

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第3期

Vol.39 No.3

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

长三角典型站点冬季大气 $PM_{2.5}$ 中 OC、EC 污染特征	康晖, 朱彬, 王红磊, 施双双 (961)
南京北郊能见度变化中二次无机盐消光的重要作用	于超, 于兴娜, 赵天良, 张蕾, 马国煦, 王咏薇 (972)
常州夏冬季 $PM_{2.5}$ 中无机组分昼夜变化特征与来源解析	刘佳澍, 顾远, 马帅帅, 苏亚兰, 叶招莲 (980)
天津市春季道路降尘 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中的元素特征	王士宝, 姬亚芹, 李树立, 张伟, 张蕾 (990)
北京、新乡夏季大气颗粒物中重金属的粒径分布及人体健康风险评价	张鑫, 赵小曼, 孟雪洁, 王小颖, 杨帅, 许晓鹏, 王书亭, 谷超, 王梦蕾, 任浩, 张子洋, 闫广轩, 曹治国, 王跃思 (997)
山西省武乡县城大气 $PM_{2.5}$ 痕量重金属的生态和健康风险分析	郭墨霞, 耿红, 张晋宏, 周欢, 彭妍, 翟帅莹, 李金磊, 陈雨杉 (1004)
隧道中机动车排放颗粒物及无机元素特征	李凤华, 张衍杰, 张静, 袁远, 吴琳, 毛洪钧 (1014)
河南省 2013 年大气氨排放清单建立及分布特征	王琛, 尹沙沙, 于世杰, 卫军华, 谷幸珂, 官密秘, 张瑞芹 (1023)
城市道路行道树池裸地扬尘排放特征	李贝贝, 秦建平, 祁丽荣, 杨涛, 曲松, 石爱军, 黄玉虎 (1031)
DOC 和 CDPF 对柴油公交车颗粒物组分影响	楼狄明, 耿小雨, 宋博, 谭丕强, 胡志远, 刘继跃 (1040)
南水北调中线工程总干渠河南段原水中消毒副产物前体物变化规律	黄飘逸, 徐斌, 郭东良 (1046)
广州市流溪河水体中 6 种内分泌干扰素时空分布特征与环境风险	樊静静, 王赛, 唐金鹏, 戴玉女, 王林, 龙胜兴, 何文祥, 刘帅磊, 王佳希, 杨扬 (1053)
西藏拉萨河流域河水主要离子化学特征及来源	张清华, 孙平安, 何师意, 文化, 刘明隆, 于爽 (1065)
太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程	李艳利, 杨梓睿, 尹希杰, 孙伟 (1076)
海南岛北部海湾沉积物重金属来源、分布主控因素及生态风险评价	曾维特, 杨永鹏, 张东强, 刘兵, 张航飞, 吴多誉, 王晓林 (1085)
天津农田重金属污染特征分析及降雨沥浸影响	许萌萌, 刘爱凤, 师荣光, 蓝靖, 田永, 赵宗山 (1095)
太湖出入湖河道与湖体水质季节差异分析	查慧铭, 朱梦圆, 朱广伟, 杨周生, 许海, 沈睿杰, 钟春妮 (1102)
春季敏感时期三峡水库典型支流沉积物-水界面氮释放特性	李欣, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 苏青青, 吕林鹏, 王雄, 黄亚男, 吴庆 (1113)
不同湖泊入湖河流沉积物可转化态氮的空间分布及其影响因素	周睿, 袁旭音, Marip Ja Bawk, 于辉辉, 章琪, 唐豆豆 (1122)
水文气象因素对东南山区水库硅藻异常增殖的影响	孙祥, 朱广伟, 笪文怡, 余茂蕾, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽 (1129)
深水型水库热分层诱导水质及真菌种群结构垂向演替	商潘路, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 康鹏亮, 王跃, 刘珍芳, 刘彤彤 (1141)
太湖竺山湾春季浮游细菌群落结构及影响因素	薛银刚, 刘菲, 孙萌, 江晓栋, 耿金菊, 滕加泉, 谢文理, 张皓, 陈心一 (1151)
分层型水源水库沉积物需氧量特性	苏露, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 文刚, 李扬, 陈家炜, 王晓江 (1159)
污水氮浓度和 NH_4^+ / NO_3^- 比对粉绿狐尾藻去氮能力和植物体氮组分的影响	马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭启玲, 孙学成, 吴金水 (1167)
水体氮磷营养负荷对苦草净化能力和光合荧光特性的影响	周裔文, 许晓光, 韩睿明, 周晓红, 冯德友, 李致春, 王国祥 (1180)
化学预氧化耦合生物锰氧化对水中有机物的去除	菅之奥, 常洋洋, 王立新, 梁金松, 柏耀辉 (1188)
铜铁氧体法处理模拟染料废水	韩志勇, 韩昆, 郝昊天, 于建伟, 石宝友, 庄媛, 孔岩 (1195)
草酸根对 α -FeOOH 多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验	苗笑增, 戴慧旺, 陈建新, 蒋柏泉, 龚炯 (1202)
生物质基纳米 HZO 杂化材料的研制及其除磷特性	邱慧, 秦智峰, 刘凤玲, 梁晨, 宋明霞, 许正文, 管益东 (1212)
铁锰氧化物/生物炭复合材料对水中硝酸根的吸附特性	郑晓青, 韦安磊, 张一璇, 史良干, 张潇 (1220)
PAAm/HACC 半互穿网络水凝胶的制备及其对水中腐殖酸的吸附性能	刘泽琨, 周少奇, 马福臻 (1233)
二氧化钛对地下水砷的吸附及再生回用	马文静, 阎莉, 张建锋 (1241)
一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制	李文江, 于莉芳, 苗瑞, 马百文 (1248)
中国城镇污水处理厂温室气体排放时空分布特征	闫旭, 邱德志, 郭东丽, 齐星昊, 郑仕侃, 程轲, 孙剑辉, 刘建伟 (1256)
硝化耦合 CANON 的铁锰氮生物净化工艺启动与运行	李冬, 曹瑞华, 杨航, 王艳菊, 吕赛赛, 张杰 (1264)
纤维载体的生物膜 CANON 反应器的启动特性	顾澄伟, 陈方敏, 李祥, 黄勇, 尤星怡, 金润, 张文静, 董石语 (1272)
$DO/NH_4^+ - N$ 实现短程硝化过程中生物膜特性	赵青, 卞伟, 李军, 王文啸, 孙艺齐, 梁东博, 张舒燕 (1278)
AUSB 中置曝气对 CANON 颗粒污泥工艺的影响	成朔, 李冬, 张杰, 李帅, 曹瑞华, 吕赛赛 (1286)
有机碳源对启动及运行 CANON 颗粒污泥工艺的影响	李冬, 王艳菊, 吕育锋, 曹瑞华, 李帅, 张杰 (1294)
中试一体式部分亚硝化-厌氧氨氧化反应器的启动与区域特性	周正, 王凡, 林兴, 董石语, 朱强, 李祥, 黄勇 (1301)
硝化液回流比对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷效能的影响	吕亮, 尤雯, 张敏, 吴鹏, 沈耀良 (1309)
磁性纳米铁对厌氧颗粒污泥特性及其微生物群落的影响	宿程远, 郑鹏, 卢宇翔, 袁秋红, 赵力剑, 廖黎明, 黄智 (1316)
好氧颗粒污泥系统中溶解性微生物代谢产物的特征及主要组分	杨丹, 刘东方, 杜丽琼, 黄文力 (1325)
环丙沙星对膜生物反应器中微生物群落及抗性基因的影响	戴琦, 刘锐, 梁玉婷, 舒小铭, 徐灿灿, 陈吕军 (1333)
CEM-UF 组合膜-硝化/反硝化系统处理低 C/N 废水及种群结构分析	邢金良, 张岩, 陈昌明, 张博康, 郭威, 马翔山 (1342)
磷对混养反硝化污泥活性和微生物群落结构的影响	王佩琦, 周伟丽, 何圣兵, 黄荣振 (1350)
甲烷厌氧氧化协同硝酸盐还原菌群驯化及其群落特征	薛松, 张梦竹, 李琳, 刘俊新 (1357)
城市尾水排海过程中微生物及主要致病菌扩散规律	徐爱玲, 牛成洁, 宋志文, 郎秀臻, 郭明月 (1365)
氧四环素的微生物燃料电池处理及微生物群落	严伟富, 肖勇, 王淑华, 丁蕊, 赵峰 (1379)
近 30 年干县耕地土壤碳氮比时空变异特征及其影响因素	江叶枫, 钟珊, 李婕, 王澜珂, 卞荣禧 (1386)
中宁枸杞土壤碳组分分布特征及其空间异质性	王幼奇, 赵云鹏, 白一茹, 张兴 (1396)
滨海滩涂围垦区不同围垦年限土壤酶活性变化及其与理化性质关系	解雪峰, 濮励杰, 王琪琪, 朱明, 王小涵 (1404)
青藏高原中东部表层土壤中多环芳烃的分布特征、来源及生态风险评价	周雯雯, 李军, 胡健, 李兆洲 (1413)
基于 UNMIX 模型的矿区周边农田土壤金属源解析	卢鑫, 胡文友, 黄标, 李元, 祖艳群, 湛方栋, 卞荣禧 (1421)
铁锰双金属材料在不同 pH 条件下对土壤 As 和重金属的稳定化作用	费群, 阎秀兰, 李永华 (1430)
我国 3 个城市人体血清中新型溴代阻燃剂水平趋势及分布特征	王庆华, 袁浩东, 金军, 李鹏, 马玉龙, 王英 (1438)
《环境科学》征订启事 (979) 《环境科学》征稿简则 (996) 信息 (1022, 1064, 1293)	

