

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

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

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究	颜金培, 陈立奇, 林奇, 赵淑惠, 李磊, 朱大勇 (2629)
利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征	赵仕伟, 高晓清 (2637)
秋冬季节华北背景地区 PM ₁ 污染特征及来源	张周祥, 张养梅, 张小曳, 王亚强, 沈小静, 孙俊英, 周怀刚 (2647)
杭州市 PM _{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献	吴丹, 蔺少龙, 杨焕强, 杜荣光, 夏俊荣, 齐冰, 刘刚, 李凤英, 杨孟, 盖鑫磊 (2656)
青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布	谢丹丹, 祁建华, 张瑞峰 (2667)
西安市重污染与清洁天 PM _{2.5} 组分及其活性氧物质对比	王堃, 韩永明, 何世恒, 张婷, 刘随心, 曹军骥 (2679)
黄山 PM ₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源	孟静静, 侯战方, 张二勋, 董杰, 刘晓迪, 邢继钊, 刘加珍 (2688)
泉州市大气 PM _{2.5} 铜系元素组成特征及来源解析	张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 许文质, 张棕巍 (2698)
西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价	许亚宣, 李小敏, 于华通, 董林艳, 赵玉婷, 姚懿函, 邹广迅, 张新民 (2707)
G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析	张璘, 张祥志, 秦玮, 茅晶晶, 秦艳红, 谢卫平, 史文科, 陈文泰 (2718)
四川省 2005 ~ 2014 年农业源氨排放清单及分布特征	冯小琼, 陈军辉, 姜涛, 钱骏, 叶宏 (2728)
长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单	鲁君, 黄成, 胡馨遥, 杨强, 井宝莉, 夏阳, 卢滨, 唐伟, 楼晨荣, 陶士康, 李莉 (2738)
我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定	张秋秋, 潘申龄, 张昱, 杨敏, 安伟 (2747)
地下水污染风险评价中污染源荷载量化方法的对比分析	赵鹏, 何江涛, 王曼丽, 崔亚丰 (2754)
胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析	张倩, 宋金明, 彭全材, 李学刚, 袁华茂, 李宁, 段雨琴, 曲宝晓, 王启栋 (2763)
桂江流域夏季水-气界面 CO ₂ 脱气的空间变化及其影响因素	张陶, 李建鸿, 蒲俊兵, 吴飞红, 李丽, 袁道先 (2773)
都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险	宁增平, 肖青相, 蓝小龙, 刘意章, 肖唐付, 赵彦龙, 吴世良 (2784)
太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险	陈政宏, 郭敏, 徐怀洲, 刘丹, 程杰, 李江, 张圣虎, 石利利 (2793)
洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异	李文章, 张莉, 王圣瑞, 肖尚斌, 钱伟斌, 席银, 许可宸, 史玲珑 (2801)
阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征	孙清清, 陈敬安, 王敬富, 杨海全, 计永雪, 兰晨, 王箫 (2810)
北京市水环境中精神活性物质污染特征	张艳, 张婷婷, 陈卫平, 郭昌胜, 花镇东, 张远, 徐建 (2819)
降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响	陈莹, 王昭, 吴亚刚, 赵剑强, 杨文娟 (2828)
CaO ₂ 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用	徐焱, 李大鹏, 韩菲尔, 宋小君, 李鑫, 周婧, 黄勇 (2836)
坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征	鲜青松, 唐翔宇, 朱波 (2843)
微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果	陈友媛, 吴亚东, 孙萍, 吴丹 (2850)
氧化镁基生物炭高效去除水体中磷的特性	王彬斌, 林景东, 万顺利, 何锋 (2859)
Pd/Fe ⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺	张环, 傅敏, 魏俊富, 王一冰, 安慧颖, 沈书怡 (2868)
针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响	孔殿超, 周跃飞, 陈天虎, 王进, 李碧 (2875)
污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律	韩慧慧, 缪恒峰, 张雅晶, 陆敏峰, 黄振兴, 阮文权 (2883)
微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水	孙靖云, 范梦婕, 陈英文, 祝社民, 沈树宝 (2893)
水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用	苏文, 陈洁, 张胜鹏, 孔繁翔 (2901)
沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻	蔡小波, 郁强强, 刘锐, 赵远, 陈吕军 (2910)
K ⁺ 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能	吴国栋, 于德爽, 李津, 周同, 王晓静 (2917)
包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行	于濛雨, 刘毅, 田玉斌, 石欢, 徐富, 杨宏 (2925)
ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布	李惠娟, 彭聪聪, 陈国燕, 姚倩, 卓杨, 王彬斌 (2931)
厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体	李祥, 林兴, 王凡, 袁砚, 黄勇, 袁怡, 毕贞, 刘忻, 杨朋兵 (2941)
基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理	林兴, 王凡, 袁砚, 李祥, 黄勇, 袁澄伟 (2947)
基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成	沈庆然, 李田, 曹熠, 潘奥 (2953)
罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响	高景峰, 孙丽欣, 樊晓燕, 潘凯玲, 李定昌 (2961)
不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水	周贵忠, 许硕, 姚倩, 银钗 (2972)
CO ₂ -咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征	王博强, 李晨阳, 卢伟, 樊昊, 张冬至, 汪治, 吕聪, 沈福东 (2978)
油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应	田冬, 高明, 黄容, 吕盛, 徐畅 (2988)
模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响	腾昌运, 沈建国, 王忠, 王行, 李鸿毅, 张志剑 (3000)
秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素	杜璨, 许晨阳, 王强, 张帆, 马武功, 和文祥, 侯琳, 耿增超 (3010)
微生物对汞矿区农田土壤汞甲基化的影响	贾钦, 朱雪梅, 王琪, 傅海辉, 郝亚琼, 何洁, 杨子良 (3020)
施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响	方至萍, 廖敏, 张楠, 吕婷, 黄小斌 (3028)
BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用	刘伟, 孟昭福, 任爽, 李文斌 (3036)
1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比	李芬, 王训, 罗辑, 袁巍, 喻子恒, 商立海 (3045)
铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征	朱光旭, 肖化云, 郭庆军, 张忠义, 杨曦, 孔静 (3054)
膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用	周莉娜, 蔡函臻, 李荣华, 王美净, 赵军超, 王权, 张增强 (3061)
餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比	郭香麟, 左剑恶, 史绪川, 王凯军, 李静 (3070)
我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异	晏卓逸, 岳波, 高红, 李志龙, 黄启飞, 聂小琴, 汪群慧 (3078)
甲烷催化还原 NO _x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化	潘华, 建艳飞, 陈宁娜, 刘红霞, 何焱, 贺亚飞 (3085)
《环境科学》征稿简则 (2737) 《环境科学》征订启事 (2809) 信息 (2867, 2971, 3027)	

