

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



2020

Vol.41 No.12
第41卷 第12期

目次(卷终)

我国地级及以上城市臭氧污染来源及控制区划分	闫慧, 张维, 侯墨, 李银松, 高平, 夏青, 孟晓艳, 范丽雅, 叶代启 (5215)
2015~2018年我国PM _{2.5} 健康损害价值的动态评估	李惠娟, 周德群, 魏永杰 (5225)
2011~2017年中国PM _{2.5} 多尺度时空分异特征分析	杨文涛, 谯鹏, 刘贤赵, 雷雨亮 (5236)
关中地区PM _{2.5} 时空演化及人口暴露风险	黄晓军, 祁明月, 李艳雨, 王森, 黄馨 (5245)
中原城市冬季两次重污染形成机制及来源	贾佳, 丛怡, 高清敏, 王玲玲, 杨静静, 张国辉 (5256)
西北工业城市冬季PM _{2.5} 污染特征及理化性质	杨燕萍, 陈强, 王莉娜, 杨丽丽 (5267)
基于PMF模型的PM _{2.5} 中金属元素污染及来源的区域特征分析	邓林俐, 张凯山, 殷子渊, 李欣悦, 武文琪, 向铎鹏 (5276)
重庆主城区降尘中重金属污染特征及评价	张夏, 刘斌, 肖柏林, 王佳, 万达 (5288)
鄂尔多斯市夏秋季气溶胶新粒子生成过程影响因素分析	孔祥晨, 王红磊, 张连霞, 呼群, 李瑞峰, 许彩琴 (5295)
杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性	景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 王倩, 彭亚荣, 李英杰, 王红丽 (5306)
成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王波, 李英杰, 王成辉, 刘政, 钱骏 (5316)
石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析	王帅, 崔建升, 冯亚平, 刘大喜, 陈静, 田亮, 冯超, 王梦璇, 王学臣, 王婷婷 (5325)
厦门市工业源VOCs排放清单及控制对策分析	吴冬阳, 庄马展, 吴艳聪, 金磊, 吴义诚, 高攀峰, 刘建福, 金月正, 潘亚雷, 傅海燕 (5336)
建筑胶黏剂使用VOCs排放系数与排放清单	梁小明, 孙西勃, 苏燕花, 黄礼海, 陈锋, 任璐, 卢清, 赖君怡, 陈朋龙, 陈来国 (5345)
我国西北工业区城市大气多氯联苯来源及健康风险	毛潇萱, 李子璇, 宋世杰, 章晓冬, 高宏, 李春新, 黄韬, 马建民 (5352)
基于广州塔观测的城市近地面甲醛垂直分布特征	黄山, 裴成磊, 张莹, 宋奇聪, 齐吉朋, 赵一鸣, 王鸣, 邵敏 (5362)
新水沙条件下长江中下游干流水体总磷时空变化分析	卓海华, 姜保峰, 吴云丽, 王瑞琳, 陈杰, 兰静 (5371)
三峡库区汉丰湖水体氮磷及化学计量比季节变化特征	钱田, 黄祺, 何丙辉, 李天阳, 刘淑婧, 付适, 曾荣昌, 向可翠 (5381)
衡水湖沉积物营养盐形态分布特征及污染评价	张嘉雯, 魏健, 刘利, 王俭, 朱元荣, 段亮 (5389)
宜兴市横山水库底泥内源污染及释放特征	崔会芳, 陈淑云, 杨春晖, 唐婉莹, 殷鹏, 尹洪斌 (5400)
梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评价及来源解析	江涛, 林伟稳, 曹英杰, 黎坤, 翟映雪, 李睿, 陈建耀 (5410)
汉江流域金水河与淇河潜在硝化速率及硝化功能基因的影响因子	赵彬洁, 王旭, 张健, 谭香, 何睿, 周全, 史航, 张全发 (5419)
山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险	王世亮, 曹雪稚 (5428)
太湖重点区域多介质水体中有机磷酸酯的分布特征及来源解析	吕佳佩, 张振飞, 刘杨, 张恒, 王春英, 罗莹, 郭昌胜, 徐建 (5438)
岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价	叶凯, 孙玉川, 贾亚男, 朱琳跃, 徐昕 (5448)
澜沧江硅藻的地理分布模式与关键驱动因素	孙胜浩, 陈娟, 王沛芳, 王超, 王洵, 苗令占, 刘胜, 袁秋生 (5458)
白洋淀优势鱼类中喹诺酮类抗生素的生物累积特征及其与环境因子相关性	申立娜, 付雨, 张璐璐, 秦珊, 剧泽佳, 姚波, 崔建升 (5470)
生物炭粒径对负载MgO生物炭吸附水体中磷的影响	王鹏飞, 甄蒙蒙, 储昭升, 崔冠楠 (5480)
Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ 异质结光催化降解四环素-铜复合物	黄文鑫, 魏虎, 蒋彩云, 王玉萍 (5488)
超滤膜负载UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66强化PPCPs去除和膜污染控制	尹越, 吴道文, 孙梦瑶, 吕路, 张炜铭 (5500)
低温季节水平潜流和垂直潜流人工湿地尾水深度处理中试	廖雪珂, 严晗璐, 王智源, 陈诚, 何东, 吴月龙, 陈求稳 (5509)
盐度渐增对水解微生物群落结构与功能的影响	高京, 张少华, 王锐, 金鹏康 (5518)
限NH ₄ ⁺ 和限NO ₂ ⁻ 厌氧氨氧化系统的运行特性及微生物种群特征	宋家俊, 朱明奕, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (5527)
厌氧氨氧化菌富集培养过程微生物群落结构及多样性	闫冰, 夏嵩, 桂双林, 付嘉琦, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (5535)
二价铁活化过氧化钙提高剩余活性污泥的脱水性能	毕薇薇, 阮书瑜, 陈昊傲啸, 梁方艺, 陈智文, 谢松儒, 唐晶, 邓靖 (5544)
中国北方某城市绿地土壤重金属空间分布特征、污染评价及来源解析	赵靓, 梁云平, 陈倩, 徐谦, 荆红卫 (5552)
我国南方水稻产地镉环境质量类别划分技术	窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 董明明 (5562)
晒在土壤-农作物系统中的分布特征及富硒土壤阈值	王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周皎, 何忠庠, 梁绍标, 董金秀, 苏黎明 (5571)
广东鼻咽癌高发区土壤-作物系统重金属迁移特征及健康风险评价	叶脉, 张景茹, 张路路, 李朝晖, 李兴远, 周永章 (5579)
胺鲜酯与螯合剂GLDA联合强化柳枝稷吸收积累镉效果	王正, 孙兆军, SAMEH Mohamed, 王珍, 何俊, 韩磊 (5589)
毛竹遗态Fe/C复合材料对As(V)污染土壤的钝化修复性能	赵宁宁, 何豪, 冯国杰, 朱宗强, 方雅莉, 李超, 朱义年, 张立浩 (5600)
大麦虫幼虫肠道菌群对聚苯乙烯泡沫塑料降解	杨莉, 刘颖, 高婕, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮 (5609)
1株耐油甲醛降解菌的分离鉴定及降解特性	韩茜, 王蓉蓉, 史纯珍 (5617)
铜尾矿白羊草叶际和根际细菌群落特征	贾彤, 姚玉珊, 王瑞宏 (5628)
生物炭施用对再生水灌溉空心菜根际微生物群落结构及多样性的影响	崔丙健, 崔二革, 胡超, 樊向阳, 高峰 (5636)
废弃物基水热炭改良对水稻产量及氮素吸收的影响	侯朋福, 薛利红, 冯彦房, 余嫻, 杨林章 (5648)
基于GIS和PMF模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析	夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 白一茹, 王幼奇, 杨帆, 李鸣骥 (5656)
氮肥和秸秆还田方式对麦玉轮作土壤N ₂ O排放的影响	许宏伟, 李娜, 冯永忠, 任广鑫, 谢呈辉, 吕宏菲, 马星霞, 郝嘉琪 (5668)
《环境科学》第41卷(2020年)总目录	(5677)
《环境科学》征订启事(5344) 《环境科学》征稿简则(5361) 信息(5287, 5499, 5508)	

超滤膜负载 UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 强化 PPCPs 去除和膜污染控制

尹越¹, 吴道文¹, 孙梦瑶¹, 吕路^{1,2,3,4}, 张炜铭^{1,2,3,4*}

(1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023; 2. 南京大学环境纳米技术研究中心, 南京 210023; 3. 国家环境保护有机化工废水处理与资源化工程技术中心, 南京 210046; 4. 南京大学常高新国际环保产业技术研究院, 常州 213125)