二氧化钛对地下水中砷硅的吸附及再生回用

马文静¹, 阎莉^{2,3}, 张建锋^{1*}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 二氧化钛(TiO_2)材料作为性能优异的吸附材料被广泛应用于地下水砷(As)的去除中. 结果表明, 地下水中共存硅离子(Si)会占据 TiO_2 的吸附位点, 从而影响 As 的吸附及 TiO_2 材料的再生回用. 本文通过同步辐射扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)研究了 Si 对 As 微观吸附机制的影响, 表明 Si 的存在不会影响 As 在 TiO_2 上的吸附构型. 衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)原位研究表明 Si 在 TiO_2 表面形成 Si 单体、低聚体和多聚体, 从而竞争 As 的吸附位点, 同时增加 TiO_2 再生的难度. 为了实现 TiO_2 材料的高效再生, 本研究进一步考察了氟化钠(NaF)对 TiO_2 表面 Si 的脱附效果, 发现 NaF 可以有效地洗脱 Si, 再生后的 TiO_2 吸附性能稳定. ATR-FTIR 光谱原位分析发现, NaF 的加入可有效脱附 TiO_2 表面的 Si 单体和多聚体. 当利用 NaF 和 NaOH 共同洗脱 TiO_2 表面的 As 和 Si 时, 3 次循环中 As 的脱附率为 86.8%~100.3%, Si 的脱附率为 67.9%~82.0%. 本研究为地下水砷硅共吸附材料的再生提供了一种有效方法.

关键词: 二氧化钛; 砷硅共存; 硅聚合物; 再生回用; 微观机制

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)03-1241-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201706112

Groundwater Arsenic and Silicate Adsorption on TiO_2 and the Regeneration of TiO_2

MA Wen-jing¹, YAN Li^{2,3}, ZHANG Jian-feng^{1*}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Titanium dioxide (TiO_2) was widely used to remove arsenic (As) from groundwater due to its excellent properties. Previous studies show that the coexisting silicate ions (Si) could occupy the available surface sites of TiO_2 and further inhibit As adsorption and TiO_2 regeneration. To investigate the effect of Si adsorption on the As molecular surface structure, an extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis was conducted in this work. The results indicated that the presence of Si exhibited no impact on the As adsorption configuration on TiO_2 . In situ attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy results demonstrated that the polymerization of Si that formed on the TiO_2 surface compete with As adsorption sites, increasing the difficulty for TiO_2 regeneration. To effectively regenerate TiO_2 , the removal efficiency of Si polymers on TiO_2 via sodium fluoride (NaF) was studied. The results showed that NaF could remove Si monomer and polymer from TiO_2 , and the regenerated TiO_2 could be reused with a stable adsorption performance. In situ ATR-FTIR spectroscopy suggested that NaF desorbed the Si monomer and polymer effectively. When spent TiO_2 was regenerated with NaOH and NaF in three treatment cycles, As and Si desorption rates were 86.8%-100.3% and 67.9%-82.0%, respectively. The present study provides a new insight into regenerating adsorbents with coadsorbed As and Si in groundwater.

Key words: titanium dioxide; coexisting arsenic and silicate; silicate polymer; regeneration and reuse; molecular-level study

砷(As)是一种毒性极强的类金属元素, 具有广泛的生物效应, 早在 1978 年已被国际癌症研究中心(IRAC)列为第一类致癌物^[1,2]. 长期饮用高砷水($>10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)会对人体健康造成严重危害^[3~5]. 因此, 高效经济地处理高砷地下水显得至关重要. 吸附过滤是当前处理地下水砷污染的主流技术^[6,7]. 二氧化钛材料因其高效的吸附活性和化学稳定性已成功用于高砷地下水的去除中^[8~11]. 地下水基质复杂, 共存离子的存在会影响砷的吸附^[12,13]. 其中, 硅离子以硅酸(H_4SiO_4)的形式广

泛存在于地下水中^[14]. 由于其与 TiO_2 表面具有较强的亲和力, 可以在 TiO_2 表面发生聚合作用形成稳定的 Si 单体和多聚体而阻碍砷的吸附^[15~17]. 此外, Si 在 TiO_2 上长期形成的稳定聚合体很难被 HCl 或 NaOH 完全洗脱, 这也是再生后 TiO_2 对 As 吸附效率变低的主要原因之一^[18]. 因此亟需开发

收稿日期: 2017-06-13; 修订日期: 2017-08-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(41373123); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2016JM5080)

作者简介: 马文静(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为高砷地下水处理, E-mail: mawj2017@163.com

* 通信作者, E-mail: zhangjianfeng@xauat.edu.cn

高效可行的 Si 脱附方法以提高吸附材料的再生利用率。

本文采用同步辐射的扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 手段研究了 Si 对 As 微观吸附机制的影响, 并利用衰减全反射傅里叶变换红外光谱 (ATR-FTIR) 手段探究了 Si 在 TiO_2 表面的原位吸附行为, 提出了采用一种新型 NaF 脱附 Si 的方法, 探究其对 Si 的脱附效果, 并利用 ATR-FTIR 光谱研究 NaF 对 TiO_2 表面 Si 的微观脱附效果。最后探究了 TiO_2 表面 As 和 Si 的脱附效果及 TiO_2 的再生情况, 以期在实际高砷地下水处理中 TiO_2 的高效回收利用提供指导。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Optima 2000 DV, Perkin Elmer Co, USA); 原子吸收光谱仪 (FAAS, Perkin-Elmer AAS-800); 电子天平 (ME104); pH 计 (FE20); 同步辐射拓展 X 射线吸收谱 (Extended x-ray absorption fine structure, EXAFS); 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR: Thermo-Nicolet Nexus 6700) 和衰减全反射 (ATR: PIKE Tech) 附件。

