

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

环境DNA宏条形码监测湖泊真核浮游植物的精准性

张丽娟, 徐杉, 赵峥, 周小华, 冯庆, 杨江华, 李飞龙, 王志浩, 张效伟



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年2月

第42卷 第2期

Vol.42 No.2

目次

2013~2017年中国PM_{2.5}污染防治的健康效益评估 张梦娇, 苏方成, 徐起翔, 张瑞芹, 魏煜, 谢刘震(513)

区域气象条件和减排对空气质量改善的贡献评估 武文琪, 张凯山(523)

2016年1月京津冀地区大气污染特征与多尺度传输量化评估 姚森, 张晗宇, 王晓琦, 杨书申(534)

广州市2020年春节烟花爆竹燃放对空气质量的影响 裴成磊, 王宇骏, 毕燕茹, 廉秀峰, 周倩妮, 王在华, 马理, 李梅(546)

长三角地区一次区域污染过程中细颗粒物的来源解析及其光学特性 夏丽, 朱彬, 王红磊, 康汉青(556)

南京市不同天气过程下颗粒物中水溶性离子分布特征及其来源解析 张杨, 王红磊, 刘安康, 陈魁, 张艺馨, 刘思晗(564)

天津市冬季气溶胶吸湿因子的粒径分布特征 丁净, 张裕芬, 郑乃源, 张会涛, 余卓君, 李立伟, 元洁, 唐森, 冯银厂(574)

输送、滞留叠加海上回流的长时间沙尘天气影响判断及贡献分析 张哲, 乔利平, 周敏, 黄丹丹, 安静宇, 郭会琴, 王红丽, 黄成, 董赵鑫, 王书肖(584)

洛阳市秋冬季PM_{2.5}中多环芳烃的污染特征、来源解析及健康风险评价 齐静文, 张瑞芹, 姜楠, 李利萍, 苗青青(595)

郑州市臭氧污染变化特征、气象影响及输送源分析 王旭东, 尹沙沙, 杨健, 袁明浩, 张瑞芹, 李亚松, 卢轩(604)

基于正交试验的臭氧及其前体物的非线性响应及控制方案 李光耀, 陈强, 郭文凯, 张瑞欣, 夏佳琦(616)

汽车工业区大气挥发性有机物(VOCs)变化特征及来源解析 叶露, 邵菁菁, 俞华明(624)

兰州市高分辨率人为源排放清单建立及在WRF-Chem中应用评估 郭文凯, 李光耀, 陈冰, 夏佳琦, 张瑞欣, 刘晓, 朱玉凡, 陈强(634)

2010~2017年四川省机动车污染物排放趋势分析 李媛, 石嘉诚, 陈军辉, 潘玉瑾, 周虹辉, 范武波, 叶宏, 钱骏, 刘政(643)

珠江三角洲海陆交互沉积物中镉生物有效性及生态风险评价 王芳婷, 包科, 陈植华, 黄长生, 张彩香, 赵信文, 刘学浩(653)

乌梁素海流域地表水中全氟化合物分布、来源及其生态风险 史锐, 毛若愚, 张梦, 吕永龙, 宋帅, 赵纪新(663)

乌梁素海冰盖中微塑料的分布特征及其与盐度、叶绿素a的响应关系 王志超, 杨建林, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 李兴(673)

张家口清水河拦沙坝对磷输移、滞留的影响 王维, 李叙勇(681)

三峡水库典型支流磷素赋存形态特征及其成因 杨凡, 王丽婧, 纪道斌, 李虹, 李莹杰, 李鑫, 许杨, 田盼, 吴雅婷(688)

巢湖沉积物氮磷分布及污染评价 王艳平, 徐伟伟, 韩超, 胡维平(699)

巢湖南淝河口底泥污染特征及疏浚决策 杨盼, 杨春晖, 马鑫雨, 尹洪斌(712)

氧化强化对氢氧化钙原位固磷效果的影响 徐楚天, 李大鹏, 岳薇, 吴宇涵, 孙培荣, 汤尧禹, 黄勇(723)

降雨径流事件对三峡水库香溪河库湾甲烷释放的影响 陈敏, 许浩霆, 王雪竹, 肖尚斌(732)