摘要: 本研究通过聚偏氟乙烯(PVDF)膜内负载具有协同吸附和催化作用的金属有机骨架(MOFs), 吸附去除水中药品及个人护理品(PPCPs), 并且达到膜滤过程中多功能材料吸附能力再生和膜污染控制的双重目的。在膜吸附方面, 共混基质膜(MMMs)内 MOFs 材料 UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 能够有效吸附以水杨酸(SA)和邻-苯二甲酸二甲酯(DMP)为模板化合物的两种常见 PPCPs。在膜催化再生方面, UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 中的 Fe₃O₄ 能够催化 H₂O₂ 生成强氧化性的羟基自由基(HO·), 实现对 MOFs/PVDF 膜吸附能力再生和膜内污染控制的耦合。结果表明, pH = 7 ± 0.1 条件下, 10% MOFs/PVDF 膜对 0.1 mmol·L⁻¹ SA 和 DMP 吸附去除率最高, 它们的去除率可分别达到 64.2% 和 46.1%。除此之外, 膜内 UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 催化 5 mmol·L⁻¹ H₂O₂, 能够使膜通量和膜吸附性能恢复率分别达到 91.8% 和 94.2%。实验设计的这种负载多功能 MOFs 共混基质膜的特点是它对膜吸附能力再生和膜污染控制过程的耦合。这为生化尾水深度净化过程中 PPCPs 去除和膜抗污染性能改善提供了新的思路。

关键词: 金属有机骨架(MOFs); 药品及个人护理品(PPCPs); 吸附; 催化; 膜污染控制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)12-5500-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202006025

Enhancing PPCPs Removal and Membrane Fouling Control of Ultrafiltration Membrane by UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66

YIN Yue¹, WU Dao-wen¹, SUN Meng-yao¹, LÜ Lu^{1,2,3,4}, ZHANG Wei-ming^{1,2,3,4*}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. Research Center for Environmental Nanotechnology (ReCENT), Nanjing University, Nanjing 210023, China; 3. State Environmental Protection Engineering Center for Organic Chemical Wastewater Treatment and Resource Reuse, Nanjing 210046, China; 4. Nanjing University-International Research Institute of Environmental Industries, Changzhou 213125, China)

Abstract: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) adsorption and membrane fouling control were realized by a polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane loaded with multifunctional metal-organic frameworks (MOFs) in this study. During adsorption, the multifunctional MOFs UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 in the mixed-matrix membrane (MMMs) could adsorb two typical PPCPs, salicylic acid (SA), and dimethyl phthalate (DMP), efficiently. In the membrane catalytic regeneration process, Fe₃O₄ in UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 could catalyze H₂O₂ to generate hydroxyl radicals (HO·), coupling MOFs/PVDF adsorption capacity regeneration and membrane cleaning. The results show that 10% MOFs/PVDF exhibits the highest adsorption efficiency for 0.1 mmol·L⁻¹ SA and DMP under neutral conditions, and the removal rate reached 64.2% and 46.1%, respectively. Additionally, the pure water flux and membrane adsorption capacity of 10% MOFs/PVDF were able to recover about 91.8% and 94.2%, respectively, using 5 mmol·L⁻¹ H₂O₂. In this research, the main characteristic of MOFs/PVDF is coupling of the membrane adsorption capacity regeneration and membrane fouling control process. This provides new ideas for the removal of PPCPs and the improvement of membrane anti-fouling performance during the deep purification of secondary effluent.

Key words: metal-organic frameworks (MOFs); pharmaceuticals and personal care products (PPCPs); adsorption; catalysis; membrane fouling control

超滤技术具有低能耗、高水通量以及高效分离等特点,因而被广泛应用于生化尾水的分离净化过程^[1,2]。超滤膜的有效分离范围为 1 ~ 50 nm,对于二级出水中 PPCPs 等高毒性小分子有机物的处理效果并不理想,常与絮凝、吸附等处理技术联用,达到改善出水水质等目的^[3]。但是,在实际运行过程中,这类联用技术工艺复杂,并且产生的颗粒及絮体还会引起膜污染现象^[4]。因此,通过多功能材料改性

超滤膜,在截留低毒性大分子有机物的同时,对高环境危害性小分子有机物的原位吸附分离,是实现生化尾水提标排放的有效途径之一^[5]。

收稿日期: 2020-06-02; 修订日期: 2020-06-18

基金项目: 国家重点研发计划-政府间国际科技创新合作重点专项(2017YFE0107200)

作者简介: 尹越(1992~),男,博士研究生,主要研究方向为水污染控制理论与技术, E-mail: 924115695@qq.com

* 通信作者, E-mail: wnzhang@nju.edu.cn

纳米吸附剂掺杂的共混基质膜兼具膜滤和吸附分离等功能,能够在截留颗粒污染物的同时实现对溶解性污染物的吸附^[6]. 常见的 TiO₂ 和氧化石墨烯等无机纳米颗粒使得共混基质膜能够有效去除水体中染料和重金属等溶解性污染物^[7, 8]. 然而,这类材料的可设计性差导致其吸附容量和选择性受到限制,并且无机纳米颗粒与高聚物之间较低的兼容性也阻碍膜吸附技术地进一步发展^[9]. 金属有机骨架 (metal-organic frameworks, MOFs) 是金属节点与多齿有机配体通过自组装形成的具有周期性网络结构的超分子材料,相比于传统无机颗粒具有更好的膜兼容性^[10]. 同时,MOFs 丰富的孔道结构和官能团以及良好的可设计性使它能够有效提升对溶解性污染物的选择吸附过程,进而改善共混膜的吸附性能. Tan 等^[11]将 MIL-68 (Al) 与 PVDF 共混得到 MIL-68 (Al)/PVDF,用于对溶液中硝基苯的吸附去除,该膜对硝基苯的去除效果是原始未改性 PVDF 去除效果的 49.9 倍. 瞿韬光^[12]制备的 Ln-MOF/PVDF 膜可快速识别水中的硝基苯,并对其具有良好的选择性吸附效果. Yao 等^[13]通过 UiO-66-NH₂ 与聚氨酯材料制备共混基质膜,用于吸附分离水中的孔雀绿和亚甲基蓝等亲水性染料,其实验结果表明,该共混基质膜对这两种染料的吸附去除效率可达 91% 和 97%. 尽管如此,在长期运行过程中吸附能力再生和膜内污染控制仍然制约了膜吸附技术在生化尾水提标排放过程中的应用.

高级氧化法是实现膜吸附性能再生和膜内不可逆污染的重要途径之一. Ngang 等^[14]制备的 TiO₂-PVDF 吸附去除亚甲基蓝过程中发现,通过 TiO₂/UV 产生氧空穴能够有效改善十二烷基硫酸钠对膜表面的污染,纯水通量可恢复 99%. Song 等^[15]通过原位 O₃ 氧化的方式控制褐藻污染的超滤过程,结果表明体系内的活性氧物质能够将相对分子量大于 150 × 10³ 的大分子污染物降低至 6 × 10³ ~ 80 × 10³,有效改善了膜内污染过程. 但是,如何实现膜吸附和膜污染控制过程的耦合,进而提升超滤技术对水体 PPCPs 深度去除的研究还相对较少.

本研究将前期工作设计的一种具有吸附和催化能力的多功能 UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 材料应用于共混基质膜的制备. 选取在中性条件下带负电荷的水杨酸 (SA) 和不带电荷的邻-苯二甲酸二甲酯 (DMP) 这两种常见 PPCPs 作为模板化合物,用来评价共混基质膜对水体 PPCPs 的吸附性能. 进一步地,通过牛血清蛋白 (BSA) 作为膜污染物来探究膜吸附再生过程和膜污染控制过程技术在环境治理方面的应用.

1 材料与方法

1.1 实验材料

主要试剂:氯化铁、氯化锆、对-苯二甲酸、苯甲酸、柠檬酸钠、乙酸、氢氟酸 (HF)、碳酸氢铵、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、聚乙二醇、二甲基亚砜 (DMSO)、双氧水、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇和乙腈均为分析纯,购自中国国药化学药剂有限公司. 聚偏二氟乙烯购自上海麦克林生化科技有限公司.

仪器设备:环境扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 250, 德国); 原子力显微镜 (AFM, MultiMode 8, 德国); X 射线衍射仪 (XRD, X'TRA, 瑞士); 膜流动电位仪 (SurPASS 3, 奥地利); 光学接触角测量仪 (DSA100, 德国); 高效液相色谱仪 (HPLC-UV, Waters 152, 美国); 电感耦合原子发射光谱仪 (ICP-AES, iCAP7400, 美国); 电子自旋共振波谱 (EPR, EMX-10/12, 德国); 微孔比表面积测定仪 (BET, NOVA3000, 美国); Millipore 超滤杯 (UFSC05001, 德国).

1.2 MOFs/PVDF 共混膜制备

多功能 UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 的合成方式参考文献^[16]. 将质量分数为 15% 的 PVDF 溶于 DMF, 70℃ 油浴搅拌 2 h. 将不同含量的 MOFs (占 PVDF 的质量分数为 0%、5%、10% 和 30%) 添加到上述溶液中,磁力搅拌 8 h 得到均一悬浊液,静置 24 h 排除气泡. 所得铸膜液均匀涂抹于玻璃板上,空气中静置 30 s,以水为凝固相通过溶剂致相转化法得到 MOFs/PVDF 共混基质膜.

