

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.2
第40卷 第2期

目次

冬季山谷风和海陆风对京津冀地区大气污染分布的影响	李青春, 李炬, 郑祚芳, 王耀庭, 于淼 (513)
珠三角地区利用 PM _{2.5} 反演气溶胶数浓度谱方法	李菲, 谭浩波, 邓雪娇, 邹宇, 刘礼, 蔡明甫, 张芷言, 周声圳 (525)
广州冬季气溶胶中水溶性有机物和类腐殖质的吸光性和荧光光谱特性	范行军, 余旭芳, 操涛, 王艳, 肖新, 谢越, 李飞跃, 宋建中, 彭平安 (532)
扬州市 PM _{2.5} 中重金属来源及潜在健康风险评估	董世豪, 谢扬, 皇甫延琦, 史旭荣, 易睿, 史国良, 冯银厂 (540)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中正构烷烃和糖类的污染特征及来源解析	刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 衣雅男, 魏本杰, 伏梦璇 (548)
博斯腾湖流域大气多环芳烃污染特征、干沉降通量及来源	宋世杰, 黄韬, 赵留元, 毛潇萱, 穆熙, 高宏, 马建民 (558)
某集约化肉鸡饲养场 PM _{2.5} 中抗生素抗性基因的分布特征	刘菲, 许霞, 屠博文, 汪楚乔, 江晓栋, 王利平, 薛银刚 (567)
水汽源地和局地蒸发对大气降水氢氧稳定同位素组分的影响	胡勇博, 肖薇, 钱雨妃, 刘强, 谢成玉, 张秀芳, 张文庆, 温学发, 刘寿东, 李旭辉 (573)
滇池大气沉降氮磷形态特征及其入湖负荷贡献	任加国, 贾海斌, 焦立新, 王一茹, 杨苏文, 武倩倩, 高秋生, 崔志丹, 郝子峰 (582)
基于地统计学分析的太湖颗粒态和溶解态氮、磷营养盐时空分布特征及来源分析	吕伟伟, 姚昕, 张保华, 高光, 邵克强 (590)
湖泊蓝藻水华对连通河道水质的影响	余茂蕾, 洪国喜, 许海, 朱广伟, 朱梦圆, 权秋梅 (603)
异龙湖沉积物重金属人为污染与潜在生态风险	李小林, 刘恩峰, 于真真, 张恩楼, 王荣, 沈吉 (614)
珠江河口悬浮物中重金属时空变化特征及其影响因素	杜佳, 王永红, 黄清辉, 戴琦, 杨远东 (625)
北运河粪源微生物分布特征及健康风险评价	陈磊, 李蕾芳, 邱晓沙, 张普, 戴莹, 肖月晨, 沈珍瑶 (633)
氧化还原循环过程中沉积物磷的形态及迁移转化规律	郝文超, 王从锋, 杨正健, 刘德富, 纪道斌, 赵萍, 丹勇, 胡子龙 (640)
磁性赭铁改性膨润土添加对河道底泥磷迁移与形态转化的影响	王艳, 林建伟, 詹艳慧, 张宏华, 张志斌, 何思琪, 赵钰颖, 吴小龙, 俞阳 (649)
钙预处理对磁性赭铁改性膨润土吸附水中磷酸盐的影响	赵钰颖, 林建伟, 张宏华, 张志斌, 詹艳慧, 姜博汇, 何思琪, 俞阳, 吴小龙, 王艳, 陈璐, 李十盛 (658)
NH ₄ ⁺ 对镁改性生物炭除磷效果的影响	郭蒙蒙, 王鹏飞, 侯泽英, 曹晶, 储昭升, 杨永哲 (669)
3 种吸附剂对污水磷污染去除性能与机制比较	吴露, 刘锋, 龙睿, 罗沛, 肖润林, 陈向, 吴金水 (677)
硝酸纤维素膜光降解水中对硝基苯酚的机制	代志峰, 赵同谦, 阴永光, 余加平, 武俐, 邵超, 孙静阳, 罗玉俊 (685)
ZnTiO ₂ -TiO ₂ 复合光催化剂的制备及光催化降解有机污染物机制分析	张文海, 吉庆华, 兰华春, 李静 (693)
高指数晶面 TiO ₂ 对铬的吸附及光催化去除	钟德健, 张建峰, 李尧, 谢晓丹 (701)
Fe ⁰ /海藻酸钙微球还原-Fenton 氧化协同降解酸性红 B	张环, 李爽爽, 魏俊富, 傅敏, 李雪曦, 丁琦, 白蓉 (708)
不同滤料滤池启动期对铁锰离子的去除机制	蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 何静, 董杨, 王海港 (717)
SGO 改性复合纳滤膜的制备及分盐性能	张彦君, 张少峰, 赵长伟, 王军 (724)
一体式铝盐絮体-超滤膜净水效能与机制	薛文静, 李文江, 刘娟, 马百文 (730)
臭氧-CNT 膜改性联用工艺处理高盐废水及膜污染分析	王凯伦, 刘芳, 关羽琪, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马燕林, 栾桂荣, 郭瑾 (738)
多环芳烃及其衍生物在 SBR/MBBR 工艺中的分布与去除	刘淑惠, 周伟君, 周建仁, 赵婧, 王喆 (747)
微气泡曝气生物膜反应器处理低 C/N 比废水脱氮过程	刘春, 王聪聪, 陈晓轩, 张静, 张瑞娜, 张磊 (754)
从枝菌根强化型生态浮床处理煤化工模拟含盐废水	窦文清, 何皓, 宋文萍, 王曙光, 戴东伟 (761)
夏季高温下污水处理厂生物处理系统的硝化性能及强化方法	宋天伟, 盛晓琳, 王家德, 刘锐, 陈吕军 (768)
硝化包埋菌颗粒氨吸附性能及动力学特性	于德爽, 吕廷廷, 陈光辉, 王晓霞, 唐鹏, 黄硕, 刘诚诚, 杜世明 (774)
乙酸钠作为碳源不同污泥源短程反硝化过程亚硝酸盐积累特性	毕春雪, 于德爽, 杜世明, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 巩秀珍, 都叶奇 (783)
DPR-SNED 系统处理低 C/N 城市污水与硝酸盐废水的运行特性	杜世明, 于德爽, 毕春雪, 王晓霞, 陈光辉, 袁梦飞, 甄建国, 张帆, 吕廷廷 (791)
间歇曝气连续流反应器同步硝化反硝化除磷	赵智超, 黄剑明, 李健, 张为堂, 张力航, 吴雪晴, 陈永志 (799)
ABR-MBR 反硝化除磷工艺的启动及稳定运行	韦佳敏, 蒋志云, 程诚, 朱琳, 刘文如, 沈耀良 (808)
进水 C/N 对 SNEDPR 系统脱氮除磷的影响	都叶奇, 于德爽, 甄建国, 王晓霞, 陈光辉, 唐鹏, 王钧, 毕春雪, 巩秀珍, 黄硕, 刘诚诚 (816)
ABR 除碳-CANON 耦合工艺除碳脱氮特性	李田, 印雯, 王昕竹, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (823)
不同曝气密度对 CANON 工艺启动的影响	李冬, 高雪健, 张杰, 曹正美, 郭跃洲, 李帅 (829)
调控温度和沉降时间实现 ANAMMOX 颗粒快速启动及其稳定运行	李海玲, 李冬, 张杰, 刘博, 李帅 (837)
C/N 和污泥浓度对以 pH 值调控的亚硝化系统影响	张敏, 韦佳敏, 黄慧敏, 姜滢, 郭萌蕾, 陈重军, 沈耀良 (845)
基于活性微生物特征的供水管壁生物膜生长特性	王杨, 朱斌, 童俊, 白晓慧 (853)
黄山土壤细菌群落和酶活性海拔分布特征	姚兰, 胡立煌, 张焕朝, 方炎明, 王良梅 (859)
基于高通量测序分析的生物修复石油污染土壤菌群结构变化	祁燕云, 吴蔓莉, 祝长成, 叶茜琼, 徐会宁 (869)
硝化作用对盐碱湿地 N ₂ O 排放的影响及其环境因子分析	杨曲, 高伟峰, 刘凤琴, 王文锋, 马建华, 徐卓, 梁红, 高大文 (876)
长期定位施用牛粪对夏玉米-冬小麦体系农田 N ₂ O 和 NO 排放的影响	聂皇华, 张家升, 和周明, 安梅, 杨学云, 顾江新 (885)
地膜覆盖和施氮对菜地 N ₂ O 排放的影响	倪雪, 郝庆菊, 陈世杰, 李晓茜, 石孝均, 江长胜 (893)
双季稻品种根际特征与甲烷排放差异及其关系	肖志祥, 傅志强, 徐华勤, 苏姗, 郭昱, 张浪, 唐剑武 (904)
多年施用生物炭对河南烤烟种植区土壤呼吸的影响	李亚森, 丁松爽, 殷全玉, 李佳轶, 周迪, 刘国顺 (915)
桂林毛村不同土地利用方式下土壤呼吸空间变异特征	丁梦凯, 胡晓农, 曹建华, 吴夏, 黄芬, 王奇岗, 闵佳 (924)
工业发达城市土壤重金属时空变异与源解析	李峰, 刘思源, 李艳, 史舟 (934)
膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响	林海, 靳晓娜, 董颖博, 罗明科, 赵一鸣 (945)
缙云山不同林分下土壤有机碳及矿化特征	陈仕奇, 吕盛, 高明, 黄容 (953)
复杂地形条件下根系对土壤有机碳的贡献	张彦军, 郭胜利 (961)
不同水平外源碳在稻田土壤中转化与分配的微生物响应特征	王季斐, 童瑶瑶, 祝贞科, 陈珊, 邓扬悟, 葛体达, 吴金水 (970)
宝鸡市植被叶子重金属分布规律及生态风险评价	张俊辉, 林青, 姜珊, 刘滨, 李东兴, 王彦虎 (978)
生物炭对污泥堆肥及其利用过程重金属有效态的影响	周楫, 余亚伟, 蒋越, 杨雨滢, 张成 (987)
污泥停留时间对餐厨垃圾与剩余污泥中温厌氧混合发酵系统的影响	袁宏林, 马静, 邢保山, 温俊伟, 韩宇乐, 李倩, 王晓昌 (994)
热碱-分步酶水解-厌氧消化工艺处理秸秆畜禽粪混合物料及其甲烷高值化条件	卞爱琴, 远野, 张璐璐, 付强, 陈天明, 何磊, 丁成, 王爱杰 (1003)
《环境科学》征订启事 (547)	
《环境科学》征稿简则 (828)	
信息 (581, 933, 952)	