典型喀斯特河流气-水界面二氧化碳交换特性及其营养调控因素 刘睿, 张静, 陈祖胜, 倪茂飞, 刘文胜(740)

江苏省代表性水源地抗生素及抗性基因赋存现状 王龙飞, 程逸群, 胡晓东, 朱金鑫, 李轶(749)

尾矿库水体环境抗生素抗性基因的分布特征 黄福义, 朱永官, 苏建强(761)

涡河流域中部地区地下水化学特征及其成因分析 郑涛, 焦团理, 胡波, 龚建师, 侯香梦, 王赫生(766)

天津七里海湿地水化学组成及主要离子来源分析 何明霞, 张兵, 夏文雪, 崔旭, 王中良(776)

秸秆覆盖与氮减施对土壤氮分布及地下水氮污染影响 张万锋, 杨树青, 孙多强, 靳亚红, 姜帅, 刘鹏(786)

环境DNA宏条形码监测湖泊真核浮游植物的精准性 张丽娟, 徐杉, 赵峥, 周小华, 冯庆, 杨江华, 李飞龙, 王志浩, 张效伟(796)

浮游植物群落及粒径结构对光吸收特性的影响 黄新, 施坤, 张运林, 朱广伟, 周永强(808)

松花江干流2014~2019年夏季着生藻类群落结构特征及其对环境因子的响应 于宗良, 陈威, 赵然, 李中宇, 董英莉, 张蕊, 王业耀, 金小伟(819)

汛期前后老鹳河干流人类干扰下浮游细菌多样性及功能预测 韩雪梅, 龚子乐, 杨晓明, 李玉英, 陈兆进, 朱会会, 王凡梅(831)

两种典型PPCPs在潜流人工湿地中的季节性去除效果及降解产物 李超予, 杨怡潇, 张宁, 谢惠君, 胡振, 张建(842)

人工生态系统对城市河流中抗生素和ARGs的去除 周海东, 黄丽萍, 陈晓萌, 李丹妍, 李昕, 崔锦裕(850)

紫外氯胺组合消毒供水系统中病毒微生物的分布特征 韩雪, 孙坚伟, 张力, 王哲明, 白晓慧(860)

高炉水渣负载硫化纳米零价铁对水中土霉素的去除 孙秋楠, 张荣斌, 邓曼君, 李远, 王学江(867)

胺硫改性生物炭对水溶液中不同重金属离子的吸附特性及吸附稳定性 汪存石, 何敏霞, 周峰, 陈靓, 祝建中(874)

电凝聚臭氧氧化耦合工艺的有机物处理特性及去除机制解析 谢新月, 许建军, 张少华, 刘雨果, 金鑫, 金鹏康(883)

微米零价铁对剩余活性污泥和餐厨垃圾厌氧联合消化的加强效果及机制 陈圣杰, 姚福兵, 皮洲洁, 侯坤杰, 何丽, 李小明, 王东波, 杨麒(891)

河南省典型工业区周边农田土壤重金属分布特征及风险评价 孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 郑国砥, 乔鹏炜, 卞建林, 陈同斌(900)

南京市绿地土壤重金属分布特征及其污染评价 陈佳林, 李仁英, 谢晓金, 王红, 徐静, 邵京, 简静, 阿克居里·乌尔曼, 沈嘉, 央宗(909)

复合改良剂FZB对砷污染土壤的修复效果 丁萍, 贺玉龙, 何欢, 余江(917)

石灰配施有机物料修复酸性Cd污染稻田 李光辉, 成晴, 陈宏(925)

叶面喷施纳米MnO₂对水稻富集镉的影响机制 周一敏, 黄雅媛, 刘晓月, 李冰玉, 刘羽翼, 李卓晴, 王薪琪, 雷鸣(932)

典型喀斯特地区土壤-作物系统镉的富集特征与污染评价 王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周蛟, 董金秀, 王佳彬, 余飞(941)

辣椒果实高中低镉积型对镉的富集、转运特性及在亚细胞分布特点比较 邵晓庆, 贺章味, 徐卫红(952)

4种草本植物对镉的富集特征 陈迪, 李伯群, 杨永平, 和兆荣, 李雄(960)

不同施肥条件下紫色土旱坡地可溶性有机碳流失特征 熊子怡, 郑杰炳, 王丹, 王富华, 王莹燕, 王子芳, 高明(967)