1.3 MOFs/PVDF 性能评价

1.3.1 MOFs/PVDF 膜通量测试

构建死端流过滤系统对 MOFs/PVDF 共混基质膜进行纯水通量测定. 测试前将待测膜在 0.15 MPa 下预压 30 min,然后维持 0.1 MPa 下恒压过滤 500 mL 去离子水,记录出水水量和时间. 纯水通量 J_w [L·(m²·h)⁻¹] 公式表示为:

$$J_w = V/A\Delta t \quad (1)$$

式中, V 为过膜出水体积 (L); A 为有效膜面积 (1.54 × 10⁻⁴ m²); Δt 为过滤时间 (h).

1.3.2 MOFs/PVDF 膜吸附 SA 和 DMP 实验

在 pH = 7 ± 0.1, 0.053 MPa 条件下分别对 0.1 mmol·L⁻¹ SA 和 0.1 mmol·L⁻¹ DMP 进行过膜吸附,评价 MOFs/PVDF 膜对 SA 和 DMP 的吸附能力. 测量条件:Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 (4.6 mm × 150 mm, 5 μm) 色谱柱;流动相 A:质量分数为 0.1% 的甲酸溶液,流动相 B:乙腈, A:B = 60%:

40%; 流量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温 25°C ; 进样量 $10 \mu\text{L}$; 检测波长 228 nm .

1.3.3 膜污染控制实验

配置含有 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 牛血清蛋白 (BSA, $M_r = 67\,000$) 的磷酸盐缓冲液 ($\text{pH} = 7 \pm 0.1$). 通过不同浓度 BSA 污染膜组件, 评价死端流过滤系统中膜表面和膜内的抗污染性能.

膜表面污染实验: 将待测膜浸泡于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BSA 溶液中, 磁力搅拌 6 h , 然后用去离子水清洗膜表面滤饼层.

膜内污染实验: 将表面污染后的膜用 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BSA 溶液在 0.1 MPa 压力下过滤 10 min , 然后用去离子水清洗膜表面. 重复 3 次该过程, 分别记作第一次、第二次和第三次的膜内污染.

维持 0.053 MPa 下恒压过滤, 用不同浓度的双氧水 (0 、 5 和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在 $\text{pH} = 5 \pm 0.1$ 条件下反冲 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BSA 污染后的 MOFs/PVDF 膜. 通过纯水通量的恢复率来评价复合膜清污过程^[17]. 纯水通量恢复率表示为:

$$R = J/J_0 \quad (2)$$

式中, R 为通量恢复率 (%); J_0 为污染前的纯水通量 [$\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$]; J 为污染后的纯水通量

表 1 不同 UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 负载量 MOFs/PVDF 膜有效孔径

Table 1 Effective pore size of MOFs/PVDF membranes with different UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 loading

材料	UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66	PVDF	1% MOFs/PVDF	5% MOFs/PVDF	10% MOFs/PVDF	30% MOFs/PVDF
有效孔径/nm	3.05	2.41	2.57	2.63	2.81	3.96

进一步地通过 XRD 对 MOFs/PVDF 的晶形结构进行分析, 结果如图 2 所示. 原始 PVDF 膜中 18.7° 和 20.4° 的特征衍射峰分别对应了 α 和 β 晶型的 PVDF^[19]. MOFs/PVDF 膜中 7.3° 和 8.5° 特征峰对应了 UiO-66 的 (111) 和 (200) 晶面^[20]. 随着多功能 MOFs 负载量的增大, 共混膜内 MOFs 特征峰的强度逐渐增大, 但是 MOFs 的负载并未改变基膜 PVDF 的晶型. 这表明实验成功制备出 MOFs/PVDF 膜, 并且各组分的晶形结构并没有发生明显变化.

2.2 膜通量和截留率变化

多功能 MOFs 负载量的变化对膜亲水性和通量都有着显著的影响 (图 3). 亲水性 MOFs 颗粒的掺杂有效改善了共混膜的亲水性, 纯水与膜表面的接触角从原始 PVDF 膜的 72.8° 下降至 30% MOFs/PVDF 膜的 58.8° . 膜通量则从对应的 $52.0 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 提升至 $253.4 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. 然而 10% MOFs/PVDF 膜的接触角同样降低至 60.3° , 对应的通量为 $116.4 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 远低于 30% MOFs/PVDF 膜的通量. 结合 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BSA 截留实验可以

[$\text{L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$].

氧化降解 BSA 产物的相对分子量通过尺寸排阻色谱进行测量, 测量条件: Protein PakTM125 凝胶色谱 ($7.8 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$, $10 \mu\text{m}$); 流动相为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸氢铵溶液; 流量 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温 25°C ; 进样量 $50 \mu\text{L}$; 检测波长 254 nm .

2 结果与讨论

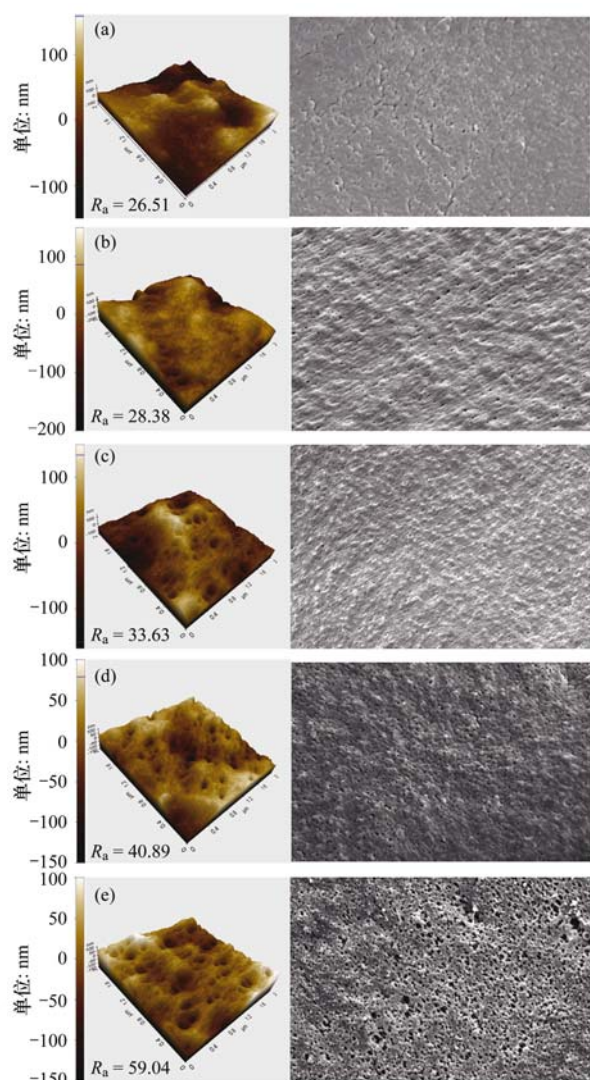
2.1 材料形貌及物相分析

从图 1 中 SEM 图谱可以看出, MOFs 颗粒的负载会改变膜表面形貌结构. 随着多功能 MOFs 负载量的增加, 膜表面缺陷型大孔逐渐增多. 通过 BET 数据得知 (表 1), 当多功能 MOFs 负载量从 0 增加至 30% , 膜内有效孔径从 2.41 nm 增加至 3.96 nm . 这主要是由于 MOFs 颗粒负载量增大导致 PVDF 在相分离过程中有机高分子聚合缺陷引起的^[18]. 结合 AFM 对 MOFs/PVDF 膜表面粗糙程度进行分析, 当 MOFs 负载量为 30% 时, 在 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 扫描范围内膜面平均粗糙度 (R_a) 达到 59.04 , 是原始的 PVDF 膜 R_a 值的 2.2 倍. 这有利于共混基质膜在分离水体颗粒物的同时更充分地与 PPCPs 接触, 改善膜吸附的效果.

看出, 当单位面积过膜流量达到 117.3 L 时, 30% MOFs/PVDF 对 BSA 的截留率仅维持在 74.2% , 而原始 PVDF 以及其余 MOFs 负载量的共混膜对 BSA 的截留率维持在 $91.9\% \sim 98.8\%$. 这说明过多的 MOFs 负载导致膜内大孔缺陷的形成, 造成水通量的急剧上升, 截留效果的下降^[21]. 同时, 这也与 SEM 表征结果相吻合.