硝酸纤维素膜光降解水中对硝基苯酚的机制

代志峰¹, 赵同谦^{1*}, 阴永光², 余加平¹, 武俐¹, 邵超¹, 孙静阳¹, 罗玉俊¹

(1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作 454000; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 为研究硝酸纤维素膜(NCM)作为新型污染物降解材料在水处理领域的应用潜力, 本文以对硝基苯酚为目标污染物, NCM为活性氧物种来源, 考察了溶液pH、光照条件、水体成分等因素对光解的影响及其作用机制。结果表明, NCM光致·OH量子产率为 1.30×10^{-4} , 是传统光催化材料TiO₂的1.86倍。纯水中对硝基苯酚的直接光解速率仅为 $9.52 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, 而在NCM存在情况下光解速率达到 0.0055 min^{-1} 。这种促进作用主要是由NCM表面光致·OH引起的, 其中UVA对光解起重要作用。水体酸性条件有利于NCM光解对硝基苯酚, 在pH=2.0时, 降解率达到90%以上, 相应的光解速率为 0.0165 min^{-1} 。对硝基苯酚的光解速率随光照强度、膜面积的增大而提高。水体成分对光解影响呈显著差异, NO₃⁻可通过光致·OH的生成促进光解; 而可溶性有机质主要通过滤光作用抑制对硝基苯酚的光解。气相色谱-质谱分析中间产物主要有苯酚、对苯二酚、丙二酸和草酸等, 由此给出了可能的光解途径。

关键词: 硝酸纤维素膜; 对硝基苯酚(PNP); 光解; 水体成分; 光解产物

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)02-0685-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201807031

Photolysis Mechanism of *p*-Nitrophenol by Nitrocellulose Membrane in Aqueous Solution

DAI Zhi-feng¹, ZHAO Tong-qian^{1*}, YIN Yong-guang², SHE Jia-ping¹, WU Li¹, TAI Chao¹, SUN Jing-yang¹, LUO Yu-jun¹

(1. Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: To investigate the potential application of nitrocellulose membrane (NCM) in water treatment, this study examined the photolysis of *p*-nitrophenol, with NCM as the source of reactive oxygen species. Effects of solution pH, light conditions, and water dissolved substances on *p*-nitrophenol photolysis were investigated, and possible mechanisms were discussed. The results demonstrated that the quantum yield for hydroxyl radicals from the NCM was 1.30×10^{-4} , which is approximately 1.86 times higher than that from TiO₂. The photolysis rate of *p*-nitrophenol in the presence of NCM was 0.0055 min^{-1} , which is much higher than that in pure water ($9.52 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). This promotion was mainly caused by photo-induced generation of ·OH on NCM surface under light, in which UVA plays an important role in photolysis. The photolysis rate of *p*-nitrophenol increased with the increase of light intensity and membrane area. Acidic solution (pH = 2.0) was preferred for the degradation of *p*-nitrophenol, with a photolysis rate of 0.0165 min^{-1} ; the corresponding degradation of *p*-nitrophenol exceeded 90% in 120 min. The effects of dissolved substances on photolysis were significantly different. NO₃⁻ promoted photolysis by generation of ·OH, and dissolved organic matter decreased photolysis through light attenuation. The intermediate products of gas chromatography-mass spectrometry analysis mainly included phenol, hydroquinone, malonic acid, and oxalic acid, and the possible photolysis pathway was given accordingly.

Key words: nitrocellulose membrane; *p*-nitrophenol (PNP); photolysis; water-dissolved substances; photolytic products

对硝基苯酚(*p*-nitrophenol, PNP)是一种重要的有机化工原料, 广泛应用于医药、农药和染料等精细化工产品的生产中。作为一种高毒性有机污染物, 对硝基苯酚在环境中的累积效应以及对人体潜在的“三致”作用^[1], 已被中国、美国在内的多个国家列为环境优先控制污染物之一^[2], 美国环保署(EPA)规定其在自然水体浓度应低于 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对硝基苯酚难生物降解且常规的污水处理工艺去除效率较低, 已通过各种途径严重污染了我国地表水环境。据报道, 辽河和太湖地区表层水体中对硝基苯酚平均浓度分别达到 $27.40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $73.20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3,4]。

近年来, 高级氧化技术得到了迅速发展, 已经广泛应用于水体有机污染物的处理中。研究较多的高级氧化技术主要包括Fenton氧化法^[5]、电化学氧化法^[6]、臭氧氧化法^[7]和光催化氧化法^[8]等。其中光催化氧化法已成为环境污染物治理的研究热点, 纳米TiO₂是目前较为合适的环保型光催化材料。TiO₂光催化常与其他技术联用降解污染物, 如:

收稿日期: 2018-07-04; 修订日期: 2018-07-23

基金项目: 国家自然科学基金河南省联合基金重点项目(U1704241)

作者简介: 代志峰(1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: daizhifeng1004@126.com

* 通信作者, E-mail: zhaotq@hpu.edu.cn

TiO₂/UV/电化学体系降解苯酚速率常数高达 0.22 min⁻¹^[9]、TiO₂ 光催化耦合 SO₄²⁻ 体系能明显提高对硝基苯酚降解性能^[10]，光解速率常数可达 0.009 6 min⁻¹。TiO₂ 光催化剂具有稳定、价廉等优势，但存在光催化量子效率较低、难以回收等诸多不足。为此，国内外学者开始探索其他具有优势的新型污染物降解材料。最新研究发现硝酸纤维素膜 (nitrocellulose membrane, NCM) 光照下可生成大量羟基自由基 (·OH)，并且已初步应用于苯酚、双酚 A 和甲砒霉素的光化学转化中^[11]。利用 NCM 光降解有机污染物还处于研究初期阶段，其降解机制可能受环境因素、光照条件以及水体成分的影响。因此，深入研究 NCM 对污染物的降解动力学对于实际应用和阐明降解机制都具有重要意义。

基于上述研究，本文以对硝基苯酚为目标污染物，NCM 为活性氧物种的来源，分析了 NCM 光致·OH 动力学以及光照条件、溶液 pH 和水体成分等对 NCM 光解对硝基苯酚的影响，尝试从光化学转化动力学等角度了解其光解行为，以期对降解水体中有机污染物提供一种新的技术与途径。