降雨变化对荒漠草原植物群落多样性与土壤C:N:P生态化学计量特征的影响 高江平, 赵锐锋, 张丽华, 王军锋, 谢忠奎(977)

水分管理对水稻生长与根际激发效应的影响特征 林森, 肖谋良, 江家彬, 魏亮, 李科林, 刘守龙, 祝贞科, 葛体达, 吴金水(988)

铜胁迫对小麦根系微域微生物群落的影响 葛艺, 徐国民, 徐绍辉, 徐艳(996)

臭氧污染、氮沉降和干旱胁迫交互作用对杨树叶和细根非结构性碳水化合物化合物的影响 李品, 周慧敏, 冯兆忠(1004)

颗粒物有机源示踪物的筛选与应用综述 李源速, 吴爱华, 童梦雪, 栾胜基, 李鸷(1013)

《环境科学》征订启事(522) 《环境科学》征稿简则(722) 信息(748, 899, 924)

高炉水渣负载硫化纳米零价铁对水中土霉素的去除

孙秋楠¹, 张荣斌², 邓曼君¹, 李远¹, 王学江^{1*}

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究重点实验室, 上海 200092; 2. 嘉兴市联合污水处理有限责任公司, 嘉兴 314001)

摘要: 利用液相还原法制备了一种高炉水渣负载硫化纳米零价铁(S-nZVI@BFS)材料,并将其用于废水中土霉素(OTC)的去除. 本研究通过SEM、XRD和BET等手段分析了S-nZVI@BFS的表面结构特征,探讨了反应时间、OTC初始浓度、溶液初始pH和共存六价铬[Cr(VI)]等对其去除OTC的影响. 结果表明,S-nZVI@BFS表面均匀负载了硫化纳米零价铁(S-nZVI),S-nZVI@BFS的比表面积和孔容分别为141.986 m²·g⁻¹和0.388 cm³·g⁻¹. S-nZVI@BFS表面活性点位的利用率随OTC初始浓度的增加而显著提高,当OTC初始浓度从10 mg·L⁻¹增加到100 mg·L⁻¹时,S-nZVI@BFS对OTC的去除量从20.12 mg·g⁻¹增加到202.74 mg·g⁻¹. S-nZVI的等电点为7.2,较低pH有利于S-nZVI@BFS对OTC的去除,当pH从3增加至11时,S-nZVI@BFS对OTC的去除量从99.78 mg·g⁻¹降低至41.12 mg·g⁻¹,降解机制由Fenton氧化和络合沉淀作用向静电吸附转移. Cr(VI)与OTC在S-nZVI@BFS去除体系中存在明显竞争关系,Cr(VI)对OTC的去除存在抑制作用,且浓度越高,抑制作用越显著.

关键词: 硫化纳米零价铁(S-nZVI@BFS); 土霉素(OTC); 高炉水渣(BFS); 六价铬[Cr(VI)]; 复合污染

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)02-0867-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.202007155

Removal of Oxytetracycline from Water Using Blast Furnace Slag Loaded Sulfide Nanoscale Zero-valent Iron

SUN Qiu-nan¹, ZHANG Rong-bin², DENG Man-jun¹, LI Yuan¹, WANG Xue-jiang^{1*}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Jiaying United Sewage Treatment Co. Ltd., Jiaying 314001, China)

Abstract: Blast furnace slag loaded with sulfide nano zero valent iron (S-nZVI@BFS) was applied to remove oxytetracycline (OTC) from water. S-nZVI@BFS was synthesized via liquid reduction and characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Brunauer, Emmett and Teller (BET) theory. The effect of reaction time, initial concentration of OTC, initial pH, and coexisting hexavalent chromium [Cr(VI)] were investigated. The results show that Fe and S were successfully immobilized on the surface of S-nZVI@BFS, the specific surface area and pore volume of which increased to 141.986 m²·g⁻¹ and 0.388 cm³·g⁻¹, respectively, following the loading of nZVI and sulfurization. The utilization rate of the surface active sites of S-nZVI@BFS was improved with an increase of the initial concentration of OTC; the removal rate increased from 20.12 mg·g⁻¹ to 202.74 mg·g⁻¹ when the initial concentration of OTC was increased from 10 mg·L⁻¹ to 100 mg·L⁻¹. The removal rate decreased with pH, declining from 99.78 mg·g⁻¹ to 41.12 mg·g⁻¹ when pH was increased from 3 to 11 due to the switch from Fenton oxidation to electrostatic adsorption. There was notable competition between OTC and Cr(VI) meaning that Cr(VI) can inhibit the removal of OTC, which is dose dependent.