2.3 膜吸附性能评价

SA 和 DMP 与配体对-苯二甲酸之间的 $\pi-\pi$ 共轭作用使得 UiO-66 本身对这两种污染物具有很高的吸附容量^[16]. 除此之外, 通过晶种法在 Fe_3O_4 @UiO-66 表面生长一层超薄的 UiO-66 层制备得到的 UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 既能够避免内部 Fe_3O_4 催化剂的流失, 又可以形成带有缺陷的褶皱, 提供更多的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 基团参与污染物的吸附过程^[22]. 这些亲水性多功能 MOFs 颗粒的负载使得膜表面粗糙程度增大, 在提高过膜水通量的同时还能够改善溶解性有机物与多功能 MOFs 的可接触性. 由图 4 中可以看出, 在 $\text{pH} = 7 \pm 0.1$ 条件下这种多



(a) 原始 PVDF、(b) 1% MOFs/PVDF、(c) 5% MOFs/PVDF、
(d) 10% MOFs/PVDF 和 (e) 30% MOFs/PVDF

图 1 膜表面的 AFM 和 SEM 图

Fig. 1 AFM and SEM images of the membrane surface

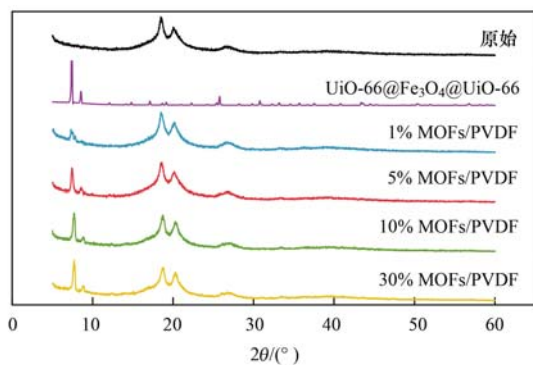


图 2 原始 PVDF、UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 和
不同负载量 MOFs/PVDF 膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of pristine PVDF, UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66,
and MOFs/PVDF with different loadings

功能 MOFs 对 SA 和 DMP 的吸附量分别为 226.7 mg·g⁻¹ 和 187.7 mg·g⁻¹, 动力学速率常数达到 $2.2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ 和 $1.3 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$.

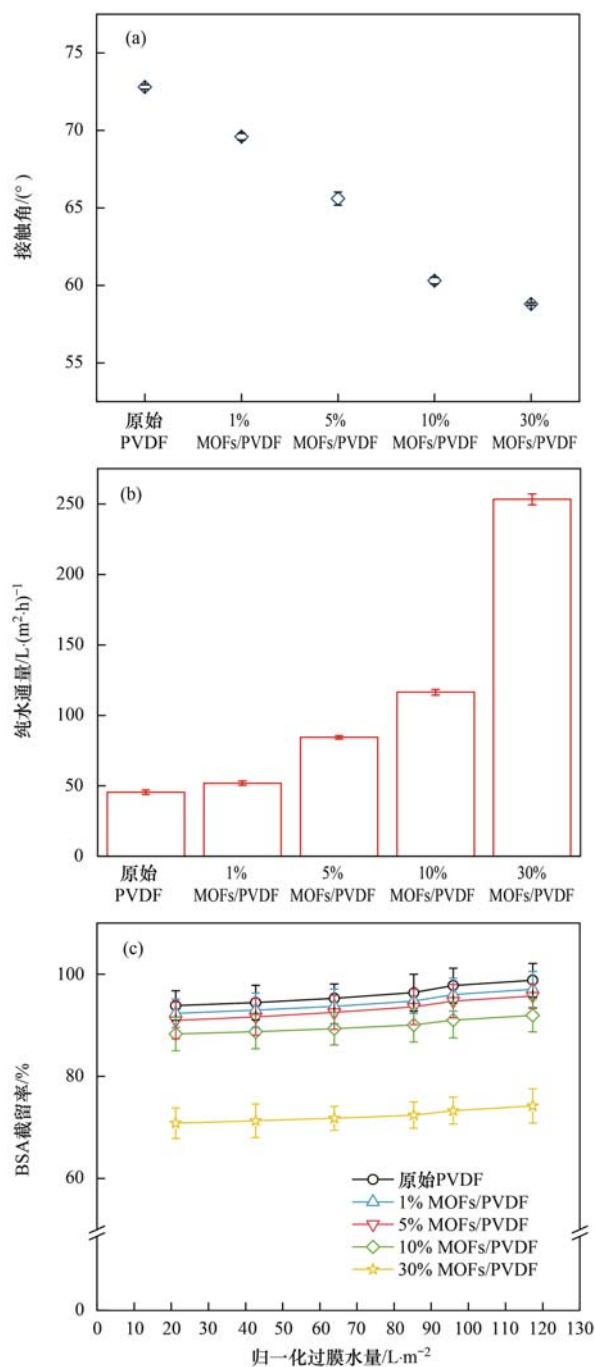


图 3 MOFs 负载量与共混基质膜接触角、纯水通量和
BSA 截留率的关系

Fig. 3 Relationship between the MOFs loading and contact
angle, pure water flux, and BSA removal rate
of the mixed-matrix membrane

这表明 UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 对 SA 和 DMP 具有较高的吸附容量和较快的吸附速率。

将合成的多功能 MOFs 与 PVDF 共混, 进一步探究膜滤过程中的 SA 和 DMP 的吸附效果 (图 5)。当进料液中 SA 和 DMP 浓度为 0.1 mmol·L⁻¹, 过膜通量维持在大约 70 L·(m²·h)⁻¹ 时, PVDF 对这两种 PPCPs 的去除率不到 2%, 而 10% MOFs/PVDF 膜对 SA 和 DMP 的吸附效果最好, 前期去除效率分别

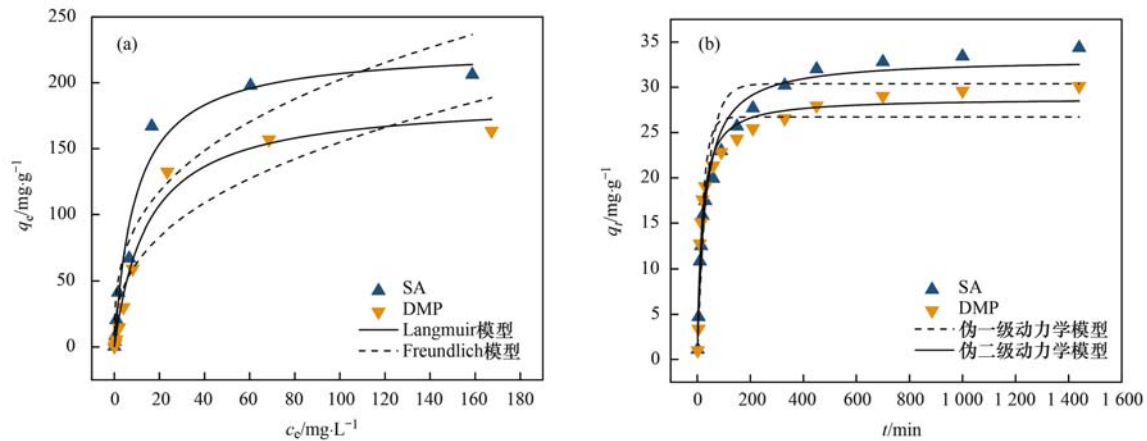
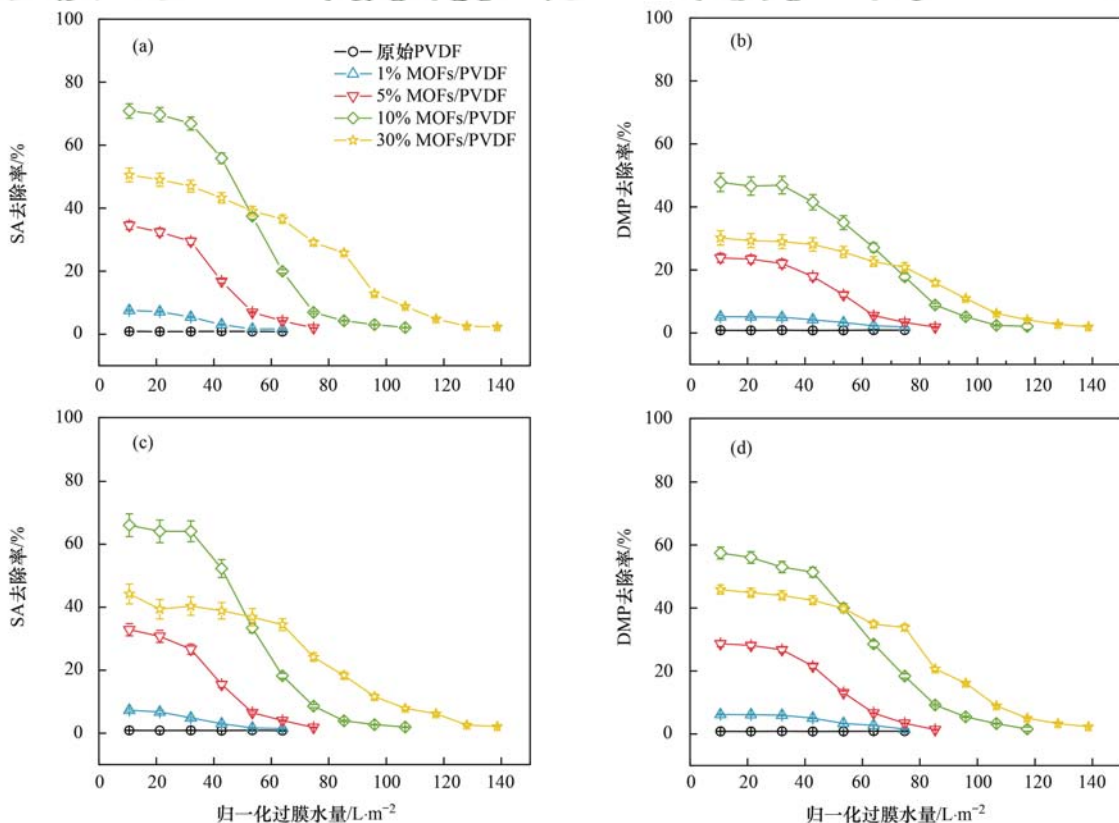