1 材料与方法

1.1 实验材料

硝酸纤维素膜 (含氮量 6.63%，WNCM) 和醋酸纤维素膜 (WACM) 购于 GE Healthcare Life Sciences (WhatmanTM, 0.45 μm/47 mm, UK)；国产硝酸纤维素膜 (CNCM) 购于九鼎高科过滤设备有限公司 (0.45 μm/50 mm)。衍生化试剂：双三甲基硅基三氟乙酰胺 (BSTFA, 98%，J&K Scientific Ltd.)。可溶性有机质 (DOM) 购于国际腐殖酸物质协会 (International Humic Substances Society, IHSS, 编号为 2R101N)。苯酚、对硝基苯酚 (98%，Aladdin)。乙腈、二氯甲烷 (色谱纯，J. T. Baker)。苯、异丙醇、NaNO₃、NaCl、Na₂CO₃ 和高氯酸等均为分析纯。所配溶液用水由 Millipore-Milli Q 系统制备。

1.2 仪器

Agilent 1200 高效液相色谱 (HPLC)，配备二极管阵列检测器 (DAD)，色谱柱为 Shim-pack VP-ODS (250 mm × 4.6 mm I. D.，颗粒直径 4.6 μm)。Agilent 7890B-5975 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS)，配备色谱柱为 HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)，色谱条件^[12]：进样口温度 280℃，载气为高纯 He，柱流量为 1.0 mL·min⁻¹，不分流模式进样，进样量 1 μL；升温程序为初始温度 50℃，保留 5 min；以 5℃·min⁻¹ 的速度升温到 250℃后，保留 15 min。岛津 UV-2600 紫外可见分光光度计；太

阳光模拟光源 (Mega-Ray, 160 W/240 V)，模拟光源光谱 (λ > 280 nm) 与太阳光谱具有极佳的相似性^[13]。定制光化学反应器 (圆柱形双层容器，内径 5 cm，高 6.5 cm)。3M 晶锐 70 滤光膜可拆为两层，其中一层过滤 UVB (280 ~ 320 nm)，另外一层 UVA (320 ~ 400 nm) 和 UVB 全部过滤。

1.3 实验方法

模拟光源下 NCM 光降解水中对硝基苯酚的实验，将一定浓度的对硝基苯酚水样转移至光化学反应器，NCM 平铺于反应器底部，上覆石英玻璃板防止挥发，平衡 5 min 后电磁搅拌下进行光照实验，搅拌转速约为 40 r·min⁻¹。如无特殊说明，本实验中对硝基苯酚浓度为 20 μmol·L⁻¹，体积 50 mL，温度 30℃。模拟光源位于光化学反应器正上方，光源距离反应器底面 10 cm，光照强度为 481 μmol·(m²·s)⁻¹，装置采用外循环恒温水浴进行温控。单个实验周期 120 min，取样时间分别为 0、10、20、30、40、60、90、120 min，每次取样 0.3 mL。按 1.4 和 1.5 节的方法经 HPLC 检测样品浓度，并计算光解速率。光化学反应装置如图 1 所示，光照实验前光源预热稳定 5 min，NCM 纯水浸泡 2 h。

光解产物的萃取：对硝基苯酚初始浓度为 10 μmol·L⁻¹，高氯酸调 pH 为 2.0 左右。取 25 mL 光解 2 h 后的反应液，加入 0.3 g NaCl，15 mL 二氯甲烷分 3 次振荡萃取，静置分层，下层萃取液用适量无水 Na₂SO₄ 干燥。恒流高纯氮气吹至近干，加入 0.1 mL 甲基衍生化试剂 BSTFA，40℃ 水浴 20 min，冷却后加适量二氯甲烷至 1 mL，进行 GC-MS 分析。

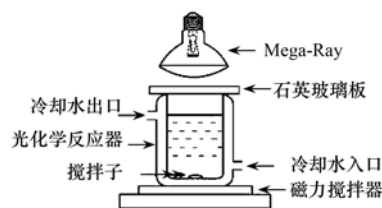


图 1 光化学反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of the photochemical reactor

1.4 苯酚、对硝基苯酚浓度测定

样品中苯酚、对硝基苯酚的浓度通过高效液相色谱法测定，外标法进行苯酚和对硝基苯酚的定量 ($R^2 > 0.99$)，具体测定条件见表 1。

1.5 光解速率常数的计算

水中对硝基苯酚的光解符合准一级反应动力学方程，设 c_0 为对硝基苯酚的初始浓度， c 为取样时刻的浓度，以相应的时间为横坐标， $\ln(c/c_0)$ 为纵坐标，进行线性回归，由拟合直线的斜率得到对硝基苯酚的光解速率 k (min⁻¹)。

表 1 高效液相色谱测定条件¹⁾

Table 1 Analytical conditions of high performance liquid chromatography

污染物	流动相 A:B(体积比)	DAD 检测波长/nm	R ²	文献
苯酚	水/乙腈 = 60:40	270	0.993 6	[14]
对硝基苯酚	水(0.5% 盐酸): 乙腈 = 40:60	320	0.998 8	[1]

1) 进样量、流速和柱温分别设置为: 20 μL 、1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 25 $^{\circ}\text{C}$

2 结果与讨论

2.1 不同纤维素膜(CMs)光致 $\cdot\text{OH}$ 的测定

为考察3种纤维素膜模拟光源下光致 $\cdot\text{OH}$ 的生成规律, 以高浓度苯为 $\cdot\text{OH}$ 的探针, 通过测定其羟基化产物苯酚含量, 确定 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率 $R_{\cdot\text{OH}}$ ^[15]. 实验中苯溶液浓度为 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 体积 50 mL, 温度 30 $^{\circ}\text{C}$, 光照强度为 481 $\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$. 相同质量不同纤维素膜光致 $\cdot\text{OH}$ 生成情况如图2所示.

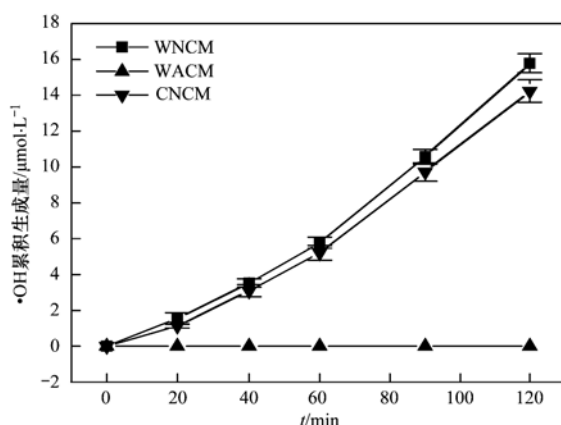


图 2 不同纤维素膜光致羟基自由基的生成

Fig. 2 Photoinduced generation of hydroxyl radicals in the presence of different CMs

由图 2 可见, 光照下醋酸纤维素膜表面没有 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 而其他两种 NCM 表面都能够产生 $\cdot\text{OH}$. 这说明光照下 NCM 光致 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 与其内部主要成分纤维素硝酸酯有关(图 3). 整体看来, 前 60 min 的 $\cdot\text{OH}$ 累积生成量较低, 平均 $R_{\cdot\text{OH}}$ 为 0.096 $\mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$; 而之后 60 min 的 $\cdot\text{OH}$ 累积生成量较高, 平均 $R_{\cdot\text{OH}}$ 达到 0.166 $\mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$; 2 h 的平均 $R_{\cdot\text{OH}}$ 达到 0.130 $\mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$. 考虑到 NCM 的表面积 17.34 cm^2 及光解体积 50 mL, 体系中单位膜面积 $R_{\cdot\text{OH}}$ 为 3.750 $\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{min})^{-1}$. 本研究中 NCM 氧化体系生成 $\cdot\text{OH}$ 的量子产率为 1.30×10^{-4} , 约为传统光催化材料 TiO_2 的 1.86 倍(7.0×10^{-5})^[16]. 因 WNCM 质地更为均匀, 为保证实验可靠性, 后续研究以 WNCM 为供试材料.