1.2 实验试剂及材料

实验所用九水硅酸钠、砷酸钠、氢氧化钠、氯化钠、浓盐酸均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。为模拟实际高砷地下水中基质环境, 使用陈化自来水配制 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硅储备溶液。由于 As(V) 是含氧水体中砷的主要形态, 同样使用自来水配制 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Si 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ As(V) 的共存储备溶液。

1.3 实验方法

1.3.1 As 边 EXAFS 谱图研究

单砷吸附样品: 采用 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ As(V) 储备溶液与 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 颗粒 TiO_2 在 $\text{pH} = 7$ 条件下充分混合 24 h, 砷硅共吸附样品: 采用 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ As(V) 和 $112 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Si 的砷硅共存溶液与 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 颗粒 TiO_2 在 $\text{pH} = 7$ 条件下充分混合 24 h。反应后离心分离得到固体样品, 经冷冻干燥后研磨过筛 (200 目)。将粉末样品置于 Kapton 胶带密封, 用于 EXAFS 的检测。砷 (11 867 eV) 的 K 边 EXAFS 谱图的采集在台湾新竹同步辐射光源线站 01C1 线站进行。砷的 K 边 EXAFS 谱采用 Lytle 检测器从边前 -200 eV 采集到边后 1 000 eV。每个样品采集 3~9 次, 最终谱图

处理及拟合采用所有谱图的平均。EXAFS 谱图处理及拟合过程采用 Demeter 软件包中的 Athena 及 Artemis 程序进行。

1.3.2 TiO_2 颗粒的制备

颗粒 TiO_2 采用水解硫酸氧钛的方法制备^[19]。具体方法为: 将 300 g 硫酸氧钛 (TiOSO_4) 溶于 2 L 去离子水中, 在 4°C 冰水浴中机械搅拌条件下, 用 $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠 (NaOH) 溶液调节 pH 至 7.5。用去离子水反复清洗悬浊液, 直到悬浊液的电导率小于 $100 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 即得到偏钛酸浆液。取偏钛酸浆液 800 g, 加入 80 mL $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的聚乙烯醇 (PVA) 溶液, 90°C 水浴封口加热搅拌 3 h 后再暴露于空气中, 以利于浆液中水分的蒸发。当偏钛酸浆液趋于块状时用研钵将其磨碎成小颗粒, 过 40~60 目筛后于 60°C 干燥 6 h, 得到 TiO_2 颗粒, 其粒径为 $0.25 \sim 0.38 \text{ mm}$ 。

1.3.3 脱附 Si 动力学实验

TiO_2 吸附 Si 实验: 室温条件下, 分别称取 0.2 g TiO_2 加入 15 个 50 mL 离心管中, 然后加入 40 mL Si 溶液 ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 用 HCl 和 NaOH 调节溶液 $\text{pH} = 7$ 。吸附 60 h 后, 固液分离, 将溶液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定溶液中的 Si 浓度。固体 TiO_2 颗粒进行下一步脱附实验。

NaF 脱附 Si 动力学实验: 将 15 个装有上述固体 TiO_2 颗粒的离心管分为 5 组。5 组分别加入 50 mL $\text{pH} = 5$ 的 10、50、100、200、500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaF 溶液, 隔时取样, 12 h 后停止脱附。固液分离, 将溶液过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 利用 ICP-OES 测定溶液中的 Si 浓度。固体 TiO_2 颗粒重新吸附 Si 平衡后, 重复上述脱附动力学实验, 最终得到三次 NaF 脱附 Si 的实验数据。

1.3.4 原位红外光谱分析

研磨 TiO_2 颗粒过 400 目筛, 配制 $3.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TiO_2 悬浊液。取 0.7 mL 的 $3.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TiO_2 悬浊液滴加在 $56 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ZnSe 晶体上, 在空气中晾干后使用。采用 MCT 检测器与 45° 角 ZnSe 晶体进行实验, 采集次数为 256 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。实验过程中, 先用 $\text{pH} = 5$ 的 $0.585 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液以 $0.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速在 TiO_2 薄膜上平衡 3 h 后; 将溶液换为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Si, 随时间变化采集谱图; Si 溶液反应 3.5 h 后将溶液换为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF 溶液, 随时间变化采集红外谱图, 3 h 后结束采集。利用 Omnic 软件的基线校正功能进行基线校正后, 采

用 Peakfit v. 4. 12 软件分峰, 并利用 Omnic 软件的二维红外光谱功能绘制 Si 在 TiO₂ 上原位吸附的二维谱图.

1. 3. 5 NaF 与 NaOH 共同再生 TiO₂

砷硅共吸附实验: 室温条件下, 分别称取 0. 2 g TiO₂ 加入 3 个 50 mL 离心管中, 然后加入 40 mL 的 100 mg·L⁻¹ Si 和 1 mg·L⁻¹ As(V) 的共存储备溶液, 用 HCl 和 NaOH 调节溶液 pH = 7. 平衡 60 h 后, 固液分离, 将溶液过 0. 45 μm 滤膜, 利用 ICP-OES 测定溶液中的 Si 浓度, 利用原子吸收光谱仪测定溶液中的 As 浓度. 固体 TiO₂ 颗粒进行下一步再生实验.

TiO₂ 的再生回用: 在 3 个装有上述固体 TiO₂ 颗粒的离心管中加入 20 mL 的 80 g·L⁻¹ NaOH 溶液. 反洗 4 h 后, 固液分离, 将溶液过 0. 45 μm 滤膜, 测定溶液中的 As 和 Si 浓度. 将固体 TiO₂ 颗粒用超纯水和 18 g·L⁻¹ HCl 溶液简单冲洗后, 加入 30 mL 的 200 mg·L⁻¹ NaF 溶液. 反洗 6 h 后, 固液分离, 测定溶液中的 As 和 Si 浓度. 固体 TiO₂ 颗粒重新吸附 As 和 Si 平衡后, 重复上述的再生回用实验, 最终得到 TiO₂ 的 3 次再生实验数据.

2 结果与讨论

2. 1 Si 对 As 微观吸附机制的影响

TiO₂ 对单砷、砷硅共存溶液 As 的吸附量分别为 5. 12 mg·g⁻¹、2. 78 mg·g⁻¹, Si 的吸附量为 15. 34 mg·g⁻¹, 较大的 Si 吸附量影响了 As 的吸附. 为研究 Si 对 As 微观吸附机制的影响, 分别研究了单砷和砷硅吸附在颗粒 TiO₂ 上的砷 K 边 EXAFS 谱图, 拟合结果如图 1 和表 1 所示. 图 1 中位于 1. 68 ~ 1. 69 nm 处的最强峰为 As—O 振动, 配位数为 4, 与 As(V) 的正四面体结构吻合. 在 As(V) 吸附样品中, 第二层峰为 As—Ti 振动, 键长为 33 nm, 配位数为 0. 8 个 Ti 原子. As—Ti 距离说明 As(V) 以双齿双核形式吸附在 TiO₂ 上, 与文献[20]的报道一致. 在 As(V) 与 Si 共吸附样品中, 第二层拟合得到的 As—Ti 键长为 3. 32 Å, 配位数为 0. 4 个 Ti 原子, 这与单砷吸附样品的拟合结果相似, 说明 As(V) 与 Si 共存时(Si/As 摩尔比为 10), Si 的存在不会影响 As(V) 在 TiO₂ 上的微观吸附构型. Si 对 As(V) 吸附的阻碍作用可能是由于竞争吸附位点引起的, 这与文献[20, 21]的报道结果吻合.