图4 UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66吸附SA和DMP的热力学和动力学模型

Fig. 4 Thermodynamic and kinetic models for SA and DMP adsorption on UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66

达到66.0%和47.9%。在持续0.1 mmol·L⁻¹高浓度进料情况下,过膜流量达到117.3 L后10% MOFs/PVDF膜失去吸附能力。此时,单位质量MOFs对SA和DMP的吸附容量分别达到颗粒态最大吸附量的73.0%和71.0%。溶液在厚度约176 μm的10% MOFs/PVDF膜内停留时间达到11.1 s,这使得PPCPs能够有充分的时间与多功能MOFs接触。同时发生在共混膜周围的浓差极化现象也促进了PPCPs的吸附过程^[23]。对于高负载量的30% MOFs/

PVDF膜内污染物停留时间大约为4.8 s,并且大量的PPCPs从缺陷孔隙流失,导致它对SA和DMP的吸附量远低于10% MOFs/PVDF膜。当体系内添加5 mg·L⁻¹ BSA时,SA和DMP的去除率都略有提升,它们的初始去除率分别达到70.9%和57.4%。这主要是运行过程中BSA堵塞膜孔引起膜通量的下降,使得污染物在膜内的停留时间增长。除此之外,膜孔内BSA的氨基酸残基能够作为吸附SA和DMP的位点,促进SA和DMP的吸附总量的提升^[24]。



(a)和(b)不投加BSA,(c)和(d)投加BSA

图5 MOFs/PVDF膜的SA和DMP去除率

Fig. 5 Removal rate of SA and DMP by MOFs/PVDF membranes

2.4 膜污染及其催化再生评估

2.4.1 多功能 MOFs 对共混膜催化再生的影响

多功能 MOFs 的掺杂除了使 MOFs/PVDF 膜具备膜吸附功能, 还赋予了它催化 H₂O₂ 的能力. UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 中 Fe₃O₄ 能够在一定条件下催化类芬顿反应. 实验首先探究了 UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 催化类芬顿反应时产生的主要活性物种. UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 投加量为 1 g·L⁻¹, H₂O₂ 浓度为 10 mmol·L⁻¹, pH = 4 ± 0.1 条件下使用 100 mmol·L⁻¹ 的 DMPO 作为羟基自由基 (HO·) 的捕获剂. 反应过程中检测到了峰强度为 1:2:2:1 的 DMPO-HO· 信号峰 (图 6) [25]. 然而, 相同条件下 UiO-66 体系内没有检测到 DMPO-HO· 信号峰, 这说明 UiO-66 本身不能催化 H₂O₂ 产生 HO·.

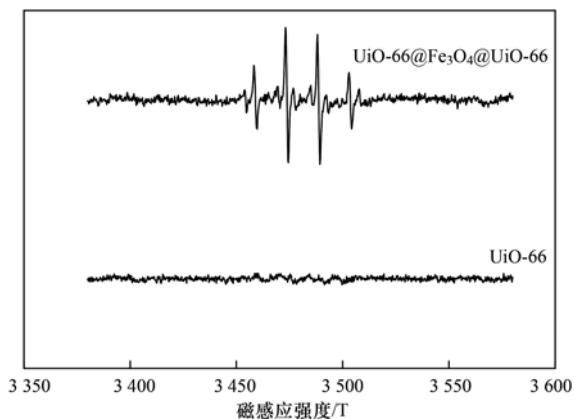


图 6 HO· 生成的 EPR 谱图

Fig. 6 EPR spectra for HO· generation

本实验选取 10% MOFs/PVDF 膜研究 H₂O₂ 对其吸附能力再生和膜内污染控制过程. 通过体积分数 2% 的 HF 和 DMSO 混合液消解多功能 MOFs 测得 UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 中 Fe₃O₄ 的含量约为 35.2%. 分别使用 3、5、10 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 和 80% 乙醇在 pH = 4 ± 0.1 条件下对 10% MOF/PVDF 膜吸附能力和通量进行再生, 结果如图 7(a) 和 7(b) 所示. 3 mmol·L⁻¹ 和 5 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 与 80% 乙醇能够有效再生膜吸附性能, 膜吸附性能恢复率均在 93% 以上. 而 10 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 的再生效率仅为 71.6%, 这主要是因为高浓度的 H₂O₂ 使得催化剂中 Fe²⁺ 被氧化, 同时猝灭了类芬顿反应过程中产生的 HO· [26]. 在对 5 mg·L⁻¹ BSA 污染后的膜通量再生过程中发现, 5 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 的通量恢复率最高达到 91.8%, 而 80% 乙醇的仅为 5.6%. 进一步地, 通过尺寸排阻色谱分析了 BSA 氧化后的相对分子量变化. 从图 7(c) 中可以看出, 5 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 氧化膜孔内 BSA 的出水降解产物中相对分子量范围在 0 ~ 21 000 和 32 000 ~ 63 000 的产物含量明显高于

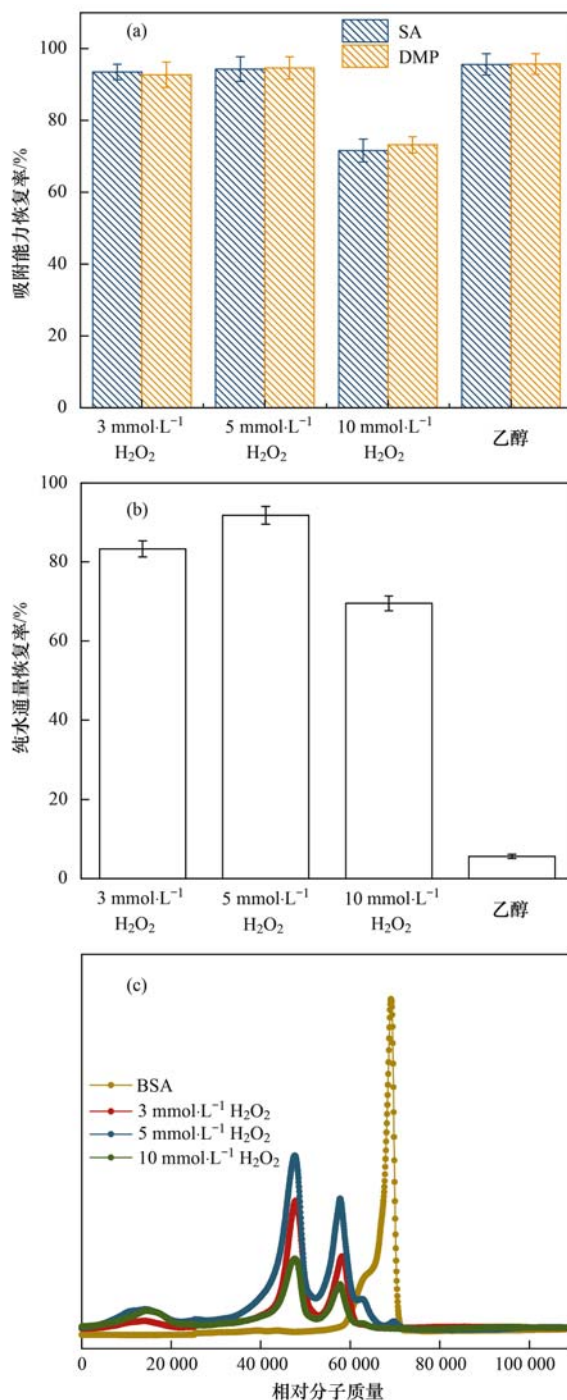


图 7 不同 H₂O₂ 浓度与 10% MOFs/PVDF 吸附能力再生, 通量恢复和膜内 BSA 氧化的关系

Fig. 7 Relationship between H₂O₂ concentrations and 10% MOFs/PVDF adsorption capacity regeneration, pure water flux recovery, and BSA oxidation in the membrane

其它 H₂O₂ 浓度的氧化产物. 3 mmol·L⁻¹ 的 H₂O₂ 虽然能够保证吸附能力的再生, 但是对膜内 BSA 等污染物的降解效率有限, 这主要是因为缺少足够的 HO· 用于膜内 BSA 的氧化 [27]. 结果表明, 实验设计的这类 MOFs/PVDF 膜除了能够吸附去除水体的 PPCPs 以外还能够耦合吸附能力再生和膜内污染控制过程.