有研究表明^[11], 模拟光照下 NCM 表面可通过反应式(1)、(2)生成 $\cdot\text{OH}$. 纤维素硝酸酯上 $-\text{NO}_2$

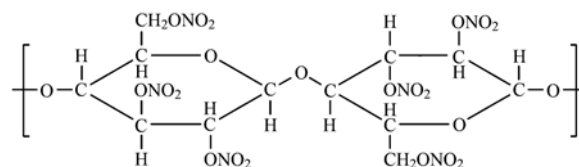
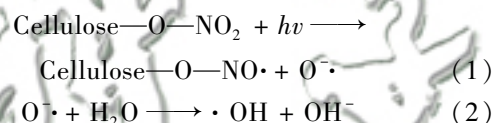


图 3 纤维素硝酸酯的化学结构

Fig. 3 Chemical structure of cellulose nitrate

基团受光激发, 进而生成强氧化性的 $\cdot\text{OH}$. 而由反应式(1)生成的一 NO_2 则继续粘连在膜上, 不会带来二次污染. 由此可见, 基于 NCM 氧化体系生成 $\cdot\text{OH}$ 是相对清洁、利于回收的. 另外硝酸纤维素经简单的酯化反应就可制得, 具有成本低、稳定性良好和利用率高等优点, 将其作为新型的水处理材料前景广阔.



2.2 NCM 光解纯水中的对硝基苯酚

对目标污染物暗处理发现, 实验中由生物降解或膜吸附作用引起的对硝基苯酚浓度变化可忽略不计. 以纯水中直接光解作对照, NCM 光解纯水中对硝基苯酚的结果如图 4 所示. 可以看出, 对硝基苯酚在纯水中可发生直接光解, 但在纯水 ($\text{pH} = 6.35$) 中的降解率仅有 10% 左右, 相应地光解速率为 $9.52 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$; 而在 NCM 存在情况下, 光解速率达到 0.0055 min^{-1} . 以 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 异丙醇 (IPA) 作为 $\cdot\text{OH}$ 清除剂 (IPA 与 $\cdot\text{OH}$ 有极高的反应速率^[17, 18]), 发现 IPA 的存在可有效抑制 NCM 对对硝基苯酚的光解. 这表明 $\cdot\text{OH}$ 是光化学反应过程中主要的活性氧物种, 将 NCM 氧化体系用于对硝基苯酚的降解是切实可行的.

2.3 不同光谱区间下 NCM 光解对硝基苯酚

太阳光谱区间对水体中光活性物质的 $\cdot\text{OH}$ 产生率有较大影响, 一般太阳光的 UVB 波段对 $\cdot\text{OH}$ 的总体贡献率要大于 UVA 区段^[19]. 光谱区间同样会影响 NCM 光致 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 通过滤光膜过滤相应区间波段光线, 考察模拟光源下不同波段光照下对硝基苯酚的光解情况, 其结果如图 5 所示.

由图 5 可以看出, 在 NCM 存在情况下, 不论何种波段光照下, 纯水中的对硝基苯酚都能发生光

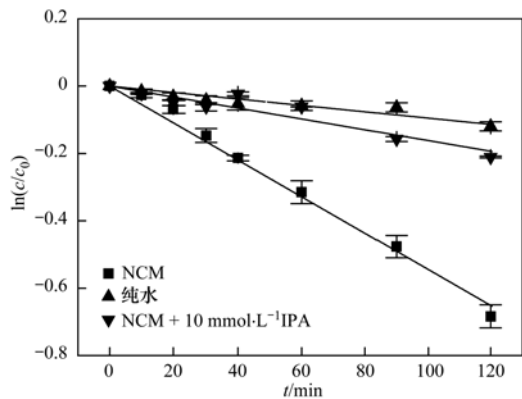


图4 纯水中 NCM 光解对硝基苯酚
Fig. 4 Photolysis of *p*-nitrophenol by NCM in pure water

解,其中模拟光源紫外光 UVA 波段照射下降解.从不同光谱区间的光解速率看(表 2),UVA、UVB 和 Vis(400 ~ 700 nm)下的光解速率分别为0.002 8、0.001 6和0.001 1 min⁻¹;其中 UVA、UVB 和 Vis 对光解的贡献分别为 51.74%、28.99% 和 19.27%.结果表明:NCM 表面·OH的产生主要由紫外光引起的,UVA 波段对 NCM 光解对硝基苯酚有重要作用,而模拟光源在不同的光谱区间能量分布以及污染物吸光特性、光量子化效率也对光解有重要影响^[20].

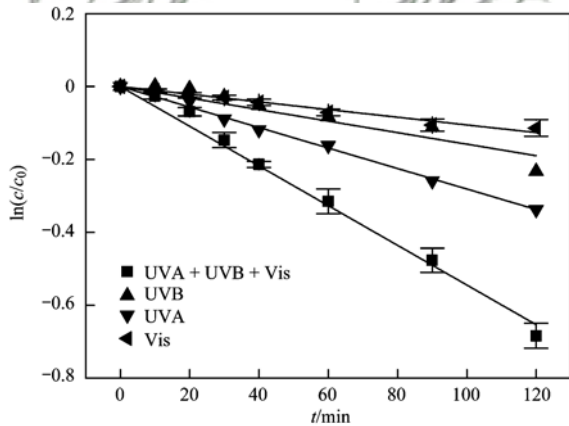


图5 不同光谱区间下 NCM 光解对硝基苯酚
Fig. 5 Photolysis of *p*-nitrophenol by NCM under irradiation of different spectral bands

表 2 不同光谱区间对 NCM 光解对硝基苯酚的贡献
Table 2 Contribution of different spectral bands to the photolysis of *p*-nitrophenol

光谱区间	对硝基苯酚	
	k/min^{-1}	贡献/%
UVA + UVB + Vis	0.005 45	100
Vis	0.001 05	19.27
UVA	0.002 82	51.74
UVB	0.001 58	28.99

2.4 溶液 pH 对 NCM 光解对硝基苯酚的影响

以 0.02 mol·L⁻¹ 的磷酸缓冲溶液调节溶液 pH (2.0 ~ 10.0),对硝基苯酚紫外可见吸收光谱变化

如图 6 所示.对硝基苯酚存在形式与溶液 pH 密切相关,pH < 4.0 时,对硝基苯酚以分子形态存在;而在 4.0 < pH < 8.0 的条件下,以分子形态和离子形态共存;当 pH > 8.0 时,主要以离子形态存在^[21].而溶液 pH 进一步影响对硝基苯酚的光吸收,酸性条件下对硝基苯酚的最大吸收波长(λ_{max})在 317 nm 左右;随着溶液 pH 的增大,对硝基苯酚的光吸收向 UVA 和可见光波段偏移, λ_{max} 在 400 nm 左右.

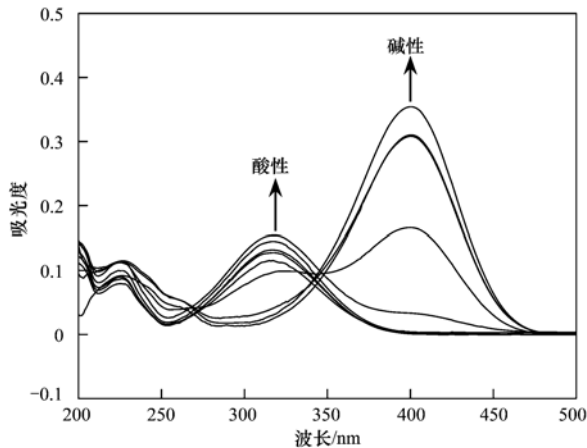


图6 不同溶液 pH 下对硝基苯酚的紫外可见吸收光谱
Fig. 6 Ultraviolet visible absorption spectrum of *p*-nitrophenol at different pH of solution

溶液 pH 可通过改变污染物的光吸收,进一步影响 NCM 降解对硝基苯酚的效果.溶液 pH 对 NCM 光解对硝基苯酚的影响如图 7 所示.对硝基苯酚光解速率随溶液 pH 的升高而降低,当溶液 pH = 2.0 时,经过 2 h 的光化学反应后,对硝基苯酚的降解率可达到 90% 以上,相应的光解速率为 0.0165 min⁻¹;而当 pH > 4.0 时,光解速率显著下降,pH = 10.0 时处理效果最差,降解率仅为 16.2%.这是因为在酸性条件下有利于·OH 产生,NCM 对污染物的氧化降解能力逐渐增强;且对硝基苯酚主要以分子形式存在,更易接近 NCM 表面被·OH 氧化降解.而在碱性条件下不利于·OH 的产生,并且对硝基苯酚溶液颜色加深,吸收了 UVA 波段大量的光子($\lambda_{\text{max}} \approx 400$ nm),导致膜表面接受光子减少,进一步抑制了·OH 的产生.因此本实验 pH = 2.0 时,对硝基苯酚去除效果为最佳.