Pd/Fe⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺

张环^{1,2,3}, 傅敏², 魏俊富^{1,2,3}, 王一冰², 安慧颖², 沈书怡²

(1. 天津工业大学省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 2. 天津工业大学环境与化学工程学院, 天津 300387; 3. 天津工业大学天津市水质安全评价与保障技术工程中心, 天津 300387)

摘要: 存在于环境水体中的亚硝基二甲胺 (NDMA) 是一种强致癌性有机物, 采用零价铁催化还原技术可以将其降解转化为低毒性物质, 针对水中痕量 NDMA 的去除, 需要深入开展基于高效零价铁材料、还原性能及还原机制方面的研究. 以聚丙烯 (PP) 纤维为基材, 采用紫外辐射接枝-金属离子配位-化学还原方法制备了含 Pd/Fe⁰ 双金属的复合催化纤维 (Pd/Fe⁰-PP-g-AA), 开展水中亚硝基二甲胺的去除研究. 通过 SEM、ICP-AES 和 XPS 分析等对 Pd/Fe⁰/PP-g-AA 进行表征. 研究了不同制备条件和反应条件下, 复合催化纤维对 NDMA 的降解性能. 结果表明, 丙烯酸单体质量分数为 20% 时, 通过配位还原制备的复合催化纤维对 NDMA 的催化降解效果最佳, 降解过程符合准一级反应动力学模型. 在痕量浓度范围, NDMA 初始浓度和溶液 pH 对复合纤维还原 NDMA 的性能影响不大. CO₃²⁻ 和 NO₃⁻ 的存在显著抑制 NDMA 的降解, SO₄²⁻、HCO₃⁻ 和腐殖酸的存在对 NDMA 降解影响较小.

关键词: 聚丙烯纤维; 亚硝基二甲胺; 双金属; 配位; 催化

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2868-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201701194

Degradation of *N*-nitrosodimethylamine by Palladium/Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber

ZHANG Huan^{1,2,3}, FU Min², WEI Jun-fu^{1,2,3}, WANG Yi-bing², AN Hui-ying², SHEN Shu-yi²

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 3. Tianjin Engineering Center for Safety Evaluation of Water Quality & Safeguards Technology, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) in the water environment is a carcinogenic organic contaminant, which can be converted to hypotoxic compounds by zero-valent iron degradation. For the removal of trace NDMA in water, the theory and efficiency of zero-valent iron degradation should be intensely researched. In this study, the polypropylene (PP) fibers were chosen as substrate materials and the composite catalyst fibers containing Pd/Fe⁰ bimetal were prepared by the UV irradiation-coordination method for the removal of trace NDMA. Pd/Fe⁰/PP-g-AA was characterized by scanning electron microscope, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, and X-ray photoelectron spectroscopy. The NDMA removal by Pd/Fe⁰/PP-g-AA under different conditions was investigated. The results indicated that when the acrylic acid monomer mass fraction was 20%, the composite catalytic fiber Pd/Fe⁰/PP-g-AA showed a better degradation effect on NDMA. The removal of NDMA followed the pseudo-first-order reaction kinetics model. The initial NDMA concentration and the pH of the solution could not greatly influence the catalytic degradation of trace amounts of NDMA. The presence of CO₃²⁻ and NO₃⁻ significantly inhibited the degradation of NDMA. However, the NDMA degradation had been less affected by SO₄²⁻, HCO₃⁻, and nature organic matter (NOM) existing in the solution.

Key words: Polypropylene fiber; *N*-nitrosodimethylamine; bimetal; coordination; catalytic

亚硝基二甲胺 (*N*-nitrosodimethylamine, NDMA) 是典型的亚硝基化合物之一^[1], 美国环保署 (USEPA) 将亚硝基二甲胺确定为 B2 类致癌物质^[2], 其单位致癌风险浓度为 0.7 ng·L⁻¹, 致癌风险系数达到 10⁻⁶. 众多研究表明^[3~5], 水环境体系中存在的 NDMA 类物质具有低浓度、高毒性、难降解的特点, 很难用基于高浓度、外加计量反应试剂为基础的传统物化方法 (如沉淀、吸附、氧化等) 以及生物技术等进行处理, 迫切需要提出或建立新型的

高效去除方法及原理. 近年来, 国内外研究人员使用光催化氧化^[6,7]、O₃ 高级氧化^[8,9]、纳米金属颗粒降解^[10,11] 等各种方法, 取得了较大进展. 其中, 双金属催化剂在环境污染物催化降解方面的应用成为国内外学者研究热点^[12,13], 其中 Pd/Fe 双金属是应

收稿日期: 2017-01-23; 修订日期: 2017-03-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41301542, 51678409); 天津市科技计划项目 (15PTSYJC00240)

作者简介: 张环 (1977 ~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境修复材料及技术, E-mail: zhanghuan@tjpu.edu.cn

用最广泛且效率较高的一种^[14,15]。为了解决金属颗粒易于团聚且不易回收的缺点,常将其固定于诸如活性炭^[16]、金属氧化物^[17]、蒙脱石^[18]以及聚合物材料上。高分子聚合物具有丰富的功能基团,常被用来作为催化剂载体^[19],其中高分子纤维材料具有良好的机械强度和稳定性,易于从反应体系中分离出来^[20,21]。而且纤维材料单丝直径在微米级范围,将金属固定于纤维的外表面,利于污染物与金属之间的固液界面反应,传质性能优异^[22]。