2.4.2 MOFs 掺杂与膜抗污性能的关系

除了催化 H_2O_2 氧化膜内大分子有机物,多功能 MOFs 的掺杂还能够有效改善共混膜的抗污性能.由图 8 所示的膜表面和膜内污染结果可以看出,膜表面污染后的原始 PVDF 膜通量恢复率仅为 57.1%,而 10% MOFs/PVDF 膜的通量恢复率可达 85.1%.通过对膜表面 Zeta 电位分析得出,随着 MOFs 负载量的增加, $\text{pH} = 7 \pm 0.3$ 时膜表面 Zeta 电位从原始 PVDF 的 -35.1 mV 降低至 30% MOFs/PVDF 膜的 -46.5 mV ,膜表面所带负电荷的量增加能够通过静电排斥的作用阻碍带有负电荷 BSA 等

大分子的沉积,从而改善膜表面污染过程.但是 30% MOFs/PVDF 膜孔的缺陷使得 BSA 在膜表面缺陷型大孔的沉积量高于 10% MOFs/PVDF 膜,导致了膜表面污染抗污性能的降低.对于 3 次膜内污染过程,随着 MOFs 负载量依次增加,MOFs/PVDF 膜对 BSA 的静电排斥作用增强,进而使得前 3 次 10% MOFs/PVDF 膜内污染后的通量恢复率相比于原始 PVDF 依次提升了 19.5%、23.0% 和 25.3%.由此可以看出,多功能 MOFs 的掺杂除了能够提升共混膜的吸附性能以外,还能够有效改善膜滤过程中的膜抗污性能.

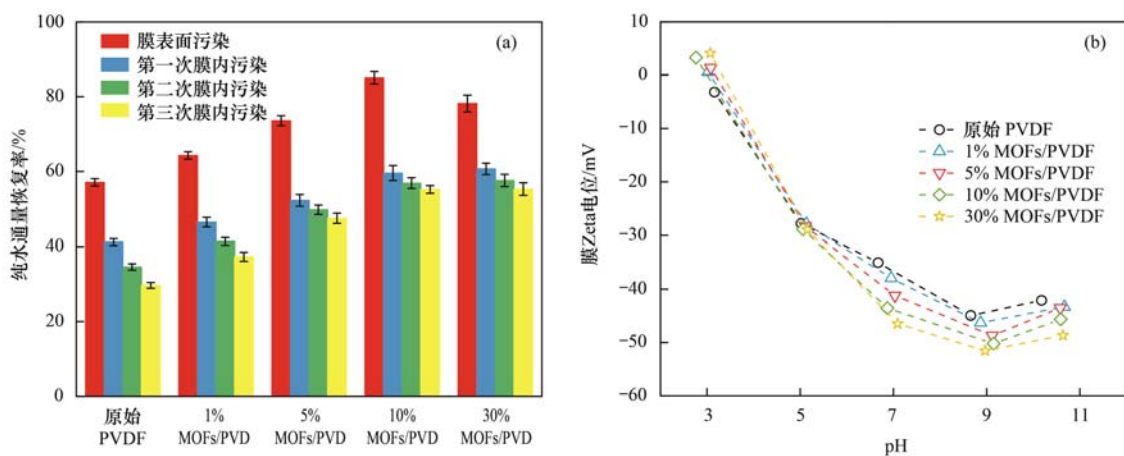


图 8 MOFs 负载量与膜污染和膜流动电位的关系

Fig. 8 Relationship between MOFs loading with membrane fouling and membrane Zeta potential

2.5 MOFs/PVDF 膜回用性研究

本实验选用 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ SA、 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMP 和 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ BSA 的混合溶液评价 10% MOFs/PVDF 膜 5 次回用后的吸附再生效果,结果如图 9 所示.当 H_2O_2 浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,反冲液 $\text{pH} = 4 \pm 0.1$ 时,10% MOFs/PVDF 膜在处理水量达

到 $96.3 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ 后对 SA 和 DMP 的去除率分别维持在 67%~75% 和 62%~67%. 纯水通量恢复率在处理水量达到 $524.4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$ 后能够维持在 72.6%. 这说明 10% MOFs/PVDF 膜对于较低浓度的 PPCPs 的去除有更好的效果,并且能够实现共混膜材料的多次回用.

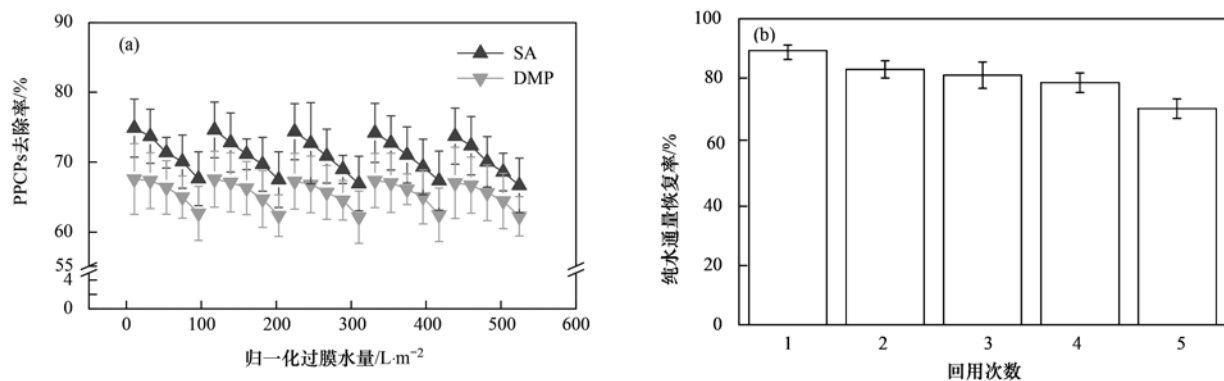


图 9 5 次回用过程中 PPCPs 去除率和通量恢复的效果

Fig. 9 PPCPs removal rate and pure water flux recovery during the five cycles

3 结论

(1) MOFs/PVDF 共混膜能够有效提升对水中 PPCPs 的吸附去除效果.当进水中 SA 和 DMP 浓度

为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,过膜通量维持在 $70 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 时,10% MOFs/PVDF 膜相对于原始 PVDF 的去除效果分别提升了 64.2% 和 46.1%.

(2) UiO-66@ Fe_3O_4 @UiO-66 中的 Fe_3O_4 催化的

类芬顿反应在实现膜吸附能力再生的同时还可以有效改善膜内大分子有机物的污染状况. 在 5 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 对 0.1 mg·L⁻¹ BSA 污染后的 10% MOFs/PVDF 膜通量恢复率最高达到 91.8%, 膜吸附性能的恢复率可达 94.2%.

(3) 除了氧化膜内大分子有机物以外, UiO-66@Fe₃O₄@UiO-66 的掺杂还能够改善 MOFs/PVDF 共混膜的抗污性能. 亲水性 MOFs 的掺杂使 10% MOFs/PVDF 膜表面污染后的通量恢复率相比于原始 PVDF 膜提升了 28.0%, 前 3 次膜内污染后的通量恢复率依次提升了 19.5%、23.0% 和 25.3%.