2.5 水体成分对 NCM 光解对硝基苯酚的影响

天然水体溶解性物质 NO₃⁻、CO₃²⁻ 和 DOM 等可产生各种活性物种,从而影响污染物的间接光解^[22].通过向对硝基苯酚溶液中添加阴离子对应的钠盐^[23]、DOM 等,考察光照下水体成分对 NCM 光解对硝基苯酚影响的单因素实验.实验中所添加水体成分符合环境浓度水平^[24],其结果如图 8 所

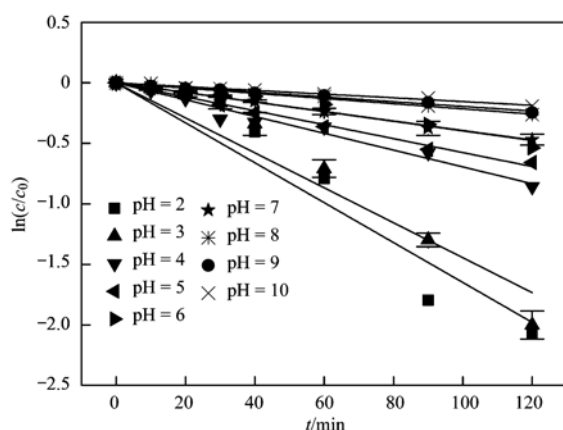
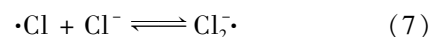
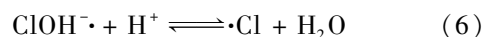
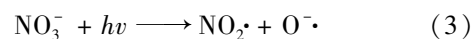


图7 溶液 pH 对 NCM 光解对硝基苯酚的影响

Fig. 7 Effect of pH on the photolysis of *p*-nitrophenol by NCM

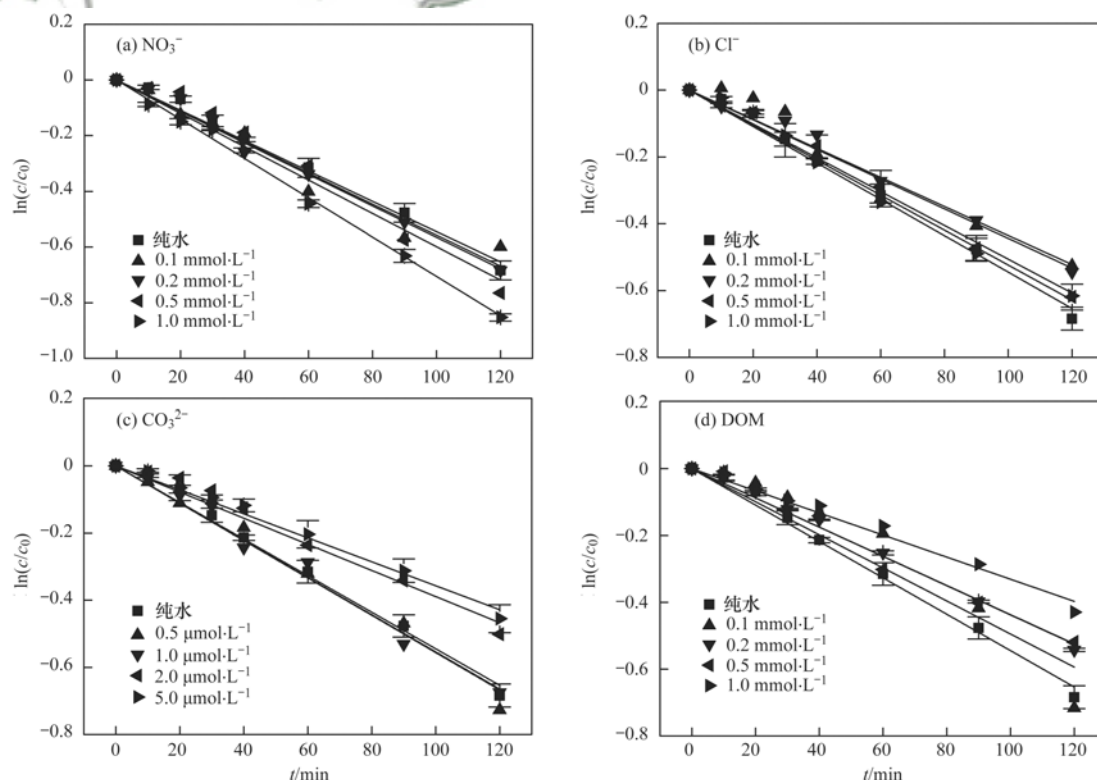
示. 从整体上看, 对硝基苯酚的光解速率随 NO_3^- 浓度的增大而增大[图 8(a)]. 其原因是 NO_3^- 可通过反应式(3)、(4)受光激发形成 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧自由基^[22], 从而促进光化学反应的进行; 对于 Cl^- 而言, 已有研究表明^[25], 光反应过程中生成的 $\cdot\text{OH}$ 与 Cl^- 共存时, 可通过反应式(5)~(7)将 Cl^- 转变为氯自由基($\cdot\text{Cl}$), 但 $\cdot\text{Cl}$ 一般在 $\cdot\text{OH}$ 过量时才会协同 $\cdot\text{OH}$ 降解污染物^[26]. 而在本研究中对硝基苯酚直接被 $\cdot\text{OH}$ 氧化, Cl^- 与其竞争 $\cdot\text{OH}$, 因此光解速率相对减慢, 表现为略有抑制[图 8(b)], CO_3^{2-} 的存在抑制了光解[图 8(c)], 这是因为碳酸盐(CO_3^{2-} 和 HCO_3^-)通常作为 $\cdot\text{OH}$ 清除剂, CO_3^{2-} 可通过反应式

(8)淬灭 $\cdot\text{OH}$ ^[27]. 而对于 DOM 而言, 一方面, DOM 的光化学反应可以产生活性物种^[28,29], 促进对硝基苯酚的光解; 另一方面, DOM 也可通过自身的滤光作用抑制污染物光解^[30], 在本研究中 DOM 滤光作用为主要影响因素[图 8(d)], 因此 DOM 对 NCM 光解对硝基苯酚的影响表现为抑制作用.



2.6 其他因素对 NCM 光解对硝基苯酚的影响

影响 NCM 光解对硝基苯酚的因素相对较多, 通过调整实验中各因素参数, 研究了光照强度、膜面积、污染物初始浓度和溶液体积对 NCM 光解对硝基苯酚的影响. 从图 9 可以看出, 光解速率随光照强度、膜面积的增大而增大[图 9(a)和 9(b)], 主要原因是 NCM 光致 $\cdot\text{OH}$ 的过程为表面反应, 通过 $\lambda > 280 \text{ nm}$ 的光照射膜表面, 膜表面接受光子越多, $\cdot\text{OH}$ 生成量越大, 污染降解就越为迅速. 另外, 因为 NCM 氧化体系是一个非均相反应体系, $\cdot\text{OH}$ 产生于固相膜表面, 随即扩散到反应物溶液中, 距膜表面相对较近的分子会优先降解, 因此污染物初始浓度、溶液体积过大均不利于污染物的降解[图

图8 不同浓度 NO_3^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 和 DOM 对 NCM 光解水中对硝基苯酚的影响Fig. 8 Photolysis of *p*-nitrophenol by NCM in the presence of NO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} , and DOM