对于水中痕量 NDMA 的还原催化,由于其浓度低,反应特性、反应动力学等往往与高浓度时具有一定差别,仍需要深入开展基于高效零价铁材料的还原过程及还原机制方面的研究。为了有效提高对 NDMA 的降解效率,将 Pd/Fe 双金属颗粒通过配位作用固定于聚丙烯(PP)纤维表面,制得性能稳定、反应活性高的 Pd/Fe 双金属复合催化纤维用于污染物的还原降解。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要原料与试剂:亚硝基二甲胺(NDMA, ChemService 公司生产);聚丙烯丝束为工业级,直径 30~40 μm,密度 0.93 g·cm⁻³;丙烯酸(AA)、无水乙醇、浓硫酸、(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O、FeCl₃、NaOH、KBH₄、K₂PdCl₄ 均为分析纯,二苯甲酮为化学纯,甲醇为色谱纯。

主要仪器:场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-

4800),电感耦合等离子体发射光谱(TENSOR37),X-射线光电子能谱仪(K-alpha),高效液相色谱仪(Waters 2695)。

1.2 Pd/Fe⁰/PP-g-AA 的制备

将 PP 纤维用无水乙醇、去离子水反复浸泡清洗后置于 60℃ 的真空干燥箱中烘至恒重。在充满 N₂ 的密封自封袋中,使 PP 纤维在含有一定配比的二苯甲酮、无水乙醇、浓硫酸、硫酸亚铁铵和 AA 单体的混合溶液中充分溶胀,之后利用紫外辐射获得 AA 接枝的 PP 纤维(PP-g-AA)。

将 PP-g-AA 用无水乙醇、去离子水反复浸泡清洗后置于 60℃ 的真空干燥箱中烘至恒重。可根据公式(1)计算出接枝率(G)。

$$G(\%) = [(W_g - W_0)/W_0] \times 100 \quad (1)$$

式中, W₀ 为接枝前 PP 纤维的质量, g; W_g 为接枝后 PP 纤维的质量, g。

PP-g-AA 放置于一定浓度的 FeCl₃ 溶液中配位 8 h, 制备得到 Fe³⁺/PP-g-AA。然后在 N₂ 保护中用 KBH₄ 溶液还原 30 min, 用脱氧去离子水清洗纤维 3 次后, 加入一定量 K₂PdCl₄ 溶液反应 30 min, 用脱氧去离子水清洗, 即得 Pd/Fe 双金属复合催化纤维(Pd/Fe⁰/PP-g-AA), 制备反应过程见图 1。

1.3 复合催化纤维表征

通过场发射扫描电子显微镜对纤维表面形貌进行表征;电感耦合等离子体发射光谱在 340.458 nm 和 238.204 nm 波长下对 Pd 和 Fe 含量进行分析;X-射线光电子能谱仪对材料元素进行分析。

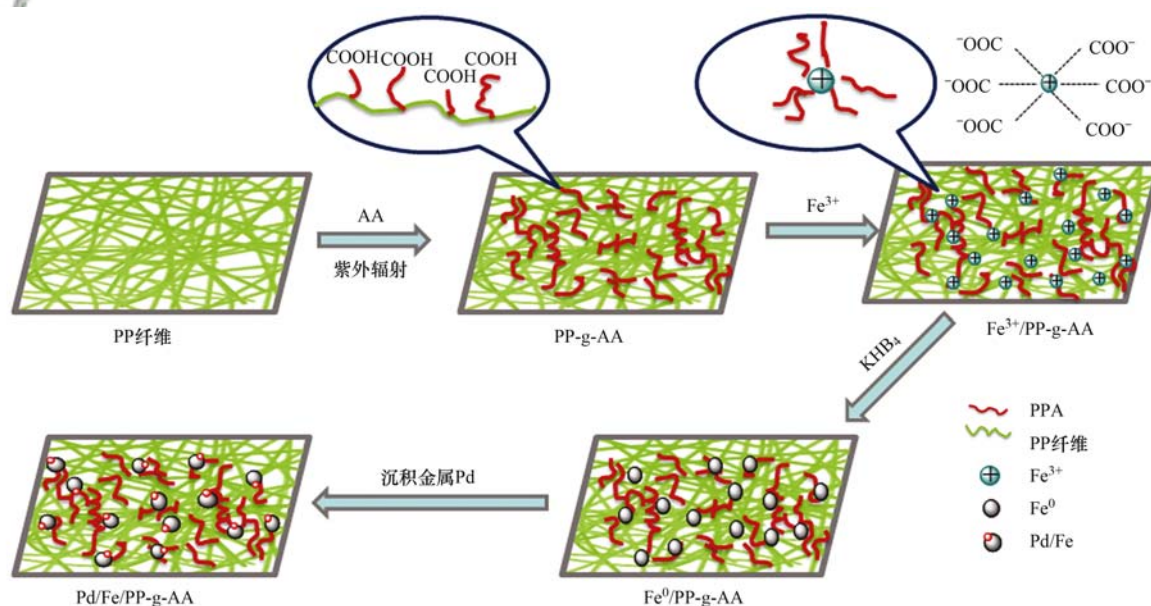


图1 Pd/Fe⁰/PP-g-AA 制备流程示意

Fig. 1 Schematic illustration of Pd/Fe⁰/PP-g-AA

1.4 Pd/Fe⁰/PP-g-AA 对 NDMA 的催化降解实验

本研究中取 0.25 g 的 PP 纤维进行 Pd/Fe⁰/PP-g-AA 制备,并在氮气保护和避光条件下,将制得的 Pd/Fe⁰/PP-g-AA 转移到含有一定浓度 100 mL NDMA 反应溶液的锥形瓶中后迅速用橡胶塞密封容器,进行振荡反应,定时取样并用液相色谱仪监测 NDMA 浓度变化,以考察 Pd/Fe⁰/PP-g-AA 对 NDMA 的降解规律。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜分析