表 1 单砷和砷硅吸附在颗粒 TiO₂ 上的砷 K 边 EXAFS 谱图拟合参数

Table 1 EXAFS parameters determined by shell fitting of As K-edge EXAFS spectra for As(V) and Si adsorption on TiO ₂						
样品	类型	CN	R/nm	σ ² /nm	ΔE/eV	R-factor
As(V)	As—O	4 ± 0. 6	16. 8 ± 0. 012	0. 021 ± 0. 017	3. 0 ± 2. 0	0. 033
	As—O—O	12	30. 6 ± 0. 02	—	3. 0 ± 2. 0	0. 033
	As—Ti	0. 8 ± 1. 6	33. 0 ± 0. 48	0. 033 ± 0. 175	3. 0 ± 2. 0	0. 033
Si/As(V) = 10	As—O	4 ± 0. 5	16. 9 ± 0. 1	0. 019 ± 0. 014	5. 4 ± 1. 4	0. 025
	As—O—O	12	30. 8 ± 0. 2	—	5. 4 ± 1. 4	0. 025
	As—Ti	0. 4 ± 0. 9	33. 2 ± 0. 3	0. 001 ± 0. 145	5. 4 ± 1. 4	0. 025

2. 2 NaF 对 Si 的脱附动力学

3 次循环中不同 NaF 浓度下 Si 的脱附动力学曲线如图 2 所示. 利用动力学模型对 Si 的脱附动力学数据进行拟合, 发现准二级动力学模型能较好地拟合对 Si 的脱附动力学过程(R² > 0. 96). 准二级动力学模型表达式为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

式中, q_e 和 q_t 分别为平衡时刻和 t 时刻的脱附率, t 为脱附时间(min), k 为准二级动力学模型的脱附速率常数(min⁻¹). 拟合结果见图 2, 动力学拟合参数见表 2.

表 2 第 1 ~ 3 次 NaF 脱附 Si 准二级动力学模型拟合参数

第 1 次脱附			第 2 次反洗			第 3 次反洗		
NaF 浓度 /mg·L ⁻¹	k	R ²	NaF 浓度 /mg·L ⁻¹	k	R ²	NaF 浓度 /mg·L ⁻¹	k	R ²
10	0. 024 5	0. 992 7	10	0. 006 7	0. 965 7	10	0. 009 4	0. 990 4
50	0. 009 6	0. 985 2	50	0. 004 3	0. 974 0	50	0. 005 6	0. 985 8
100	0. 009 1	0. 985 5	100	0. 004 0	0. 974 5	100	0. 008 8	0. 985 8
200	0. 015 4	0. 997 0	200	0. 008 9	0. 989 2	200	0. 010 0	0. 996 4
500	0. 053 0	0. 999 1	500	0. 019 2	0. 990 3	500	0. 099 0	0. 996 7

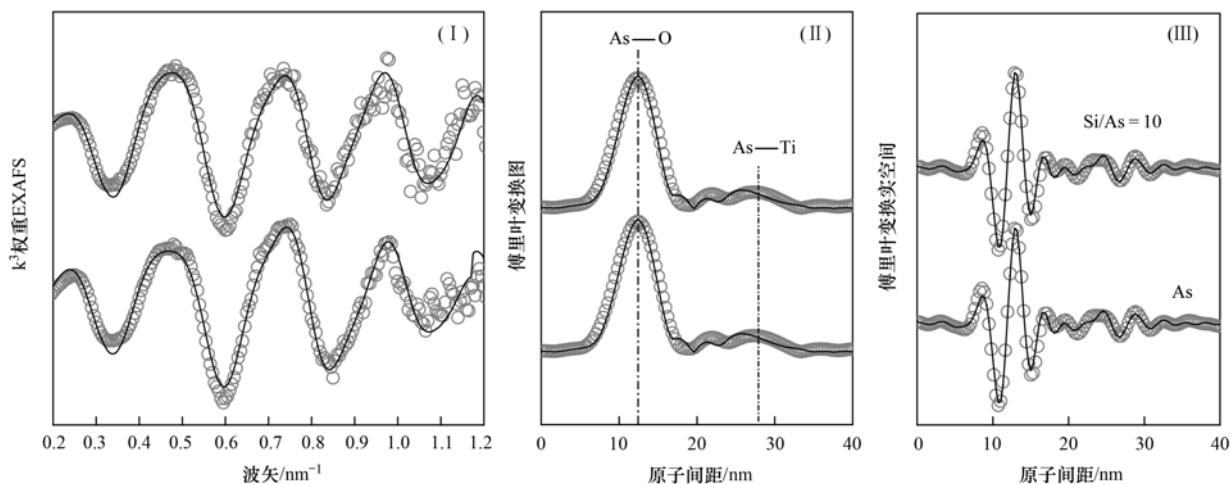
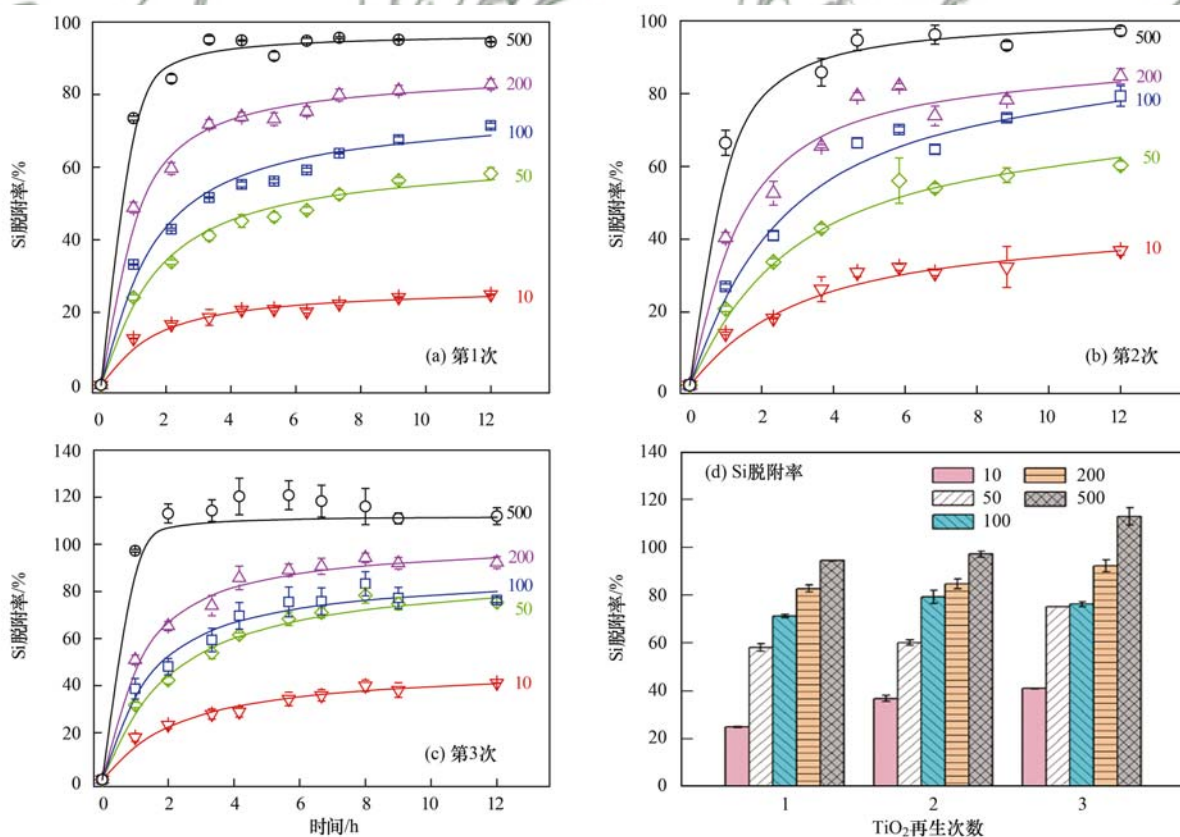


图1 单砷和砷硅(摩尔比:Si/As=10)吸附在颗粒 TiO_2 上的砷 K 边 EXAFS 谱图

Fig. 1 As K-edge EXAFS spectra of As(V) and As(V) in the presence of $\text{Si}(\text{OH})_4$ adsorption on TiO_2 with the molar ratio of Si/As of 10