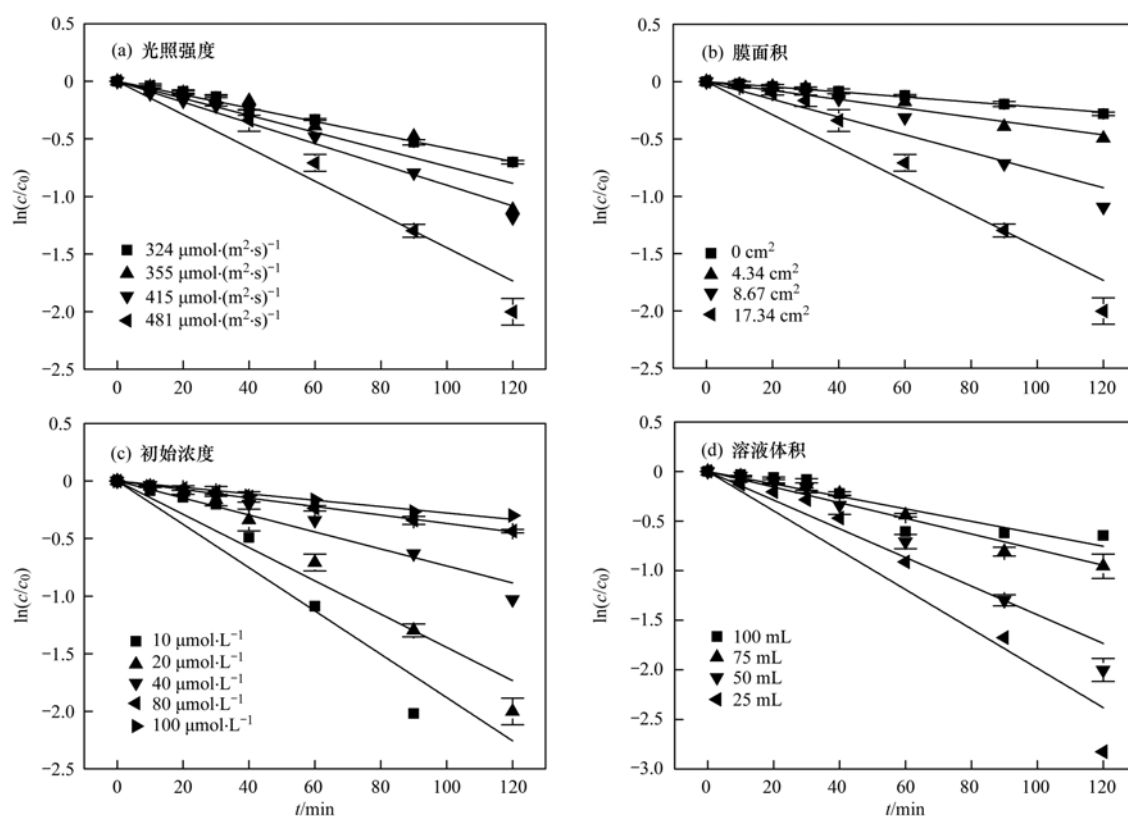


图9 其他因素对 NCM 光解对硝基苯酚的影响

Fig. 9 Effect of other factors on photolysis of *p*-nitrophenol by NCM

9(c) 和 9(d)]。

2.7 光解产物分析

运用 GC/MS 技术对光解产物进行了分析, 本研究中测得的主要中间产物有: 对硝基苯酚、苯酚、对苯二酚、丙二酸和草酸等。因此, NCM 氧化体系中对硝基苯酚可能存在的降解途径如图 10 所示。体系中的主要氧化剂为 $\cdot\text{OH}$, 其降解机制主要有脱硝基和羟基化两个途径。当苯环上同时存在 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{OH}$ 时, $\cdot\text{OH}$ 将优先攻击 $-\text{OH}$ 的邻位和对位, 使对硝基苯酚羟基化, $-\text{NO}_2$ 在 $\cdot\text{OH}$ 的攻击

下, 脱离苯环, 生成苯酚、对苯二酚。在 $\cdot\text{OH}$ 的进一步攻击下, 发生开环反应生成丙二酸、草酸等羧酸类物质, 最终被彻底氧化为二氧化碳和水。

3 结论

(1) 模拟太阳光 ($\lambda > 280 \text{ nm}$) 照射下, 固相 NCM 表面可生成大量 $\cdot\text{OH}$, 这与 NCM 主要成分纤维素硝酸酯有关。本研究中 NCM 光致 $\cdot\text{OH}$ 的量子产率约为 1.30×10^{-4} , 是传统光催化材料 TiO_2 的 1.86 倍。同时 NCM 具有成本低、无二次污染等优点, 是又一种新型水体污染物降解材料。

(2) 利用 NCM 氧化体系光致产生 $\cdot\text{OH}$ 可显著促进水体中的对硝基苯酚的光解, NCM 光解纯水中对硝基苯酚的光解速率为 0.0055 min^{-1} , 而水体酸性条件下有利于体系 $\cdot\text{OH}$ 的产生, $\text{pH} = 2.0$ 时降解效果最好, 相应光解速率为 0.0165 min^{-1} 。这种促进主要是紫外区波段光照作用引起的, 其中 UVA 对光解的贡献最大。水体成分中 NO_3^- 可光致 $\cdot\text{OH}$ 促进光解; 而 Cl^- 、 CO_3^{2-} 在体系中作为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂抑制光解; DOM 主要通过滤光作用抑制对硝基苯酚的光解。另外, NCM 光化学氧化降解污染物的过程为表面反应, 其氧化体系为非均相反应体系, 其降解效果受光照条件、膜面积等影响。

(3) 本研究 NCM 光解对硝基苯酚的过程中,

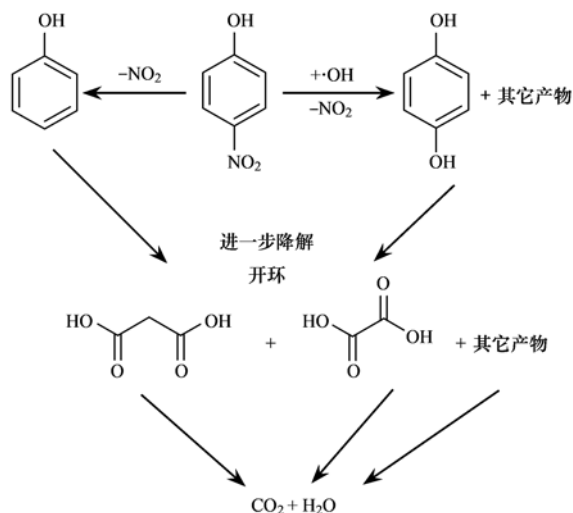


图10 对硝基苯酚可能的光解途径

Fig. 10 Possible pathway of *p*-nitrophenol in the photodegradation

·OH是主要的氧化剂, 反应主要通过脱硝基途径、羟基化途径生成苯酚、对苯二酚等苯环类中间产物, 随后经开环反应生成小分子羧酸类物质。

参考文献:

- [1] 任磊, 史延华, 贾阳, 等. 菌株 *Arthrobacter* sp. CN2 降解对硝基苯酚的特性与动力学[J]. 环境科学, 2015, **36**(5): 1757-1762.
- Ren L, Shi Y H, Jia Y, *et al.* Biodegradation characteristics and kinetics of *p*-nitrophenol by strain *Arthrobacter* sp. CN2[J]. Environmental Science, 2015, **36**(5): 1757-1762.
- [2] 郑凤英, 钱沙华, 李顺兴, 等. 3, 5-二硝基水杨酸表面修饰纳米 TiO₂ 吸附对硝基苯酚[J]. 环境科学, 2006, **27**(6): 1140-1143.
- Zheng F Y, Qian S H, Li S X, *et al.* Adsorption of *p*-nitrophenol by nanosized titanium dioxide surface modified with 3, 5-dinitrosalicylic acid[J]. Environmental Science, 2006, **27**(6): 1140-1143.
- [3] 刘丹, 刘济宁, 吴晟旻, 等. 太湖水体中对硝基苯酚的分布特征及风险评价[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(2): 761-767.
- Liu D, Liu J N, Wu S M, *et al.* Distribution and ecological risk assessment of *p*-nitrophenol in Taihu Lake and its tributaries[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(2): 761-767.
- [4] 宋瀚文, 王东红, 徐雄, 等. 我国 24 个典型饮用水源地中 14 种酚类化合物浓度分布特征[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(2): 355-362.
- Song H W, Wang D H, Xu X, *et al.* Occurrence of 14 phenols in 24 typical drinking water sources of China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(2): 355-362.
- [5] Ghime D, Ghosh P. Kinetic model for the oxidative degradation of aqueous *p*-nitrophenol by fenton's reagent[J]. Journal of Scientific & Industrial Research, 2018, **77**: 208-212.
- [6] Meijide J, Rosales E, Pazos M, *et al.* *p*-Nitrophenol degradation by electro-Fenton process: pathway, kinetic model and optimization using central composite design[J]. Chemosphere, 2017, **185**: 726-736.
- [7] 曹飞, 袁守军, 张梦涛, 等. 臭氧氧化水溶液中对乙酰氨基酚的机制研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(11): 4185-4191.
- Cao F, Yuan S J, Zhang M T, *et al.* Impact factors and degradation mechanism for the ozonation of acetaminophen in aqueous solution[J]. Environmental Science, 2014, **35**(11): 4185-4191.
- [8] Nosaka Y, Nosaka A. Understanding hydroxyl radical (·OH) generation processes in photocatalysis[J]. ACS Energy Letters, 2016, **1**(2): 356-359.
- [9] 张轶, 黄若男, 王晓敏, 等. TiO₂ 光催化联合技术降解苯酚机制及动力学[J]. 环境科学, 2013, **34**(2): 596-603.
- Zhang Y, Huang R N, Wang X M, *et al.* Mechanism and kinetics of phenol degradation by TiO₂ photocatalytic combined technologies[J]. Environmental Science, 2013, **34**(2): 596-603.
- [10] 唐海, 沙俊鹏, 颜西斌, 等. TiO₂ 光催化耦合 SO₄^{·-}体系对硝基苯酚的降解性能及动力学[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(1): 205-211.
- Tang H, Sha J P, Yan Y B, *et al.* Degradation performance and kinetics for *p*-nitrophenol by TiO₂ photocatalysis combined with sulfate radical system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(1): 205-211.
- [11] Tai C, Zhang S D, Yin Y G, *et al.* Facile photoinduced generation of hydroxyl radical on a nitrocellulose membrane surface and its application in the degradation of organic pollutants[J]. ChemSusChem, 2018, **11**(5): 843-847.
- [12] 黄卫红, 杨丹, 阮介兵, 等. 光催化与 Fenton 试剂对硝基苯酚降解的研究[J]. 环境科学与技术, 2010, **33**(12): 71-75.
- Huang W H, Yang D, Ruan J B, *et al.* Photocatalysis coupled with fenton reagent for degrading *p*-nitrophenol[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **33**(12): 71-75.
- [13] 代志峰, 邵超, 张少栋, 等. 天然水体溶解性物质对 5 种抗生素光解的影响[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(6): 2273-2282.
- Dai Z F, Tai C, Zhang S D, *et al.* Influence of dissolved substances in natural water on the photolysis of five antibiotics[J]. China Environmental Science, 2018, **38**(6): 2273-2282.
- [14] 张秀蓝, 郭婧, 杨文龙, 等. 在线固相萃取-液相色谱法测定水中苯酚类污染物[J]. 环境化学, 2017, **36**(1): 201-203.
- Vione D, Falletti G, Maurino V, *et al.* Sources and sinks of hydroxyl radicals upon irradiation of natural water samples[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(12): 3775-3781.
- [15] Ishibashi K I, Fujishima A, Watanabe T, *et al.* Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, **134**(1-2): 139-142.
- [16] Huang W Y, Brigante M, Wu F, *et al.* Assessment of the Fe(III)-EDDS complex in fenton-like processes: from the radical formation to the degradation of bisphenol A[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(4): 1952-1959.
- [17] Ismail L, Rifai A, Ferronato C, *et al.* Towards a better understanding of the reactive species involved in the photocatalytic degradation of sulfaclozine[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, **185**: 88-99.
- [18] Marchisio A, Minella M, Maurino V, *et al.* Photogeneration of reactive transient species upon irradiation of natural water samples: formation quantum yields in different spectral intervals, and implications for the photochemistry of surface waters[J]. Water Research, 2015, **73**: 145-156.
- [19] 邵超, 张少栋, 阴永光, 等. 太阳光下水中 2,4, 6-三氯酚的光解机制研究[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(8): 2380-2387.
- Tai C, Zhang S D, Yin Y G, *et al.* Studies on the photodecomposition mechanism of 2,4, 6-trichlorophenol in water under sunlight irradiation[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(8): 2380-2387.
- [20] 郭俊元, 王彬. HDTMA 改性沸石的制备及吸附废水中对硝基苯酚的性能和动力学[J]. 环境科学, 2016, **37**(5): 1852-1857.
- Guo J Y, Wang B. Preparation of HDTMA-modified zeolite and its performance in nitro-phenol adsorption from wastewaters[J]. Environmental Science, 2016, **37**(5): 1852-1857.
- [21] Vione D, Minella M, Maurino V, *et al.* Indirect photochemistry in sunlit surface waters: photoinduced production of reactive transient species[J]. Chemistry-A European Journal, 2014, **20**(34): 10590-10606.
- [22] 尉小旋, 陈景文, 王如冰, 等. 氧氟沙星和诺氟沙星的水环境光化学转化: pH 值及溶解性物质的影响[J]. 环境化学, 2015, **34**(3): 448-454.
- Wei X X, Chen J W, Wang R B, *et al.* Aquatic photochemical transformation of ofloxacin and norfloxacin: effects of pH and water constituents[J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(3): 448-454.
- [23] Ge L K, Chen J W, Wei X X, *et al.* Aquatic photochemistry of

- fluoroquinolone antibiotics: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(7): 2400-2405.
- [24] Liu H, Zhao H M, Quan X, *et al.* Formation of chlorinated intermediate from bisphenol A in surface saline water under simulated solar light irradiation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(20): 7712-7717.
- [25] 李艳霞, 段晓勇, 李先国, 等. 水体中壬基酚光降解机理研究[J]. *化学学报*, 2012, **70**(17): 1819-1826.
Li Y X, Duan X Y, Li X G, *et al.* Mechanism study on photodegradation of nonylphenol in water by intermediate products analysis[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, **70**(17): 1819-1826.
- [26] Grebel J E, Pignatello J J, Song W H, *et al.* Impact of halides on the photobleaching of dissolved organic matter[J]. *Marine Chemistry*, 2009, **115**(1-2): 134-144.
- [27] Glaeser S P, Grossart H P, Glaeser J. Singlet oxygen, a neglected but important environmental factor: short-term and long-term effects on bacterioplankton composition in a humic lake[J]. *Environmental Microbiology*, 2010, **12**(12): 3124-3136.
- [28] Page S E, Arnold W A, McNeill K. Assessing the contribution of free hydroxyl radical in organic matter-sensitized photohydroxylation reactions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(7): 2818-2825.
- [29] Wenk J, Von Gunten U, Canonica S. Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(4): 1334-1340.



