984-8991.
- [20] Zhang T, Chen Y, Wang Y R, *et al.* Efficient peroxydisulfate activation process not relying on sulfate radical generation for water pollutant degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(10): 5868-5875.
- [21] Moussavi G, Pourakbar M, Aghayani E, *et al.* Comparing the efficacy of VUV and UVC/S₂O₈²⁻ advanced oxidation processes for degradation and mineralization of cyanide in wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **294**: 273-280.
- [22] Chen F Y, Zhao X, Liu H J, *et al.* Reaction of Cu(CN)₃²⁻ with H₂O₂ in water under alkaline conditions: cyanide oxidation, Cu⁺/Cu²⁺ catalysis and H₂O₂ decomposition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **158-159**: 85-90.
- [23] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 88-286.
- [24] 王晨曦, 万金泉, 马崑文, 等. 负载型颗粒活性炭催化过硫酸钠氧化降解橙黄 G[J]. *环境工程学报*, 2015, **9**(1): 213-218.
- Wang C X, Wan J Q, Ma Y W, *et al.* Degradation of orange G catalyzed by Fe/GAC in the presence of persulfate[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, **9**(1): 213-218.
- [25] Zhang X L, Feng M B, Qu R J, *et al.* Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic CuFe₂O₄/MWCNTs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **301**: 1-11.
- [26] Wang X, Yang J, Shi L X, *et al.* Surfactant-free synthesis of CuO with controllable morphologies and enhanced photocatalytic property[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, **11**: 125.
- [27] Ding Y B, Zhu L H, Wang N, *et al.* Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol a with nanoscaled magnetic CuFe₂O₄ as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **129**: 153-162.
- [28] 章丹, 徐斌, 朱培娟, 等. TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝机理的研究[J]. *华东师范大学学报(自然科学版)*, 2013, (5): 35-42.
- Zhang D, Xu B, Zhu P J, *et al.* Study on the mechanism of methylene blue degradation by TiO₂ photocatalyst[J]. *Journal of East China Normal University (Natural Science)*, 2013, (5): 35-42.

CONTENTS

Reactivity-based Anthropogenic VOCs Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (845)
Characteristics of Reactive VOCs Species During High Haze-Pollution Events in Suburban Area of Shanghai in Winter	GAO Shuang, ZHANG Kun, GAO Song, <i>et al.</i> (855)
Assessment of PM _{2.5} Pollution Mitigation due to Emission Reduction from Main Emission Sources in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Wen-jing, CHANG Xing, XING Jia, <i>et al.</i> (867)
Concentration Characteristics and Sources of Trace Metals in PM _{2.5} During Wintertime in Beijing	QIAO Bao-wen, LIU Zi-ru, HU Bo, <i>et al.</i> (876)
Online Source Analysis of Particulate Matter (PM _{2.5}) in a Heavy Pollution Process of Shijiazhuang City During Heating Period in 2015	LU Na, LI Zhi-guo, ZHOU Jing-bo, <i>et al.</i> (884)
Analysis of Chemical Composition and Pollution Source of the Fine Particulate Matter by the SPAMS in the Four Seasons in Nanning	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, MAO Jing-ying, <i>et al.</i> (894)
Physico-chemical Characteristics of Individual Aerosol Particles in Marine Atmosphere on South Hemisphere	CHI Jian-wei, LI Chuan-jin, SUN Jun-ying, <i>et al.</i> (903)
Characteristics of Spatial Distribution of Bacterial Aerosols Produced by Fountain	ZHANG Chong-miao, YUAN Lin, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> (911)
Removal of Volatile Sulfur Odor by the Biotrickling Filter	YE Jie-xu, MIAO Xiao-ping, ZHUGE Lei, <i>et al.</i> (918)
Magnetic Characteristics and Environmental Pollution Analysis of Street Dust in Different Functional Zones of Xi'an City	FANG Ni, ZHANG Jun-hui, WANG Jin, <i>et al.</i> (924)
Pollution Characteristics and Nitrification and Denitrification Potential of Superficial Sediments from Streams in an Urban-Rural Fringe	QIN Ru-bin, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> (936)
Nitrification and Denitrification Rates in a Small Tributary, Nanhe River, of Three Gorge Dam Reservoir During Water Collection and Release Events	WANG Jing, LIU Hong-jie, LEI Yu, <i>et al.</i> (946)
Tempo-spatial Variations and Influential Factors of Carbon Dioxide Emissions from the Geheyan Reservoir over the Qingjiang River Basin, China	ZHAO Deng-zhong, TAN De-bao, LI Chong, <i>et al.</i> (954)
Seasonal Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Surface Water of Baiyangdian Lake	WANG Yi-zhen, ZHANG Jun, ZHOU Xu-shen, <i>et al.</i> (964)
Distributions, Sources and Pollution Assessment of Hg in Sediment of Douhe Reservoir in Tangshan City	WU Ting-ting, WANG Ming-meng, CHEN Xu-feng, <i>et al.</i> (979)
Release Characteristics of Mercury from Submersed Typical Herbaceous Plants in the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area	DENG Han, ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (987)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water Around Electroplating Factories	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> (993)
Speciation and Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments from Jiulong River	LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (1002)
Fractionation and Contamination Assessment of Metal Elements in the Surface Sediments of Yundang Lagoon in Xiamen	YANG Qiu-li, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1010)
Source Analysis, Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sewage Irrigation Area Farmland Soils of Longkou City	LI Chun-fang, WANG Fei, CAO Wen-tao, <i>et al.</i> (1018)