从图 2(a)~2(c)可知, 3 次反洗过程中, 不同浓度 NaF 都能洗脱 TiO_2 表面吸附的 Si, 说明 NaF 是一种有效的 Si 洗脱方法. TiO_2 在反洗过程中比较稳定, 洗脱液中并未检测到钛 (Ti), 说明洗脱过程中无 Ti 的溶出, NaF 反洗是一种安全的再生方法. 比较 3 次循环中不同浓度 NaF 下脱附 Si 的动力学曲线, 发现随 NaF 浓度增大, 对应 Si 的脱附率逐渐

增高. NaF 浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 3 次反洗中 Si 脱附率分别为 $82.1\% \pm 1.47\%$ 、 $84.7\% \pm 2.14\%$ 、 $92.3\% \pm 2.47\%$, 均在 80% 以上. 当 NaF 浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 3 次反洗中 Si 脱附率达到 95% 以上. 由图 2(d)可知, 3 次循环过程中, 同一浓度的 NaF 对 Si 的脱附率随反洗次数的增加略有增大, 如 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF 在第 3 次反洗时对 Si 脱附率达到



图例数值单位: $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图2 第 1~3 次 NaF 脱附 Si 的准二级动力学曲线模拟及总脱附率

Fig. 2 Desorption kinetic curves and final desorption rates of Si by NaF for three cycles

113% ± 3.60%，明显高于第 1~2 次反洗时 Si 的脱附率(94.53% ± 0.13%、97.24% ± 1.32%)。推测原因可能是 NaF 第 1 次反洗 TiO₂ 时未能完全洗脱其表面的 Si，即 TiO₂ 表面仍残留有 Si 聚合体，当 NaF 再次反洗时，之前残留的 Si 聚合体可被进一步脱附，这就造成 Si 脱附率较前次反洗时增大。在本实验体系中，认为 200 mg·L⁻¹ NaF 是最为经济且有效的 Si 洗脱剂浓度。由图 2 可知，经 6 h 后脱附反应基本平衡，故脱附时间可控制在 6 h 内。

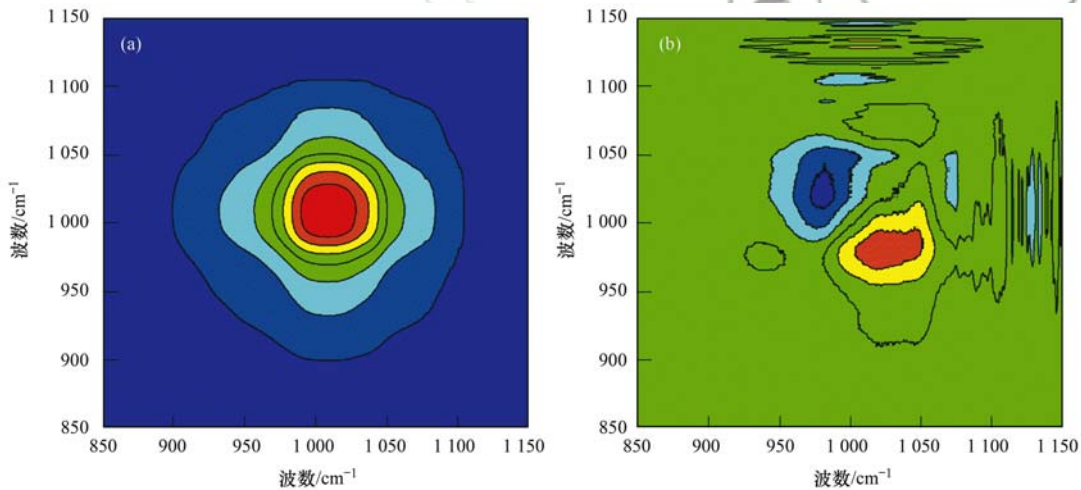
2.3 Si 在 TiO₂ 上的微观吸附和脱附行为

Si 溶液在 TiO₂ 薄膜上吸附 3.5 h，对收集到的谱图进行二维处理，可更进一步观察 Si 在 TiO₂ 上的微观聚合行为^[22,23]。有关 Si 的特征峰描述见表 3，Si 单体是单体分子；Si 低聚体分为两种，一种为双聚体 (Si₂O₇⁶⁻)，另一种为环状聚合物，例如 (SiO₃²⁻)_n，其中 n 为 3、4 或 6；Si 多聚体是由多于 6 个的 Si 单体以不同结合方式构成的多样化分

子^[20,21]。对比同步[图 3(a)]、异步[图 3(b)]二维红外相关光谱可知，同步和异步二维光谱图中 Si 特征峰均为正峰，说明位于 948 cm⁻¹ 处 Si 单体的出现要早于 1 003 cm⁻¹ 和 1 110 cm⁻¹ 处的 Si 低聚体和多聚体^[24]。吸附初始阶段，Si 主要以 Si 单体形式存在于 TiO₂，随吸附时间的延长，Si 在 TiO₂ 表面主要以低聚体和多聚体形式稳定存在。之前研究表明，Si 单体能够被 As(V) 解析，Si 的低聚体和多聚体因难以解析而一直稳定存在于 TiO₂ 表面^[18]，所以寻找一种有效洗脱 Si 聚合体的方法成为必要。

表 3 Si 在 TiO₂ 上吸附的 FTIR 特征峰位置^[24,25]

Table 3 FTIR peak positions and assignments for adsorbed silicate on TiO ₂			
波数/cm ⁻¹	特征峰描述	波数/cm ⁻¹	特征峰描述
822	Si 单体和低聚体	1 003	Si 低聚体
851	Si 单体和低聚体	1 010	Si 低聚体
948	Si 单体	1 110	Si 多聚体
955	Si 单体	1 118	Si 多聚体



(a) 同步相关；(b) 异步相关
图 3 Si 在 TiO₂ 上吸附的同步和异步二维红外相关光谱

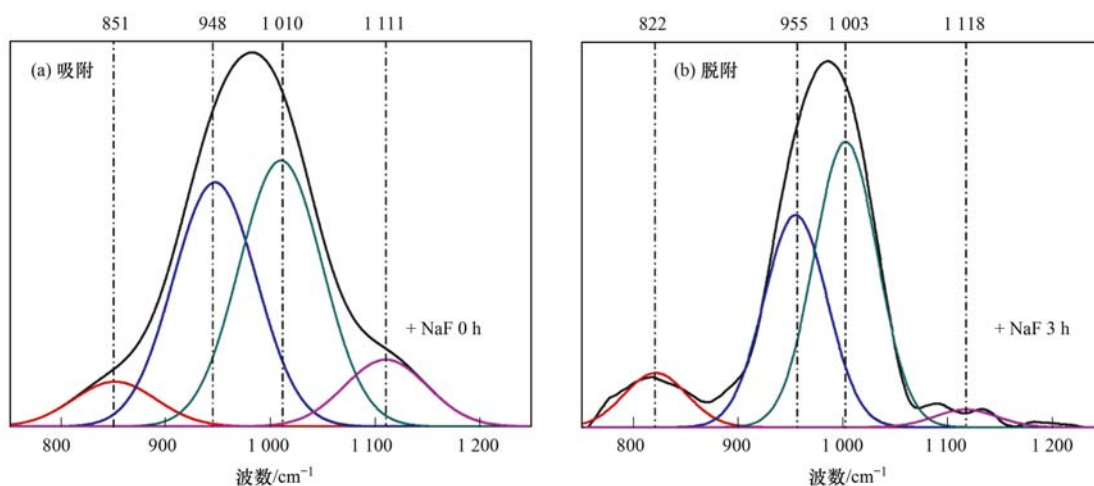
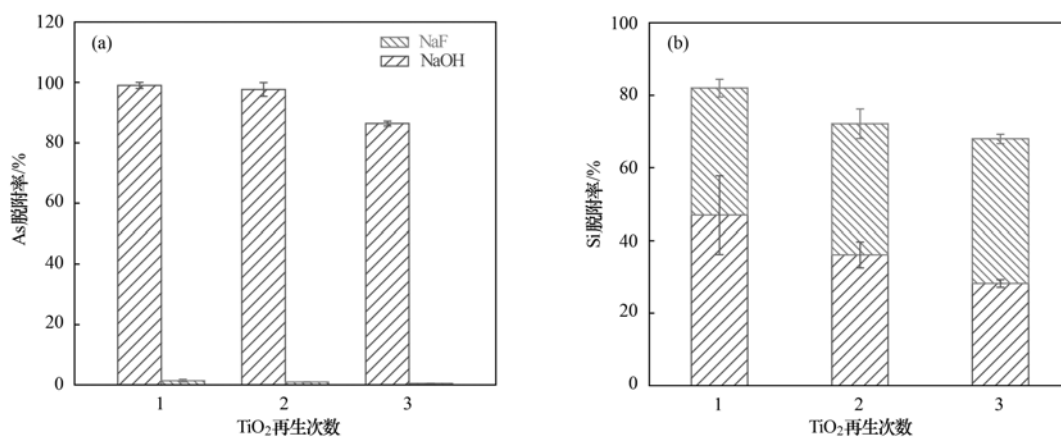
Fig. 3 Synchronous and asynchronous 2D IR spectra of Si adsorption on TiO₂