CONTENTS

Influence of Mountain Valley Breeze and Sea Land Breeze in Winter on Distribution of Air Pollutants in Beijing-Tianjin-Hebei Region	LI Qing-chun, LI Ju, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (513)
A Method of Aerosol Particle Number Size Distribution Inversed by PM _{2.5} Mass Concentration in PRD	LI Fei, TAN Hao-bo, DENG Xue-jiao, <i>et al.</i> (525)
Light Absorption and Fluorescence Characteristics of Atmospheric Water-soluble Organic Compounds and Humic-like Substances During the Winter Season in Guangzhou	FAN Xing-jun, YU Xu-fang, CAO Tao, <i>et al.</i> (532)
Source Apportionment and Health Risk Quantification of Heavy Metals in PM _{2.5} in Yangzhou, China	DONG Shi-hao, XIE Yang, HUANGFU Yan-qi, <i>et al.</i> (540)
Pollution Characteristics and Source Analysis of <i>n</i> -alkanes and Saccharides in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (548)
Pollution Characteristics, Dry Deposition Fluxes, and Sources for Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Bosten Lake Watershed	SONG Shi-jie, HUANG Tao, ZHAO Liu-yuan, <i>et al.</i> (558)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in PM _{2.5} of a Concentrated Broiler Feeding Operation	LIU Fei, XU Xia, TU Bo-wen, <i>et al.</i> (567)
Effects of Water Vapor Source and Local Evaporation on the Stable Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Precipitation	HU Yong-bo, XIAO Wei, QIAN Yu-fei, <i>et al.</i> (573)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Formation in Atmospheric Deposition in Dianchi Lake and Their Contributions to Lake Loading	REN Jia-guo, JIA Hai-bin, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (582)
Temporal-spatial Distribution of Nitrogen and Phosphorus Nutrients in Lake Taihu Based on Geostatistical Analysis	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (590)
Effects of Cyanobacterial Blooms in Eutrophic Lakes on Water Quality of Connected Rivers	YU Mao-lei, HONG Guo-xi, XU Hai, <i>et al.</i> (603)
Contamination and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Sediments of Yilong Lake, Southwest China	LI Xiao-lin, LIU En-feng, YU Zhen-zhen, <i>et al.</i> (614)
Temporal and Spatial Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particulate Matter in Pearl River Estuary and Its Influencing Factors	DU Jia, WANG Yong-hong, HUANG Qing-hui, <i>et al.</i> (625)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Microorganism Pollutions in the Beiyun River	CHEN Lei, LI Lei-fang, ZHI Xiao-sha, <i>et al.</i> (633)
Speciation and Transformation of Phosphorus in Sediments During the Redox Cycle	HAO Wen-chao, WANG Cong-feng, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (640)
Effect of Magnetic Zirconium/Iron-Modified Bentonite Addition on Phosphorus Mobilization and Species Transformation in River Sediments	WANG Yan, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (649)
Influence of Calcium Ion Pre-treatment on Phosphate Adsorption onto Magnetic Zirconium/Iron-modified Bentonite	ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, ZHANG Hong-hua, <i>et al.</i> (658)
Effect of Nitrogen on Magnesium Modified Biochar Adsorption to Phosphorus	ZHI Meng-meng, WANG Peng-fei, HOU Ze-ying, <i>et al.</i> (669)
Removal Performance and Mechanism for Treating Phosphorus in Agricultural Wastewater by Three Adsorbents	WU Lu, LIU Feng, LONG Rui, <i>et al.</i> (677)
Photolysis Mechanism of <i>p</i> -Nitrophenol by Nitrocellulose Membrane in Aqueous Solution	DAI Zhi-feng, ZHAO Tong-qian, YIN Yong-guang, <i>et al.</i> (685)
Preparation of ZnTiO ₃ /TiO ₂ Photocatalyst and Its Mechanism on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants	ZHANG Wen-hai, JI Qing-hua, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (693)
Adsorption and Photocatalytic Removal of Chromium on High-index TiO ₂ Facet	ZHONG De-jian, ZHANG Jian-feng, LI Yao, <i>et al.</i> (701)
Reduction Cooperated Fenton Oxidation of Zero-valent Iron (ZVI) Immobilized in Alginate Microsphere for Degradation of Acid Red B	ZHANG Huan, LI Shuang-shuang, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (708)
Mechanism of Removing Iron and Manganese from Drinking Water Using Manganese Ore Sand and Quartz Sand as Filtering Material	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (717)
Preparation of Sulfonated Graphene Oxide Modified Composite Nanofiltration Membrane and Application in Salts Separation	ZHANG Yan-jun, ZHANG Shao-feng, ZHAO Chang-wei, <i>et al.</i> (724)
Purification Efficiency and Mechanism of Integrated Al Salt Flocculation-ultrafiltration Membrane Process	XUE Wen-jing, LI Wen-jiang, LIU Juan, <i>et al.</i> (730)
Threshold Flux and Membrane Fouling Analysis of the Hybrid Pre-ozonation and CNTs Membrane Modification Process	WANG Kai-lun, LIU Fang, GUAN Yu-qi, <i>et al.</i> (738)
Distribution and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in SBR/MBBR Process	LIU Shu-hui, TIAN Wei-jun, ZHOU Jian-ren, <i>et al.</i> (747)
Biological Nitrogen Removal Process in a Microbubble-aerated Biofilm Reactor Treating Low C/N Wastewater	LIU Chun, WANG Cong-cong, CHEN Xiao-xuan, <i>et al.</i> (754)
Treatment of Simulated Saline Wastewater from the Coal Chemical Industry Using Ecological Floating Beds Enhanced with Arbuscular Mycorrhiza	DOU Wen-qing, HE Hao, SONG Wen-ping, <i>et al.</i> (761)
Nitrification and Bioaugmentation of Biological Treatment System of Sewage Treatment Plant at High Temperature in Summer	SONG Tian-wei, SHENG Xiao-lin, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (768)
Characteristics of Ammonia Adsorption and Kinetics by Nitrifying Sludge Immobilized Pellets	YU De-shuang, LÜ Ting-ting, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (774)
Nitrite Accumulation Characteristics of Partial Denitrification in Different Sludge Sources Using Sodium Acetate as Carbon Source	BI Chun-xue, YU De-shuang, DU Shi-ming, <i>et al.</i> (783)
Operating Characteristics of a DPR-SNED System Treating Low C/N Municipal Wastewater and Nitrate-containing Sewage	DU Shi-ming, YU De-shuang, BI Chun-xue, <i>et al.</i> (791)
Simultaneous Nitrification and Denitrifying Phosphorus Removal in Continuous Flow Reactor with Intermittent Aeration	ZHAO Zhi-chao, HUANG Jian-ming, LI Jian, <i>et al.</i> (799)
Start-up and Stable Operation of ABR-MBR Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, JIANG Zhi-yun, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (808)
Effect of Influent C/N Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of SNEDPR Systems	DU Ye-qi, YU De-shuang, ZHEN Jian-yuan, <i>et al.</i> (816)
Carbon and Nitrogen Removal Characteristics of ABR Decarbonization-CANON Coupling Process	LI Tian, YIN Wen, WANG Xin-zhu, <i>et al.</i> (823)
Effect of Aeration Density on Start-up of CANON Process	LI Dong, GAO Xue-jian, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (829)
Adjusting Temperature and Settling Time to Achieve ANAMMOX Particles Rapid Start-up and Stable Operation	LI Hai-ling, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (837)
Effect of C/N and Sludge Concentration on the pH-Regulated Nitrification System	ZHANG Min, WEI Jia-min, HUANG Hui-min, <i>et al.</i> (845)
Growth Features of Water Supply Pipeline Biofilms Based on Active Microorganisms	WANG Yang, ZHU Bin, TONG Jun, <i>et al.</i> (853)
Elevational Distribution Characteristics of Soil Bacterial Community and Enzyme Activities in Mount Huangshan	YAO Lan, HU Li-huang, ZHANG Huan-chao, <i>et al.</i> (859)
Microbial Community Structure Shift during Bioremediation of Petroleum Contaminated Soil Using High Throughput Sequencing	QI Yan-yun, WU Man-li, ZHU Chang-cheng, <i>et al.</i> (869)
Effect of Nitrification on N ₂ O Emissions and Their Environmental Factors in Saline-alkali Wetlands	YANG Qu, GAO Wei-feng, LIU Feng-qin, <i>et al.</i> (876)
Effect of Long-term Dairy Manure Amendment on N ₂ O and NO Emissions from Summer Maize-Winter Wheat Cropping Systems	NIE Huang-hua, ZHANG Jia-sheng, HE Zhou-ming, <i>et al.</i> (885)
Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from a Vegetable Field	NI Xue, HAO Qing-ju, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> (893)
Differences and Relationship Between Rhizosphere Characteristics and Methane Emissions of Double-cropping Rice Variety	XIAO Zhi-xiang, FU Zhi-qiang, XU Hua-qin, <i>et al.</i> (904)
Effect of Long-Term Biochar Application on Soil Respiration in Flue-Cured Tobacco Planting Fields in Henan Province	LI Ya-sen, DING Song-shuang, YIN Quan-yu, <i>et al.</i> (915)
Spatial Variability in Soil Respiration Under Different Land Use Patterns in Maocun Village, Guilin	DING Meng-kai, HU Xiao-nong, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (924)
Spatiotemporal Variability and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in a Industrially Developed City	LI Feng, LIU Si-yuan, LI Yan, <i>et al.</i> (934)
Effects of Bentonite on Chemical Forms and Bioavailability of Heavy Metals in Different Types of Farmland Soils	LIN Hai, JIN Xiao-na, DONG Ying-bo, <i>et al.</i> (945)
Characteristics of Soil Organic Carbon and Mineralization with Different Stands in Jinyun Mountain	CHEN Shi-qi, LÜ Sheng, GAO Ming, <i>et al.</i> (953)
Contribution of Root Biomass to Soil Organic Carbon Under Complex Landforms Conditions	ZHANG Yan-jun, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (961)
Transformation and Distribution of Soil Organic Carbon and the Microbial Characteristics in Response to Different Exogenous Carbon Input Levels in Paddy Soil	WANG Ji-fei, TONG Yao-yao, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (970)
Analysis of Heavy Metal Pollution and Ecological Risk Assessment on Vegetation Leaves in Baoji City	ZHANG Jun-hui, LIN Qing, JIANG Shan, <i>et al.</i> (978)
Effect of Biochar on Available Heavy Metals During Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHOU Ji, YU Ya-wei, JIANG Yue, <i>et al.</i> (987)
Influence of Sludge Retention Time on the Performance and Stability of Mesophilic Anaerobic Co-digestion of Food Waste with Waste Activated Sludge	YUAN Hong-lin, MA Jing, XING Bao-shan, <i>et al.</i> (994)
Performance of Treating Straw and Animal Manure Mixture by an Integrated Process of Thermo-alkali-bi-enzyme Hydrolysis-anaerobic Digestion and Conditions of High Methane Yield	BIAN Ai-qin, YUAN Ye, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1003)