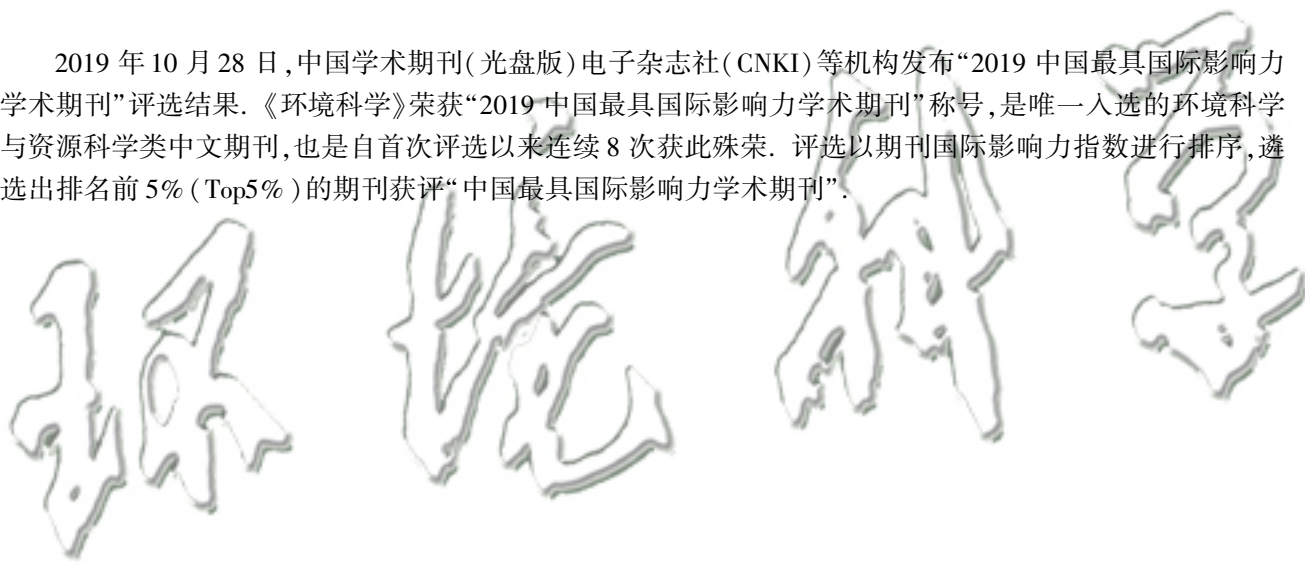
参考文献:

- [1] 李文江, 于莉芳, 苗瑞, 等. 一体式絮体-超滤工艺去除腐殖酸效能与机制[J]. 环境科学, 2018, **39**(3): 1248-1255.
Li W J, Yu L F, Miao R, *et al.* Removal efficiency and mechanism of removal by humic acid of the integrated flocculation-ultrafiltration process [J]. Environmental Science, 2018, **39**(3): 1248-1255.
- [2] 李云, 蒋进元, 李君超. 某再生水厂改良 A²/O 和超滤膜组合工艺的节能降耗[J]. 工业水处理, 2018, **38**(7): 106-109.
Li Y, Jiang J Y, Li J C. Energy saving and consumption reducing for the modified A²/O-ultrafiltration membrane combined process in a reclaimed water plant [J]. Industrial Water Treatment, 2018, **38**(7): 106-109.
- [3] 赵凯, 杨春风, 孙境求, 等. 超滤的预处理工艺对比研究: 化学混凝与电絮凝[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4706-4711.
Zhao K, Yang C F, Sun J Q, *et al.* Comparative study on pretreatment process of ultrafiltration: chemical coagulation and electrocoagulation [J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4706-4711.
- [4] Tansakul C, Laborie S, Cabassud C. Adsorption combined with ultrafiltration to remove organic matter from seawater [J]. Water Research, 2011, **45**(19): 6362-6370.
- [5] Zahoor M, Mahramanlioglu M. Removal of phenolic substances from water by adsorption and adsorption-ultrafiltration [J]. Separation Science and Technology, 2011, **46**(9): 1482-1494.
- [6] Vinh-Thang H, Kaliaguine S. Predictive models for mixed-matrix membrane performance: a review [J]. Chemical Reviews, 2013, **113**(7): 4980-5028.
- [7] Zhang W, Zhang Y M, Fan R, *et al.* A facile TiO₂/PVDF composite membrane synthesis and their application in water purification [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2016, **18**(1): 31.
- [8] Kaleekkal N J, Thanigaivelan A, Rana D, *et al.* Studies on carboxylated graphene oxide incorporated polyetherimide mixed matrix ultrafiltration membranes [J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, **186**: 146-158.
- [9] Dechnik J, Gascon J, Doonan C J, *et al.* Mixed-matrix membranes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, **56**(32): 9292-9310.
- [10] Lin R J, Ge L, Hou L, *et al.* Mixed matrix membranes with strengthened MOFs/Polymer interfacial interaction and improved membrane performance [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, **6**(8): 5609-5618.
- [11] Tan Y M, Sun Z Q, Meng H, *et al.* A new MOFs/polymer hybrid membrane: MIL-68 (Al)/PVDF, fabrication and application in high-efficient removal of *p*-nitrophenol and methylene blue [J]. Separation and Purification Technology, 2019, **215**: 217-226.
- [12] 瞿韬光. 含多羧基配体 MOFs 的合成及其复合膜制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
Qu T G. Synthesis of MOFs based on polycarboxyl ligands and properties of MOFs-containing composite membranes [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [13] Yao B J, Jiang W L, Dong Y, *et al.* Post-synthetic polymerization of UiO-66-NH₂ nanoparticles and polyurethane oligomer toward stand-alone membranes for dye removal and separation [J]. Chemistry: A European Journal, 2016, **22**(30): 10565-10571.
- [14] Ngang H P, Ooi B S, Ahmad A L, *et al.* Preparation of PVDF-TiO₂ mixed-matrix membrane and its evaluation on dye adsorption and UV-cleaning properties [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **197**: 359-367.
- [15] Song J, Zhang Z H, Zhang X H. A comparative study of pre-ozonation and *in-situ* ozonation on mitigation of ceramic UF membrane fouling caused by alginate [J]. Journal of Membrane Science, 2017, **538**: 50-57.
- [16] Yin Y, Shi M Q, Ren Y, *et al.* Wrinkle structure on multifunctional MOFs to facilitate PPCPs adsorption in wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **387**: 124196.
- [17] 庞睿智, 李鑫, 李健生, 等. ZrO₂ 纳米粒子原位杂化 PVDF 膜的制备及其抗污染性能 [J]. 物理化学学报, 2013, **29**(12): 2592-2598.
Pang R Z, Li X, Li J S, *et al.* *In situ* preparation and antifouling performance of ZrO₂/PVDF hybrid membrane [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, **29**(12): 2592-2598.
- [18] 由钰婷, 汪阳, 张霞. 纳米 TiO₂ 共混改性 PVDF 复合膜的制备和性能 [J]. 材料研究学报, 2012, **26**(3): 247-254.
You Y T, Wang Y, Zhang X. Synthesis and properties of TiO₂/PVDF hybrid membrane [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2012, **26**(3): 247-254.
- [19] Park Y J, Kang Y S, Park C. Micropatterning of semicrystalline poly(vinylidene fluoride) (PVDF) solutions [J]. European Polymer Journal, 2005, **41**(5): 1002-1012.
- [20] Blandez J F, Santiago-Portillo A, Navalón S, *et al.* Influence of functionalization of terephthalate linker on the catalytic activity of UiO-66 for epoxide ring opening [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, **425**: 332-339.
- [21] 廖婵娟. 纳米无机掺杂改性聚偏氟乙烯超滤膜的制备及其性能研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2011.
Liao C J. A study on preparation and characterization of inorganic Materials/Poly(vinylidene fluoride) composite ultrafiltration membranes [D]. Wuhan: Wuhan University, 2011.
- [22] Li B, Zhu X Y, Hu K L, *et al.* Defect creation in metal-organic frameworks for rapid and controllable decontamination of roxarsone from aqueous solution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **302**: 57-64.
- [23] 李玉红, 赵孔双, 韩英. 膜对物质吸附和释放的介电谱研究—弛豫机制和扩散动力学 [J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2008, **38**(5): 411-419.
Li Y H, Zhao K S, Han Y. Dielectric study on membrane adsorption and release: Relaxation mechanism and diffusion dynamics [J]. Science in China Series B: Chemistry, 2008, **51**(9): 813-822.
- [24] 梁雨, 何江涛, 张思. DOM 不同相对分子质量组分在无机矿

- 物上的吸附及其对卡马西平吸附的影响实[J]. 环境科学, 2018, **39**(5): 2219-2229.
- Liang Y, He J T, Zhang S. Adsorption of dissolved organic matter with different relative molecular masses on inorganic minerals and its influence on carbamazepine adsorption behavior [J]. Environmental Science, 2018, **39**(5): 2219-2229.
- [25] Lv H L, Zhao H Y, Cao T C, *et al.* Efficient degradation of high concentration AZO-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, **400**: 81-89.
- [26] Spuhler D, Rengifo-Herrera J A, Pulgarin C. The effect of Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, **96**(1-2): 126-141.
- [27] Fan X Q, Hao H Y, Wang Y C, *et al.* Fenton-like degradation of nalidixic acid with $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, **20**(6): 3649-3656.

《环境科学》连续 8 次荣获 “中国最具国际影响力学术期刊”称号

2019 年 10 月 28 日,中国学术期刊(光盘版)电子杂志社(CNKI)等机构发布“2019 中国最具国际影响力学术期刊”评选结果.《环境科学》荣获“2019 中国最具国际影响力学术期刊”称号,是唯一入选的环境科学与资源科学类中文期刊,也是自首次评选以来连续 8 次获此殊荣.评选以期刊国际影响力指数进行排序,遴选出排名前 5% (Top5%) 的期刊获评“中国最具国际影响力学术期刊”.