Efficiency and Mechanism of Purifying High Iron-Manganese from Ground Water in the Cold Villages and Towns Based on The Coupling of Rice Husk and Iron-Manganese Oxidizing Bacteria	SUN Nan, CHEN Yan-li, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1028)
Peroxidation of High Algae-laden Water by Ozone; Algae Organic Matter Transformation and Disinfection By-products Formation	ZHANG Sai, HU Xue-bin, GU Li, <i>et al.</i> (1038)
Effects of Pretreatment on Hydraulic Irreversible Membrane Fouling During Ultrafiltration Short Process: A Pilot Study	YANG Hai-yan, XING Jia-jian, WANG Can, <i>et al.</i> (1046)
Fenton-like Catalytic Removal of Organic Pollutants in Water by Framework Cu in Cu-Al ₂ O ₃	XU Dan, ZHANG Li-li, LIU Li-fen (1054)
Oxidation Destruction of Cu(CN) ₂ ⁻ by Persulfate	WANG Yun-fei, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> (1061)
Enhanced Removal of Herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid and Simultaneous Power Generation in Microbial Fuel Cells	QUAN Xiang-chun, QUAN Yan-ping, XIAO Zhu-tian (1067)
Adsorption Characteristics of Copper in Water by the Porous Biomorph-Genetic Composite of HAP/C with Eucalyptus Wood Template	LI Chao, ZHU Zong-qiang, CAO Shuang, <i>et al.</i> (1074)
Biological Toxicity Evaluation of Domestic Wastewater Based on A ² /O Treatment Processes Using a Battery of Bioassays	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1084)
Effect of Wastewater Nitrogen Concentrations on Nitrogen Removal Ability of <i>Myriophyllum aquaticum</i>	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> (1093)
Recovery Performance of ANAMMOX Process after Inhibition Resulting from Seawater	QI Pan-qing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1102)
Impact of Starvation Conditions on Biological Community Structure in Sulfur Autotrophic Denitrification Reactor	LI Fang-fang, SHI Chun-hong, LI Hai-bo, <i>et al.</i> (1109)
Quick Start-up of Anaerobic Ammonium Oxidation Process	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1116)
A New Model for the Treatment of Low Ammonia Nitrogen Wastewater by CANON Process	WANYAN De-qing, YUAN Yi, LI Xiang, <i>et al.</i> (1122)
Effects of Side-stream Phosphorus Recovery on the Performance of EBPR System Under Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (1130)
Identification and Influence of Quorum Sensing on Anaerobic Ammonium Oxidation Process	CHEN Shu-han, LI An-jie, WANG Yue-xing, <i>et al.</i> (1137)
Effects of Organic Loading Rate on Startup Performance of Anaerobic Digestion with Vinegar Residues	DAI Xiao-hu, YU Chun-xiao, LI Ning, <i>et al.</i> (1144)
Influencing Mechanism of Calcium Peroxide Pre-treatment on Dewatering Performance of Waste Activated Sludge	BAI Run-ying, CHEN Zhan, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1151)
Treatment Effects of Earthworm Constructed Wetlands in Different Working Conditions	DONG Meng-ke, LI Huai-zheng, XU Yi-xiao (1159)
Effect of PFOA on Oxidative Stress and Membrane Damage of <i>Escherichia coli</i>	YANG Meng, LI Yi, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1167)
Physicochemical Properties and Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles; A Comparison of Environmental and Laboratorial Conditions	YI Jun, CHENG Jin-ping (1173)
Pollution Characteristics of Chlorobenzenes in Organs of Fish from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (1182)
Effect of Nano Zeolite on Growth, Activity of Antioxidant Enzyme, and Chemical Fractions and Concentration of Cd in Chinese Cabbage	QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (1189)
Effect of Different Iron Minerals on Bioaccessibility of Soil Arsenic Using <i>in vitro</i> Methods	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, HUANG Run-lin, <i>et al.</i> (1201)
Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals Contaminated Soils by Stainless Steel Electrodes as well as the Phenomenon and Mechanism of Electrode Corrosion and Crystallization	WEN Dong-dong, FU Rong-bing, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (1209)
Influence of the Application of Non-Hazardous Sewage Sludge on the Evolution of Soil Carbon Pool and Carbon Pool Management Index	LIU Xiao, HUANG Lin, GUO Kang-li, <i>et al.</i> (1218)
Input and Distribution of Photosynthesized Carbon in Soil-Rice System Affected by Water Management and Nitrogen Fertilization	WANG Ting-ting, ZHU Zhen-ke, ZHU Han-hua, <i>et al.</i> (1227)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Respiration and Heterotrophic Respiration in a Secondary Forest	CHEN Shu-tao, SUN Lu, SANG Lin, <i>et al.</i> (1235)
Response of Soil Nitrifier and Denitrifier Community and Activity to Elevated Atmospheric CO ₂ Concentration and Temperature	LIU Yuan, WANG Guang-li, LI Lian-qing, <i>et al.</i> (1245)
Effects of Lithology on the Abundance and Composition of Soil Nitrogen-fixing Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Karst Shrub Ecosystem	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1253)
Characterization of Phosphorus Forms in Organic Composts and Their Effects on Leaf Phosphorus Content of <i>Castanea mollissima</i> in Chinese Chestnut Producing Area	SONG Ying, GUO Su-juan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (1262)
Effects of Acidic Materials on the N Transformations During the Composting of Pig Manure and Wheat Straw	JIANG Ji-shao, YAO Qian (1272)