Si 溶液在 TiO₂ 薄膜上吸附 3.5 h 后，脱附 0 h 和 3 h 的红外分峰结果谱图如图 4 所示。从中可知，当连续通入 50 mg·L⁻¹ NaF 溶液 3 h 后，位于 822 cm⁻¹ 的 Si 单体和低聚体振动峰向 851 cm⁻¹ 处偏移，位于 948 cm⁻¹ 的 Si 单体振动峰向 955 cm⁻¹ 处偏移，这是由吸附过程中相邻基团之间的相互作用所导致的^[24]。将通入 NaF 溶液 0 h[图 4(a)] 和 3 h[图 4(b)] 的特征峰强对比，Si 单体位于 948~955 cm⁻¹ 的 Si—O 和 Si 多聚体位于 1 111~1 118 cm⁻¹ 处的 Si—O—Si 特征峰明显减弱，说明 NaF 能够使吸附态 Si 单体和多聚体从 TiO₂ 上脱附，这就从微观界

面角度证明了 NaF 对 Si 聚合体的脱附效果。

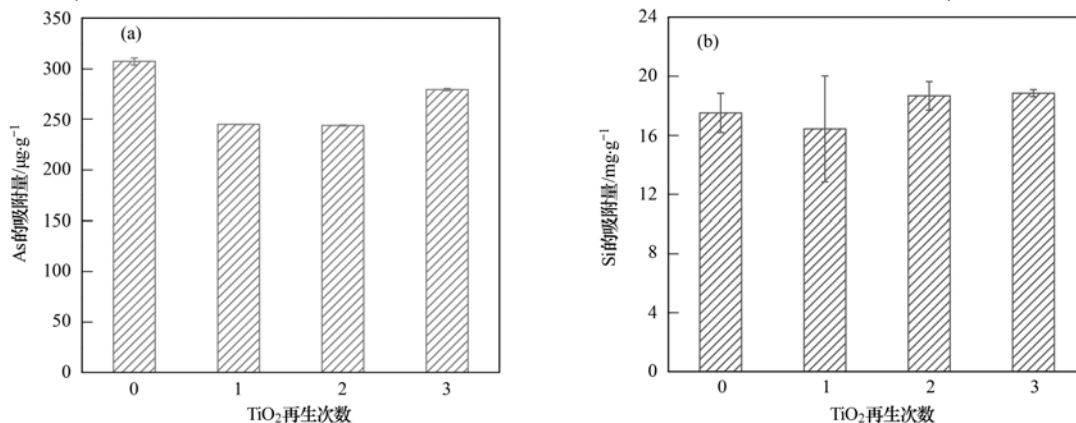
2.4 NaF 与 NaOH 共同再生 TiO₂

在处理实际高砷地下水时，洗脱 TiO₂ 表面吸附或聚合态的 As 和 Si 是吸附材料再生的关键。之前研究表明，80 g·L⁻¹ NaOH 可以有效脱附 TiO₂ 表面吸附的 As，脱附率为 98.7%~99.5%，但对 Si 的脱附率仅为 45.9%~48.2%^[18]。本研究拟采用 NaOH 和 NaF 共同洗脱的方式再生 TiO₂ 材料，即先利用 80 g·L⁻¹ NaOH 溶液反洗 4 h，然后利用 200 mg·L⁻¹ NaF 反洗 6 h，对 TiO₂ 进行 3 次再生以期探究其再生效果。如图 5 所示，3 次循环中，As 的最

图4 Si在TiO₂上吸附、脱附的ATR-FTIR谱图分峰结果Fig. 4 ATR-FTIR spectra and peak fitting results of Si adsorption and desorption on TiO₂图5 NaOH与NaF对TiO₂表面As、Si的洗脱效果Fig. 5 Desorption rate of As and Si from TiO₂ by NaOH and NaF

终脱附率为 $95.2\% \pm 7.4\%$ ，均达到 85.0% 以上。分步反洗结果表明 NaOH 对 As 的脱附效果显著，而 NaF 对 As 几乎没有脱附效果。3 次循环中 Si 最终脱附率为 $74.0\% \pm 7.2\%$ ，NaOH 和 NaF 均对 Si 具有脱附效果，其中 NaOH 的脱附率分别为 46.9%

$\pm 10.7\%$ 、 $36.0\% \pm 3.5\%$ 、 $28.2\% \pm 1.0\%$ ，而后续 NaF 的加入使 Si 的脱附率提高了 $34.9\% \pm 2.4\%$ 、 $36.0\% \pm 4.08\%$ 、 $39.7\% \pm 1.3\%$ 。随着循环次数的增加，Si 的脱附率逐渐降低，其原因可能是 NaOH 对 Si 脱附率逐渐降低，因此在实际操作中

图6 NaOH与NaF共同再生后TiO₂对As和Si的平衡吸附量Fig. 6 Adsorption capacity of As and Si on TiO₂ after the regeneration by NaOH and NaF

为达到更好的洗脱效果, 可以考虑将 NaF 反洗液用量增大或延长 NaF 的反洗时间. 从图 6 可看出再生前后 TiO_2 对 As 和 Si 的吸附量变化不大, 表明再生后的 TiO_2 吸附能力仍维持在一个较好的水平. 由此可见, NaOH 和 NaF 能够有效洗脱 TiO_2 表面吸附或聚合态的 As 和 Si, 释放由 As 和 Si 占据的吸附位点, 达到 TiO_2 的再次回用.

3 结论

(1) Si 的存在不会影响 As(V) 在 TiO_2 上的微观吸附结构, Si 对 As(V) 吸附的阻碍作用是由于竞争吸附位点引起的.

(2) NaF 可稳定有效地洗脱 TiO_2 表面吸附的 Si 聚合体, TiO_2 在洗脱过程中性质稳定.

(3) ATR-FTIR 结果显示 Si 在 TiO_2 表面吸附时生成 Si 单体、Si 低聚体、Si 多聚体. 随着吸附时间的延长, Si 在 TiO_2 表面主要以低聚体和多聚体形式存在. 通入 NaF 后, Si 单体和 Si 多聚体的特征峰降低, 说明 NaF 能够使吸附态 Si 单体和多聚体从 TiO_2 上脱附下来.