如图 2(a)所示,原 PP 纤维表面相对平滑无孔,

单根纤维在十几 μm 左右. 图 2(b)中,纤维表面较原来粗糙^[23],经过接枝反应,PP 纤维表面引入 AA 的聚合物链. Fe³⁺ 与 AA 上羧基(—COOH)配位后,经 KBH₄ 的还原作用,生成的 Fe⁰ 被固定于纤维上,从图中可以清晰观察到单个的小颗粒物均匀地分布在纤维表面,粒径在 90 ~ 100 nm. 在图 2(c)和 2(d)中,Pd 金属沉积在 Fe 颗粒表面,大部分颗粒都在纤维的表面均匀地分布,很少颗粒发生团聚. 通过控制丙烯酸在纤维表面的接枝,使羧基基团均匀分布于 PP 基体,而羧基与铁离子会发生配位络合,使得 Fe³⁺ 能够均匀固定于纤维表面,Fe³⁺ 被还原为 Fe⁰ 后,也减少了 Fe⁰ 的团聚。

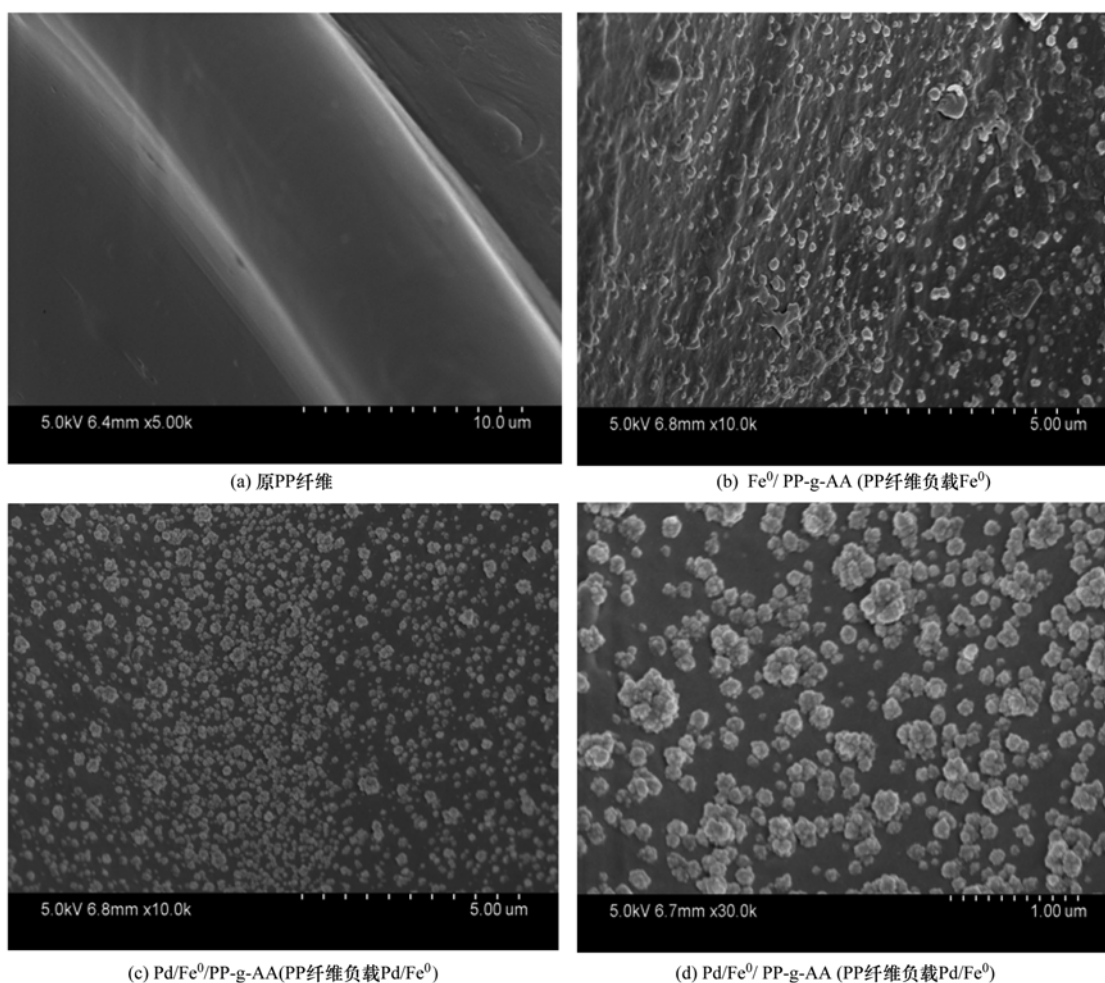


图 2 原 PP 纤维、Fe⁰/PP-g-AA 和 Pd/Fe⁰/PP-g-AA 扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of the materials of original PP fiber, Fe⁰/PP-g-AA and Pd/Fe⁰/PP-g-AA

2.2 ICP-AES 分析

由表 1 可知,制备丙烯酸接枝聚丙烯纤维过程中,AA 单体的质量分数不同时,PP-g-AA 纤维的接枝率不同,导致纤维上铁的含量及分布的差异. 在紫外辐射引发条件下,纤维表面出现活性位点,AA 单体形成自由基,两者接触而发生接枝反应,单体质

量分数过低时纤维接枝率降低^[24]. 单体质量分数过高时,AA 单体自聚反应生成的较多均聚物会限制接枝反应的发生。

接枝到 PP 纤维的羧基基团(—COOH)可与铁离子发生分子间的配位作用^[25],具有空余轨道的铁离子与羧基上的氧所提供的电子对相结合,形成以

铁离子为中心的配位数为 6 的配合物 Fe³⁺/PP-g-AA^[26]. 纤维的接枝率为 26.3% 和 16.4% 时,单位质量纤维上 Fe⁰ 含量仅相差 0.267 mg. 由此判断,纤维接枝率较高时,接枝链团聚,接枝聚合物内部的羧基不能全部与 Fe 络合配位,位于表面的羧基与溶液中的 Fe 离子接触才能发生吸附络合. 虽然单体浓度更高时(30%),单体发生均聚又造成纤维表面接枝率的降低,但分布于纤维表面的羧基数量并未降低,络合 Fe 离子的数量和高接枝率的纤维很接近. 研究发现,通过控制纤维表面 AA 单体的接枝过程,可以对纤维表面的 Fe 含量进行有效调控. 研究中,基本将 Fe 和 Pd 的质量比控制在 $0.9 \times 10^3 \sim 1.1 \times 10^3$ 的范围.