CONTENTS

Sources and Control Area Division of Ozone Pollution in Cities at Prefecture Level and Above in China	YAN Hui, ZHANG Wei, HOU Mo, <i>et al.</i> (5215)
Dynamic Assessment of PM _{2.5} Health Damage Value in China from 2015 to 2018	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (5225)
Analysis of Multi-scale Spatio-temporal Differentiation Characteristics of PM _{2.5} in China from 2011 to 2017	YANG Wen-tao, QIAO Peng, LIU Xian-zhao, <i>et al.</i> (5236)
Spatio-temporal Evolution and Population Exposure Risk to PM _{2.5} in the Guanzhong Area	HUANG Xiao-jun, QI Ming-yue, LI Yan-yu, <i>et al.</i> (5245)
Formation Mechanism and Source Analysis of Two Heavy Pollution Periods in Winter in a Central Plains City	JIA Jia, CONG Yi, GAO Qing-min, <i>et al.</i> (5256)
Winter Pollution Characteristics and Physicochemical Properties of PM _{2.5} in a Northwest Industrial City	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, WANG Li-na, <i>et al.</i> (5267)
Characterization of Metal Pollution of Regional Atmospheric PM _{2.5} and Its Sources Based on the PMF Model	DENG Lin-li, ZHANG Kai-shan, YIN Zi-yuan, <i>et al.</i> (5276)
Pollution Characteristics and Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in Core Urban Areas, Chongqing	ZHANG Xia, LIU Bin, XIAO Bo-lin, <i>et al.</i> (5288)
Factors Influencing New Atmospheric Particle Formation in Ordos During Summer and Autumn 2019	KONG Xiang-chen, WANG Hong-lei, ZHANG Lian-xia, <i>et al.</i> (5295)
Characteristics and Reactivity of Ambient VOCs in Urban Hangzhou, China	JING Sheng-ao, GAO Ya-qin, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (5306)
Characteristics and Sources of Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution in Summer in Chengdu	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (5316)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs and O ₃ in Shijiazhuang	WANG Shuai, CUI Jian-sheng, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (5325)
Analysis of Industrial VOCs Emission Inventory and Countermeasures in Xiamen	WU Dong-yang, ZHUANG Ma-zhan, WU Yan-cong, <i>et al.</i> (5336)
Emission Inventory and Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Architectural Adhesives	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, SU Yan-hua, <i>et al.</i> (5345)
Sources and Health Risks of Atmospheric Polychlorinated Biphenyls in an Urban/Industrial Areas, Northwest China	MAO Xiao-xuan, LI Zi-xuan, SONG Shi-jie, <i>et al.</i> (5352)
Vertical Distribution of Surface Formaldehyde in the Pearl River Delta Urban Area Based on Observations at the Canton Tower	HUANG Shan, PEI Cheng-lei, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5362)
Temporal and Spatial Characteristics of Total Phosphorus in the Middle and Lower Yangtze River Mainstem Under New Water and Sediment Conditions	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, WU Yun-li, <i>et al.</i> (5371)
Seasonal Variations in Nitrogen and Phosphorus Concentration and Stoichiometry of Hanfeng Lake in the Three Gorges Reservoir Area	QIAN Tian, HUANG Qi, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5381)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients in Hengshui Lake Sediments	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LIU Li, <i>et al.</i> (5389)
Endogenous Pollution and Release Characteristics of Bottom Sediments of Hengshan Reservoir in Yixing City	CUI Hui-fang, CHEN Shu-yun, YANG Chun-hui, <i>et al.</i> (5400)
Pollution and Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Sediments of Qingliangshan Reservoir in the Meijiang Basin	JIANG Tao, LIN Wei-wen, CAO Ying-jie, <i>et al.</i> (5410)
Influence Factors of Potential Nitrification Rates and Functional Genes Abundance in the Jinshui River and the Qihe River of the Hanjiang River Basin	ZHAO Bin-jie, WANG Xu, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (5419)
Contamination Characteristics and Potential Ecological Risks of Typical Perfluoroalkyl Substances in the Water and Sediment of Coastal Tourism Resorts in Shandong Province	WANG Shi-liang, CAO Xue-zhi (5428)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organophosphate Esters in Key Waters Areas of Taihu Lake	LÜ Jia-pei, ZHANG Zhen-fei, LIU Yang, <i>et al.</i> (5438)
Residual Characteristics and Health Assessment Analysis of OCPs and PCBs in Karst Groundwater	YE Kai, SUN Yu-chuan, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5448)
Biogeographic Distribution Patterns of Diatoms in Lancang River and Their Key Drivers	SUN Sheng-hao, CHEN Juan, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (5458)
Bioaccumulation Characteristics of Quinolones (QNs) in Dominant Fish Species and Their Correlation with Environmental Factors in Baiyangdian Lake	SHEN Li-na, FU Yu, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5470)
Effect of Biomass Particle Size on the Adsorption of Phosphorus from Aqueous Solution by MgO-loaded Biochar	WANG Peng-fei, ZHI Meng-meng, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (5480)
Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Copper Complex by Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ Heterojunction	HUANG Wen-xin, WEI Hu, JIANG Cai-yun, <i>et al.</i> (5488)
Enhancing PPCPs Removal and Membrane Fouling Control of Ultrafiltration Membrane by UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66	YIN Yue, WU Dao-wen, SUN Meng-yao, <i>et al.</i> (5500)
Advanced Treatment of Tail Water Using Pilot-scale Horizontal and Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands in Low-temperature Seasons	LIAO Xue-ke, YAN Han-lu, WANG Zhi-yuan, <i>et al.</i> (5509)
Metagenomic Insights into Salinity Build-up in Microbial Communities and Metabolism of Hydrolytic Bioreactor Treating High-color PDWW	GAO Jing, ZHANG Shao-hua, WANG Rui, <i>et al.</i> (5518)
Performance and Microbial Characteristics of Ammonium-limited and Nitrite-limited ANAMMOX Systems	SONG Jia-jun, ZHU Ming-yi, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (5527)
Microbial Community Structure and Diversity During the Enrichment of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria	YAN Bing, XIA Song, GUI Shuang-lin, <i>et al.</i> (5535)
Enhanced Dewaterability of Waste-Activated Sludge in Presence of Fe(II)-Activated Calcium Peroxide	BI Wei-wei, RUAN Shu-yu, CHEN Wu-ao-xiao, <i>et al.</i> (5544)
Spatial Distribution, Contamination Assessment, and Sources of Heavy Metals in the Urban Green Space Soils of a City in North China	ZHAO Liang, LIANG Yun-ping, CHEN Qian, <i>et al.</i> (5552)
Technological Classification of Cadmium Quality in the Rice Producing Areas of South China	DOU Wei-qiang, AN Yi, QIN Li, <i>et al.</i> (5562)
Distribution Characteristics of Selenium in a Soil-Crop System and the Threshold of Selenium-Rich Soils	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (5571)
Transfer Factor and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Crop System in a High Incidence Area of Nasopharyngeal Carcinoma, Guangdong	YE Mai, ZHANG Jing-ru, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5579)
DA-6 and GLDA Enhanced <i>Panicum virgatum</i> L. to Phytoextract Cd from Contaminated Soils	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh Mohamed, <i>et al.</i> (5589)
Remediation Performance via the Passivation of a Porous Biomorph Genetic Composite of α -Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ /C Using a Bamboo Template on As(V) Contaminated Soils	ZHAO Ning-ning, HE Hao, FENG Guo-jie, <i>et al.</i> (5600)
Biodegradation of Expanded Polystyrene Foams in <i>Zophobas morio</i> : Effects of Gut Microbiota	YANG Li, LIU Ying, GAO Jie, <i>et al.</i> (5609)
Isolation, Identification, and Degrading Characteristics of an Oil Resistant Formaldehyde-Degrading Bacterium	HAN Xi, WANG Rong-rong, SHI Chun-zhen (5617)
Characteristics of Phyllosphere and Rhizosphere Bacterial Communities in <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings	JIA Tong, YAO Yu-shan, WANG Rui-hong (5628)
Effects of Selected Biochars Application on the Microbial Community Structures and Diversities in the Rhizosphere of Water Spinach (<i>Ipomoea aquatica</i> Forssk.) Irrigated with Reclaimed Water	CUI Bing-jian, CUI Er-ping, HU Chao, <i>et al.</i> (5636)
Effects of Modified Biowaste-based Hydrochar on Rice Yield and Nitrogen Uptake	HOU Peng-fu, XUE Li-hong, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (5648)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil PAHs in Shizuishan City Based on GIS and PMF Model	XIA Zi-shu, WANG Yu-yu, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5656)
Effects of Nitrogen Fertilizer and Straw Returning Methods on N ₂ O Emissions in Wheat-Maize Rotational Soils	XU Hong-wei, LI Na, FENG Yong-zhong, <i>et al.</i> (5668)