(4) NaOH 和 NaF 可有效洗脱 TiO_2 表面吸附或聚合态的 As 和 Si, 3 次再生循环中 As 的脱附率为 $95.2\% \pm 7.4\%$, Si 脱附率为 $74.0\% \pm 7.2\%$, 再生后 TiO_2 仍具有较强的吸附能力.

参考文献:

- [1] Smith A H, Lopipero P A, Bates M N, *et al.* Arsenic epidemiology and drinking water standards[J]. *Science*, 2002, **296**(5576): 2145-2146.
- [2] Rodríguez-Lado L, Sun G F, Berg M, *et al.* Groundwater arsenic contamination throughout China[J]. *Science*, 2013, **341**(6148): 866-868.
- [3] Nordstrom D K. Worldwide occurrences of arsenic in ground water[J]. *Science*, 2002, **296**(5576): 2143-2145.
- [4] Jain C K, Ali I. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques[J]. *Water Research*, 2000, **34**(17): 4304-4312.
- [5] Sharma V K, Sohn M. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation[J]. *Environment International*, 2009, **35**(4): 743-759.
- [6] Mohan D, Pittman Jr C U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-a critical review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **142**(1-2): 1-53.
- [7] Yan L, Hu S, Jing C Y. Recent progress of arsenic adsorption on TiO_2 in the presence of coexisting ions: a review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **49**: 74-85.
- [8] Pena M, Meng X G, Korfiatis G P, *et al.* Adsorption mechanism of arsenic on nanocrystalline titanium dioxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(4): 1257-1262.
- [9] Guan X H, Du J S, Meng X G, *et al.* Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **215-216**: 1-16.
- [10] Jing C Y, Meng X G, Calvache E, *et al.* Remediation of organic and inorganic arsenic contaminated groundwater using a nanocrystalline TiO_2 -based adsorbent[J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(8-9): 2514-2519.
- [11] Cui J L, Du J J, Yu S W, *et al.* Groundwater arsenic removal using granular TiO_2 : integrated laboratory and field study[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(11): 8224-8234.
- [12] Laky D, Licskó I. Arsenic removal by ferric-chloride coagulation-effect of phosphate, bicarbonate and silicate[J]. *Water Science & Technology*, 2011, **64**(5): 1046-1055.
- [13] Roberts L C, Hug S J, Ruettimann T, *et al.* Arsenic removal with iron(II) and iron(III) in waters with high silicate and phosphate concentrations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(1): 307-315.
- [14] Gao X D, Root R A, Farrell J, *et al.* Effect of silicic acid on arsenate and arsenite retention mechanisms on 6-L ferrihydrite: a spectroscopic and batch adsorption approach[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, **38**: 110-120.
- [15] Hu S, Yan W, Duan Y M. Polymerization of silicate on TiO_2 and its influence on arsenate adsorption: an ATR-FTIR study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, **469**: 180-186.
- [16] Hiemstra T, Barnett M O, Van Riemsdijk W H. Interaction of silicic acid with goethite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **310**(1): 8-17.
- [17] Yang X F, Roonasi P, Jolster R, *et al.* Kinetics of silicate sorption on magnetite and maghemite: an in situ ATR-FTIR study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, **343**(1-3): 24-29.
- [18] Hu S, Shi Q T, Jing C Y. Groundwater arsenic adsorption on granular TiO_2 : integrating atomic structure, filtration, and health impact[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(16): 9707-9713.
- [19] 谢冬梅, 曹林洪, 崔金立. 二氧化钛颗粒制备及其对水中三价砷的去除[J]. *环境工程学报*, 2013, **7**(4): 1279-1284.
- [20] Xie D M, Cao L H, Cui J L. Preparation and evaluation of TiO_2 granule for As(III) removal from water[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, **7**(4): 1279-1284.
- [21] Luxton T P, Eick M J, Rimstidt D J. The role of silicate in the adsorption/desorption of arsenite on goethite[J]. *Chemical Geology*, 2008, **252**(3-4): 125-135.
- [22] Christl I, Brechbühl Y, Graf M, *et al.* Polymerization of silicate on hematite surfaces and its influence on arsenic sorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(24): 13235-13243.
- [23] Noda I. Close-up view on the inner workings of two-dimensional correlation spectroscopy[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2012, **60**: 146-153.
- [24] Ernst R R, Bodenhausen G, Wokaun A. Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions[M]. Oxford: Oxford University Press, 1987. 253-253.
- [25] Swedlund P J, Miskelly G M, McQuillan A J. An attenuated total reflectance IR study of silicic acid adsorbed onto a ferric oxyhydroxide surface[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, **73**(14): 4199-4214.
- [26] Swedlund P J, Song Y T, Zujovic Z D, *et al.* Short range order at the amorphous TiO_2 -water interface probed by silicic acid adsorption and interfacial oligomerization: an ATR-IR and ^{29}Si MAS-NMR study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **368**(1): 447-455.