表 1 不同 AA 单体浓度下复合催化纤维中金属含量
Table 1 Metal content of compound catalytic fiber under different AA monomer concentration

AA 质量分数 /%	接枝率 /%	Fe 含量(以纤维计) /mg·g ⁻¹	Pd 含量(以纤维计) /μg·g ⁻¹
10	6.8	1.652	1.804
15	17.2	4.923	3.736
20	25.0	6.239	5.621
25	26.3	5.879	5.749
30	16.4	5.612	5.811

2.3 X-射线光电子能谱分析

图 3 显示了 PP 纤维的 XPS 能谱图. 由图 3(a) 中看出,原 PP 纤维表面只存在碳元素和少量的氧元素,图中 O 1s 峰和 C 1s 峰分别位于 281 eV 和 532 eV 左右;在图 3(b) 中,PP-g-AA 的特征 XPS 能谱上,O 1s 的信号值显著升高,PP 纤维表面相对氧含量(O 1s/C 1s)达到 0.63,AA 的含氧基团(—COOH)被大量接枝到了 PP 纤维表面;图 3(c) 和图 3(d) 的 XPS 能谱在 720 eV 附近均出现 Fe 2p 的特征峰,图 3(d) 的 XPS 能谱在 340 eV 附近显示出了 Pd 3d 信号,因此 Fe、Pd 被固定于 PP-g-AA 上.

2.4 PP 纤维接枝反应中 AA 单体浓度对 NDMA 催化降解的影响

如图 4 所示,双金属复合催化纤维对 NDMA 的去除率随着接枝过程中 AA 单体质量分数变化而不同. 单体质量分数为 20% 时,Pd/Fe⁰/PP-g-AA 对 NDMA 的去除速率最快,NDMA 总去除率也很高. 不同接枝程度的纤维配位 Fe 离子的量不同,Pd/Fe⁰ 含量较高时还原反应进行得较快,污染物的总去除率也较高. 虽然在单体质量分数为 25% 和 30% 条件下,获得的复合催化纤维中 Fe 含量高于单体质量分数 15% 条件获得的纤维,但对 NDMA 的去除率却

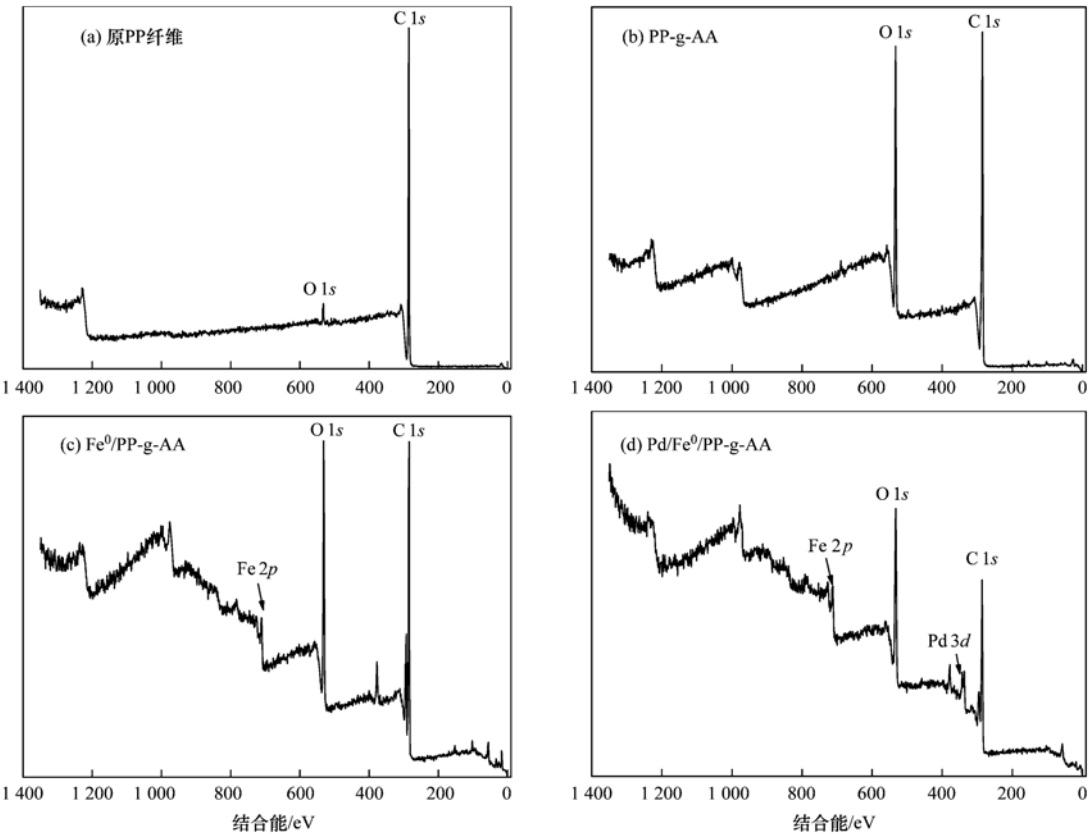


图 3 接枝前后 PP 纤维的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS of PP fibers before and after grafted

明显减小. 表 1 中的 ICP-AES 分析结果也表明, 当单体质量分数控制在适当范围时, 单体能够均匀接枝于纤维表面, 使得与羧基配位的 Fe^0 也完全分布于纤维表面, 利于金属与溶液中的 NDMA 发生固液界面反应. 单体质量分数过高会使得单体的均聚反应增强, 导致接枝链分布不均匀, 可能导致 Pd/Fe^0 颗粒在纤维表面分布不均匀, 从而降低了反应的活性. 同时, 纤维表面过多接枝丙烯酸后使得复合纤维表

面呈现胶黏状, 纤维丝束间发生黏连, 复合纤维与 NDMA 间接触面积减小, 影响反应的传质过程.

2.5 NDMA 初始浓度对催化降解的影响

由图 5 中不同初始浓度下, PP 纤维、PP-g-AA 对 NDMA 几乎没有去除作用, 在 $\text{Pd}/\text{Fe}^0/\text{PP-g-AA}$ 的作用下, NDMA 浓度在 100 min 内迅速降低. 如图 5(b), 在 $\text{Pd}/\text{Fe}^0/\text{PP-g-AA}$ 还原反应中, 反应符合准一级反应动力学模型[方程(2)], 当 NDMA 初始浓度为 50、80、100、150 和 180 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 对应的表观反应速率常数分别为 0.013 1、0.013 7、0.008 9、0.008 7 和 0.007 min^{-1} . 当 NDMA 的初始浓度为 80 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{Pd}/\text{Fe}^0/\text{PP-g-AA}$ 对其降解速率最大. 由此可知, 复合纤维上的 Pd/Fe^0 对 NDMA 的催化还原速率受到 NDMA 初始浓度的影响. 反应具有准一级反应动力学特征, Pd/Fe^0 分散并固定于 PP-g-AA 纤维表面, 且颗粒粒径较小, 在还原催化 NDMA 反应活性较高, NDMA 在 Pd/Fe^0 发生固液界面催化反应^[19].

$$\ln(c_0/c_t) = K_{\text{obs}} \cdot t \quad (2)$$

式中, K_{obs} 为表观反应速率常数, min^{-1} ; c_0 为反应前 NDMA 的浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; c_t 为反应后 NDMA 的浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

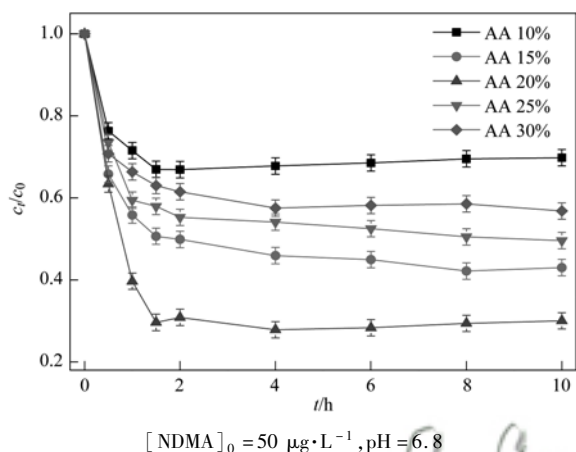


图 4 AA 单体浓度对 NDMA 催化降解的影响

Fig. 4 Effect of AA concentration on NDMA degradation

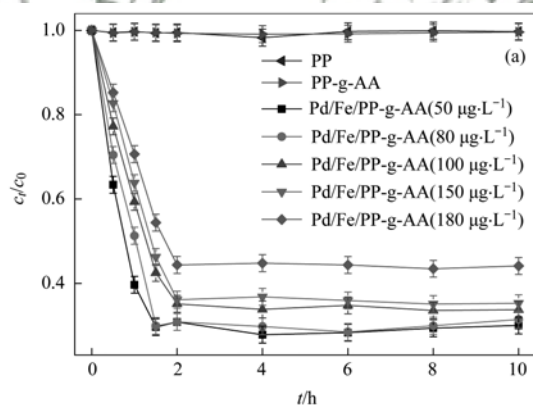
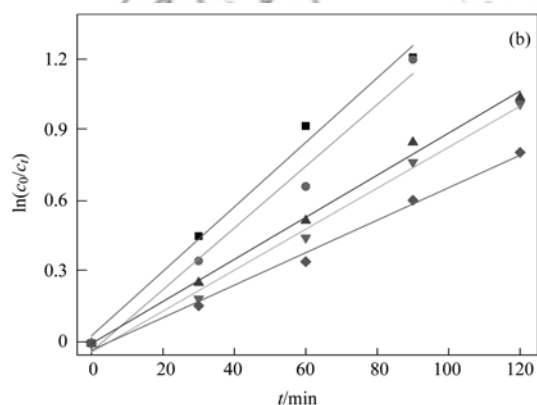


图 5 NDMA 初始浓度对催化降解的影响和 $\text{Pd}/\text{Fe}^0/\text{PP-g-AA}$ 降解 NDMA 动力学特征 ($\text{pH}=6.8$)

Fig. 5 Effect of original NDMA concentration on NDMA degradation and Kinetic of NDMA by $\text{Pd}/\text{Fe}^0/\text{PP-g-AA}$ ($\text{pH}=6.8$)

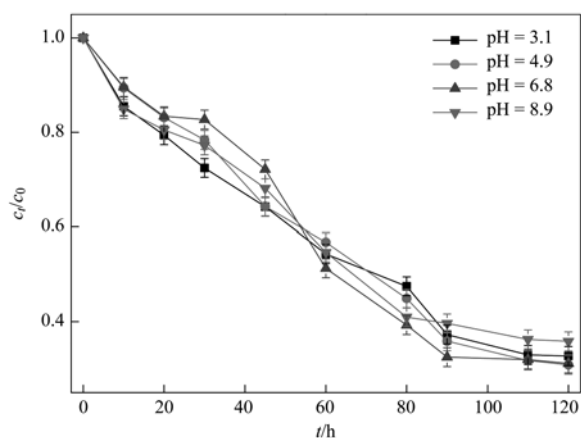


2.6 溶液体系 pH 对 NDMA 去除率的影响

对于颗粒状的零价铁还原反应体系, 溶液的 pH 会对 Fe^0 的反应活性具有较大影响^[27,28]. 在探究不同 pH 值对纳米零价铁吸附降解 2,4-二氯苯酚的影响时, 冯丽等^[29]发现纳米铁对氯酚的去除率随溶液 pH 值的降低而升高, 酸性条件有利于提高氯酚的还原降解速率, 当 $\text{pH}=3$ 时, 24 h 内氯酚的去除率可达到 90% 以上.