CONTENTS

Characterization and Variation of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in the Yangtze River Delta Region, China	KANG Hui, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (961)
Important Effect of Secondary Inorganic Salt Extinction on Visibility Impairment in the Northern Suburb of Nanjing	YU Chao, YU Xing-na, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (972)
Day-Night Differences and Source Apportionment of Inorganic Components of PM _{2.5} During Summer-Winter in Changzhou City	LIU Jia-shu, GU Yuan, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> (980)
Characteristics of Elements in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Road Dust Fall During Spring in Tianjin	WANG Shi-bao, JI Ya-qin, LI Shu-li, <i>et al.</i> (990)
Particle Size Distribution and Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particles from Beijing and Xinxiang During Summer	ZHANG Xin, ZHAO Xiao-man, MENG Xue-jie, <i>et al.</i> (997)
Ecological and Health Risks of Trace Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} Collected in Wuxiang Town, Shanxi Province	GUO Zhao-xia, GENG Hong, ZHANG Jin-hong, <i>et al.</i> (1004)
Characteristics of Particulate and Inorganic Elements of Motor Vehicles Based on a Tunnel Environment	LI Feng-hua, ZHANG Yan-jie, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (1014)
A 2013-based Atmospheric Ammonia Emission Inventory and Its Characteristic of Spatial Distribution in Henan Province	WANG Chen, YIN Sha-sha, YU Shi-jie, <i>et al.</i> (1023)
Emission Characteristics of Wind Erosion Dust from Topsoil of Urban Roadside-Tree Pool	LI Bei-bei, QIN Jian-ping, QI Li-rong, <i>et al.</i> (1031)
Particulate Component Emission Characteristic from a Diesel Bus with DOC and CDPF	LOU Di-ming, GENG Xiao-yu, SONG Bo, <i>et al.</i> (1040)
Water Quality in the Henan Intake Area of the South-to-North Water Diversion Project	HUANG Piao-yi, XU Bin, GUO Dong-liang (1046)
Spatio-Temporal Patterns and Environmental Risk of Endocrine Disrupting Chemicals in the Liuxi River	FAN Jing-jing, WANG Sai, TANG Jin-peng, <i>et al.</i> (1053)
Fate and Origin of Major Ions in River Water in the Lhasa River Basin, Tibet	ZHANG Qing-hua, SUN Ping-an, HE Shi-yi, <i>et al.</i> (1065)
Identification of Nitrate Sources and the Fate of Nitrate in Downstream Areas: A Case Study in the Taizi River Basin	LI Yan-li, YANG Zi-rui, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> (1076)
Sources, Distribution of Main Controlling Factors, and Potential Ecological Risk Assessment for Heavy Metals in the Surface Sediment of Hainan Island North Bay, South China	ZENG Wei-te, YANG Yong-peng, ZHANG Dong-qiang, <i>et al.</i> (1085)
Characteristics of Heavy Metals Pollution of Farmland and the Leaching Effect of Rainfall in Tianjin	XU Meng-meng, LIU Ai-feng, SHI Rong-guang, <i>et al.</i> (1095)
Seasonal Difference in Water Quality Between Lake and Inflow/Outflow Rivers of Lake Taihu, China	ZHA Hui-ming, ZHU Meng-yuan, ZHU Guang-wei, <i>et al.</i> (1102)
Characteristics of Nitrogen Release at the Sediment-Water Interface in the Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir During the Sensitive Period in Spring	LI Xin, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (1113)
Spatial Distributions of Transferable Nitrogen Forms and Influencing Factors in Sediments from Inflow Rivers in Different Lake Basins	ZHOU Rui, YUAN Xu-yin, Marip Ja Bawk, <i>et al.</i> (1122)
Effects of Hydrological and Meteorological Conditions on Diatom Proliferation in Reservoirs	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, DA Wen-yi, <i>et al.</i> (1129)
Vertical Distribution of Fungal Community Composition and Water Quality During the Deep Reservoir Thermal Stratification	SHANG Pan-lu, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (1141)
Community Structure and Influencing Factors of Bacterioplankton in Spring in Zhushan Bay, Lake Taihu	XUE Yin-gang, LIU Fei, SUN Meng, <i>et al.</i> (1151)
Characteristics of Sediment Oxygen Demand in a Drinking Water Reservoir	SU Lu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (1159)
Effects of Wastewater Nitrogen Concentrations and NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻ on Nitrogen Removal Ability and the Nitrogen Component of <i>Myriophyllum aquaticum</i> (Vell.) Verde	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> (1167)
Effect of Nutrient Loadings on the Regulation of Water Nitrogen and Phosphorus by <i>Vallisneria spiralis</i> and Its Photosynthetic Fluorescence Characteristics	ZHOU Yi-wen, XU Xiao-guang, HAN Rui-ming, <i>et al.</i> (1180)
Removal of Organic Matter from Water by Chemical Preoxidation Coupled with Biogenic Manganese Oxidation	JIAN Zhi-yu, CHANG Yang-yang, WANG Li-xin, <i>et al.</i> (1188)
Treating Simulated Dye Wastewater by an <i>In Situ</i> Copper Ferrite Process	HAN Zhi-yong, HAN Kun, HAO Hao-tian, <i>et al.</i> (1195)
Experiment to Enhance Catalytic Activity of α -FeOOH in Heterogeneous UV-Fenton System by Addition of Oxalate	MIAO Xiao-zeng, DAI Hui-wang, CHEN Jian-xin, <i>et al.</i> (1202)
Fabrication of a Biomass-Based Hydrous Zirconium Oxide Nanocomposite for Advanced Phosphate Removal	QIU Hui, QIN Zhi-feng, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (1212)
Characteristic of Nitrate Adsorption in Aqueous Solution by Iron and Manganese Oxide/Biochar Composites	ZHENG Xiao-qing, WEI An-lei, ZHANG Yi-xuan, <i>et al.</i> (1220)
Preparation of PAAm/HACC Semi-Interpenetrate Network Hydrogel and Its Adsorption Properties for Humic Acid from Aqueous Solution	LIU Ze-jun, ZHOU Shao-qi, MA Fu-zhen (1233)
Groundwater Arsenic and Silicate Adsorption on TiO ₂ and the Regeneration of TiO ₂	MA Wen-jing, YAN Li, ZHANG Jian-feng (1241)
Removal Efficiency and Mechanism of Removal by Humic Acid of the Integrated Floc-ultrafiltration Process	LI Wen-jiang, YU Li-fang, MIAO Rui, <i>et al.</i> (1248)
Emission Inventory of Greenhouse Gas from Urban Wastewater Treatment Plants and Its Temporal and Spatial Distribution in China	YAN Xu, QIU De-zhi, GUO Dong-li, <i>et al.</i> (1256)
Start-up and Operation of Biofilter Coupled Nitrification and CANON for the Removal of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> (1264)
Analysis of CANON Process Start-up with Fiber Carrier	GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, <i>et al.</i> (1272)
Characteristics of Biofilm During the Transition Process of Complete Nitrification and Partial Nitrification	ZHAO Qing, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Intermediate-Setting Aeration on the CANON Granular Sludge Process in the AUSB Reactor	CHENG Shuo, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (1286)
Effect of Organic Carbon Source on Start-up and Operation of the CANON Granular Sludge Process	LI Dong, WANG Yan-ju, LU Yu-feng, <i>et al.</i> (1294)
Start-Up and Regional Characteristics of a Pilot-scale Integrated PN-ANAMMOX Reactor	ZHOU Zheng, WANG Fan, LIN Xing, <i>et al.</i> (1301)
Effect of NO _x ⁻ -N Recycling Ratio on Denitrifying Phosphorus Removal Efficiency in the ABR-MBR Combined Process	LÜ Liang, YOU Wen, ZHANG Min, <i>et al.</i> (1309)
Effects of Magnetic Fe ₃ O ₄ Nanoparticles on the Characteristics of Anaerobic Granular Sludge and Its Interior Microbial Community	SU Cheng-yuan, ZHENG Peng, LU Yu-xiang, <i>et al.</i> (1316)
Characterization Composition of Soluble Microbial Products in an Aerobic Granular Sludge System	YANG Dan, LIU Dong-fang, DU Li-qiong, <i>et al.</i> (1325)
Influence of Ciprofloxacin on the Microbial Community and Antibiotics Resistance Genes in a Membrane Bioreactor	DAI Qi, LIU Rui, LIANG Yu-ting, <i>et al.</i> (1333)
Analysis of Low C/N Wastewater Treatment and Structure by the CEM-UF Combined Membrane-Nitrification/Denitrification System	XING Jin-liang, ZHANG Yan, CHEN Chang-ming, <i>et al.</i> (1342)
Effects of Phosphorus on the Activity and Bacterial Community in Mixotrophic Denitrification Sludge	WANG Pei-qi, ZHOU Wei-li, HE Sheng-bing, <i>et al.</i> (1350)
Acclimatization and Community Structure Analysis of the Microbial Consortium in Nitrate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XUE Song, ZHANG Meng-zhu, LI Lin, <i>et al.</i> (1357)
Diffusion of Microorganism and Main Pathogenic Bacteria During Municipal Treated Wastewater Discharged into Sea	XU Ai-ling, NIU Cheng-jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (1365)
Oxytetracycline Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells and the Analysis of Microbial Communities	YAN Wei-fu, XIAO Yong, WANG Shu-hua, <i>et al.</i> (1379)
Spatial and Temporal Variability of Soil C-to-N Ratio of Yugan County and Its Influencing Factors in the Past 30 Years	JIANG Ye-feng, ZHONG Shan, LI Jie, <i>et al.</i> (1386)
Spatial Heterogeneity of Soil Carbon and its Fractions in the Wolfberry Field of Zhongning County	WANG You-qi, ZHAO Yun-peng, BAI Yi-ru, <i>et al.</i> (1396)
Response of Soil Enzyme Activities and Their Relationships with Physicochemical Properties to Different Aged Coastal Reclamation Areas, Eastern China	XIE Xue-feng, PU Li-jie, WANG Qi-qi, <i>et al.</i> (1404)
Distribution, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils of the Central and Eastern Areas of the Qinghai-Tibetan Plateau	ZHOU Wen-wen, LI Jun, HU Jian, <i>et al.</i> (1413)
Source Apportionment of Heavy Metals in Farmland Soils Around Mining Area Based on UNMIX Model	LU Xin, HU Wen-you, HUANG Biao, <i>et al.</i> (1421)
Stabilization Effects of Fe-Mn Binary Oxide on Arsenic and Heavy Metal Co-contaminated Soils Under Different pH Conditions	FEI Yang, YAN Xiu-lan, LI Yong-hua (1430)
Concentration and Distribution of Novel Brominated Flame Retardants in Human Serum from Three Chinese Cities	WANG Qing-hua, YUAN Hao-dong, JIN Jun, <i>et al.</i> (1438)