但本研究发现, 溶液 pH 从 3.1 ~ 8.9 范围, 双

金属复合催化纤维对痕量 NDMA 的去除速率相差不大, 并未表现出明显的差异, 去除率均稳定在 65% 左右 (如图 6). 这可能是由于本研究所用的纤维材料与 Fe^0 的固定采用纤维表面羧基的配位键合作用, Fe^0 分布定于羧基附近, 羧基这一弱酸性基团能够与溶液中 H^+ 发生可逆的键合, 对于羧基周围的 pH 具有缓冲作用, 在一定程度上抑制了 Fe^0 的腐蚀和钝化, 从而使得反应受 pH 影响较小^[30]. 纤维表面均匀分散的 Fe^0 和具有催化作用的 Pd 彼此的



$[\text{NDMA}]_0 = 50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{AA}} = 20\%$

图6 不同 pH 条件下 NDMA 去除率变化曲线

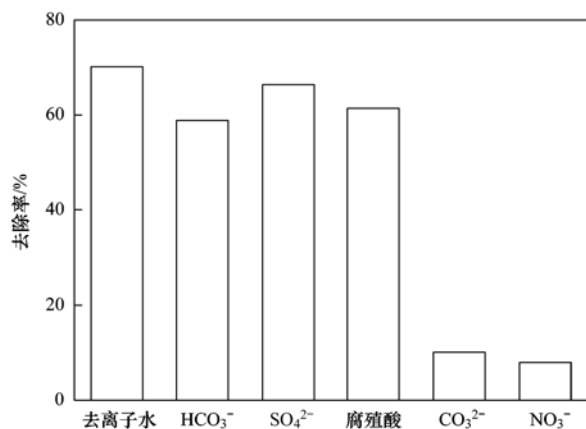
Fig. 6 Effect of pH on NDMA degradation

协同作用下,实现了对 NDMA 的高效快速降解.

2.7 共存离子对 NDMA 去除的影响

饮用水和地表水普遍含有部分常见阴离子和天然有机物,有必要探讨这些共存组分对 Pd/Fe⁰/PP-g-AA 去除 NDMA 性能的影响规律. 研究中设定这些物质的浓度值接近其在环境中的本底值,以模拟一般状态下的环境水体. 图 7 中比较了含氧阴离子($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-})和有机物($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的腐殖酸)对 NDMA 降解的影响. 本研究发现, NO_3^- 和 CO_3^{2-} 在溶液中的存在对 NDMA 催化降解的抑制作用明显强于 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和腐殖酸.

NO_3^- 氧化还原电位较高,与 NDMA 竞争 Fe^0 的有效活性位点,使得复合纤维材料还原 NDMA 的反应性降低^[31]. 在 CO_3^{2-} 存在的情况下,水中溶解的 CO_3^{2-} 能与零价铁颗粒表面腐蚀溶解下来的 Fe^{2+} 反应,在铁颗粒的表面形成沉淀膜,降低了材料表面对



$[\text{NDMA}]_0 = 50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.8$, $C_{\text{AA}} = 20\%$

图7 溶液中的共存离子对 NDMA 去除率的影响

Fig. 7 Effect of coexisting ions on the removal of NDMA

NDMA 的吸附,从而抑制零价铁与 NDMA 反应的进行^[32]. SO_4^{2-} ^[32]、 HCO_3^- ^[33] 和腐殖酸^[32,33] 等不会和 Fe 进行反应,但可能会可逆地吸附于材料表面的催化位点,在一定程度上抑制对 NDMA 的催化降解.

3 结论

(1) 控制适当的单体质量分数,可以使 Fe 配位量增加,接枝单体质量分数为 20% 时获得的复合催化纤维对 NDMA 的催化降解效果最佳,去除率可达到 69.9%.

(2) 在痕量浓度范围内,复合催化纤维对 NDMA 的降解过程符合准一级反应动力学特征.

(3) 复合纤维催化还原反应中,NDMA 初始浓度和溶液 pH 对 NDMA 的去除速率影响都不大.

(4) 溶液中存在 NO_3^- 和 CO_3^{2-} 显著抑制 NDMA 的降解,而 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和腐殖酸对复合纤维的还原催化性能的影响较小.

参考文献:

- [1] Mitch W A, Sedlak D L. Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(4): 588-595.
- [2] Mitch W A, Sharp J O, Trussell R R, et al. *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review [J]. Environmental Engineering Science, 2003, **20**(5): 389-404.
- [3] Chen W W, Li X S, Huang H F, et al. Comparison of gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry with electron ionization for determination of *N*-nitrosamines in environmental water [J]. Chemosphere, 2017, **168**: 1400-1410.
- [4] Richardson S D, Plewa M J, Wagner E D, et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research [J]. Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 2007, **636**(1-3): 178-242.
- [5] He Y Z, Cheng H F. Degradation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) and its precursor dimethylamine (DMA) in mineral micropores induced by microwave irradiation [J]. Water Research, 2016, **94**: 305-314.
- [6] 徐冰冰, 陈忠林, 齐飞, 等. 紫外光降解水中痕量 NDMA 的效能研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(7): 1908-1913.
Xu B B, Chen Z L, Qi F, et al. Efficiency of photodecomposition of trace NDMA in water by UV irradiation [J]. Environmental Science, 2008, **29**(7): 1908-1913.
- [7] Stefan M I, Bolton J R. UV direct photolysis of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA): kinetic and product study [J]. Helvetica Chimica Acta, 2002, **85**(5): 1416-1426.
- [8] Lee Y, Gerrity D, Lee M, et al. Organic contaminant abatement in reclaimed water by UV/H₂O₂ and a combined process consisting of O₃/H₂O₂ followed by UV/H₂O₂: prediction of abatement efficiency, energy consumption, and byproduct

- formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(7): 3809-3819.
- [9] Sharpless C M, Linden K G. Experimental and model comparisons of low- and medium-pressure Hg lamps for the direct and H₂O₂ assisted UV photodegradation of N-nitrosodimethylamine in simulated drinking water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(9): 1933-1940.
- [10] Gui L, Gillham R W, Odziemkowski M S. Reduction of N-Nitrosodimethylamine with granular iron and nickel-enhanced iron. 1. Pathways and kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(16): 3489-3494.
- [11] Han Y, Chen Z L, Shen J M, *et al.* The role of Cu(II) in the reduction of N-nitrosodimethylamine with iron and zinc [J]. *Chemosphere*, 2017, **167**: 171-177.
- [12] 曾宪委, 刘建国, 聂小琴. 基于零价铁的双金属体系对六氯苯还原脱氯研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 182-187.
- Zeng X W, Liu J G, Nie X Q. Dechlorination of HCB by bimetallics based on zero valent iron[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(1): 182-187.
- [13] Davie M G, Shih K, Pacheco F A, *et al.* Palladium-indium catalyzed reduction of N-nitrosodimethylamine; indium as a promoter metal [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(8): 3040-3046.
- [14] Xu J, Bhattacharyya D. Fe/Pd nanoparticle immobilization in microfiltration membrane pores: synthesis, characterization, and application in the dechlorination of polychlorinated biphenyls [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**(8): 2348-2359.
- [15] 周红艺, 聂亚中, 陈勇, 等. EDTA 对 Pd/Fe 体系还原脱氯 2, 4-D 的影响[J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 595-601.
- Zhou H Y, Nie Y Z, Chen Y, *et al.* Effects of EDTA on the reductive dechlorination of 2, 4-D by Pd/Fe[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 595-601.
- [16] Chang C, Lian F, Zhu L Y. Simultaneous adsorption and degradation of γ -HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(10): 2507-2514.
- [17] 李智灵, 杨琦, 尚海涛, 等. 负载型纳米 Pd/Fe 对氯代烃脱氯机理研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(4): 978-984.
- Li Z L, Yang Q, Shang H T, *et al.* Dechlorination mechanisms of chlorinated hydrocarbons by supported nanoscale Pd/Fe[J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(4): 978-984.
- [18] Zhang Q J, Guo Y, Huang M Y, *et al.* Degradation of selected polychlorinated biphenyls by montmorillonite clay-templated Fe⁰/Ni⁰ bimetallic system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **276**: 122-129.
- [19] Han Z B, Han X, Zhao X M, *et al.* Iron phthalocyanine supported on amidoximated PAN fiber as effective catalyst for controllable hydrogen peroxide activation in oxidizing organic dyes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **320**: 27-35.
- [20] Li B, Dong Y C, Li M, *et al.* Comparative study of different Fe(III)-carboxylic fiber complexes as novel heterogeneous Fenton catalysts for dye degradation[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, **49**(22): 7639-7647.
- [21] Deng S, Wang P, Zhang G S, *et al.* Polyacrylonitrile-based fiber modified with thiosemicarbazide by microwave irradiation and its adsorption behavior for Cd(II) and Pb(II) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **307**: 64-72.
- [22] Zhang H, Deng R, Wang H Y, *et al.* Reduction of bromate from water by zero-valent iron immobilized on functional polypropylene fiber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **292**: 190-198.
- [23] Basarir F, Choi E Y, Moon S H, *et al.* Electrochemical properties of PP membranes with plasma polymer coatings of acrylic acid[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, **260**(1-2): 66-74.
- [24] 冯长根, 胡秀峰, 曾庆轩, 等. 聚丙烯纤维接枝丙烯酸反应条件优化[J]. *化工学报*, 2005, **56**(3): 555-559.
- Feng C G, Hu X F, Zeng Q X, *et al.* Optimum conditions of grafting copolymerization of polypropylene fiber with acrylic acid [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2005, **56**(3): 555-559.
- [25] El-Sawy N M, Ali Z I. Iron(III) complexed with radiation-grafted acrylic acid onto poly(tetrafluoroethylene-co-perfluorovinyl ether) films [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **103**(6): 4065-4071.
- [26] Li B, Dong Y C, Zou C, *et al.* Iron(III)-alginate fiber complex as a highly effective and stable heterogeneous fenton photocatalyst for mineralization of organic dye [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(11): 4199-4206.
- [27] Mukherjee R, Kumar R, Sinha A, *et al.* A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, **46**(5): 443-466.
- [28] Fan J, Guo Y H, Wang J J, *et al.* Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**(2-3): 904-910.
- [29] 冯丽, 葛小鹏, 王东升, 等. pH 值对纳米零价铁吸附降解 2, 4-二氯苯酚的影响[J]. *环境科学*, 2012, **33**(1): 94-103.
- Feng L, Ge X P, Wang D S, *et al.* Effects of pH value on the adsorption and degradation of 2, 4-DCP by nanoscale zero-valent iron pH[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(1): 94-103.
- [30] Wei Q F, Mather R R, Wang X Q, *et al.* Functional nanostructures generated by plasma-enhanced modification of polypropylene fibre surfaces [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, **40**(20): 5387-5392.
- [31] Devlin J F, Allin K O. Major anion effects on the kinetics and reactivity of granular iron in glass-encased magnet batch reactor experiments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(6): 1868-1874.
- [32] 杨文君, 郭迎庆, 杜尔登. 地下水中常见离子对纳米零价铁除 Se(IV) 动力学的影响[J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1793-1797.
- Yang W J, Guo Y Q, Du E D. Dynamic effects of commonly co-existing anions on the removal of selenite from groundwater by nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1793-1797.
- [33] Friedrich A J, Shapley J R, Strathmann T J. Rapid reduction of N-nitrosamine disinfection byproducts in water with hydrogen and porous nickel catalysts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(1): 262-269.

CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM ₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period ...	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Hangzhou	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM _{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM ₁₀ from Mt. Huangshan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM _{2.5} of Quanzhou	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO ₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir ...	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO ₂	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K ⁺ Addition in Saline Surroundings	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO ₂ -Brine-Sandstone Interaction Process	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China; A Comparison Study Between 1999 and 2014	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO _x by CH ₄	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)