Key words: sulfide nanoscale zero-valent iron (S-nZVI@BFS); oxytetracycline (OTC); blast furnace slag (BFS); hexavalent chromium [Cr(VI)]; combined pollution

四环素类抗生素是土壤及水环境中常见的污染物,因其检出率和含量高而备受人们关注^[1,2]. 其中土霉素(oxytetracycline, OTC)相对于其他四环素类抗生素,具有用量大、残留量高且生态毒性强的特点,在中国地表水和近海海域中被广泛检出^[3]. 目前,处理土霉素方法主要有吸附去除、水解和光催化降解等,这些方法均有各自的优势和局限性. 吸附去除工艺简单且处理效果较稳定,但通常反应时间长和处理量较小^[4]. 光催化降解具有反应时间短和效率高的优点,但相对成本较高,规模应用难度较大^[5].

近年来,纳米零价铁(nano zero valent iron,

nZVI)作为一种新型的污染控制技术被广泛运用于污染治理中^[6]. 纳米零价铁具有反应活性高、比表面积大等优点^[7],对多种有机无机污染物均具有较高的去除能力^[8]. Han等^[9]的研究使用纳米铁去除废水中的含氯有机污染物,结果表明纳米铁的表面积归一化反应速率常数比普通铁屑高10~100倍,反应速率比商用铁高出两个数量级. Ponder

收稿日期: 2020-07-16; 修订日期: 2020-08-09

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07206-002)

作者简介: 孙秋楠(1997~),女,硕士研究生,主要研究方向为水体污染防治技术,E-mail:1930575@tongji.edu.cn

* 通信作者,E-mail:wangxj@tongji.edu.cn

等^[10]使用改性纳米铁还原降解Cr(VI)和Pb(II),其降解效率是当量铁屑或铁粉的30倍左右.任海萍等使用自制的nZVI处理酸性品红,在20 min内脱除率高于98%,并且发现nZVI对酸性品红有吸附和降解的双重作用^[11].近年来研究表明nZVI的硫化产物(sulfide nano zero valent iron, S-nZVI)由于表面硫化物的疏水作用,使产生的电子更倾向于传递到有机污染物分子,提高了电子选择性和电子利用率,而且硫化物表面层具有更强的电子传递能力和转移速率,使其反应活性和选择性进一步提高^[12].已有研究表明,S-nZVI对三氯乙烯等有机卤化物的还原作用相比nZVI有显著提高^[13],同时因为其疏水性的增强使材料不易老化,使S-nZVI活性时间延长.

在实际应用中,S-nZVI仍存在表面易氧化、易团聚和稳定性差的缺点,有研究表明,采用负载法可以增强S-nZVI的稳定性^[14,15].目前采用的负载物主要有石墨烯^[16]、活性炭^[17]、生物炭^[18]和膨润土^[19]等.高炉水渣(blast furnace slag, BFS)是一种多孔质硅酸盐材料,具有一定的比表面积和活性,在水中会发生吸附、水解、氧化还原等作用,而且成本低、易获得,在水处理领域极具应用潜质^[20].因此,本研究以高炉水渣为负载材料,制备了高炉水渣负载型硫化型纳米零价铁(S-nZVI@BFS),并考察了其在不同条件下去除水体中OTC的能力,并探究其反应机制.

1 材料与方法

1.1 材料制备

将55.6 g FeSO₄·7H₂O溶解到1 L水中并不断通入N₂,保持20 min.加入11.2 g BFS,在磁力搅拌器下搅拌24 h,将混合液置于超声波振荡器中超声20 min,得到复合物(Fe²⁺/BFS),然后将其转入到2 L的三颈瓶中,通入1 h N₂以去除氧气.同时将30 g NaBH₄溶解到200 mL冰水中,通过蠕动泵逐滴加入到复合物(Fe²⁺/BFS)中,反应3 h后,得到高炉水渣负载纳米零价铁(nZVI@BFS).将4.8 g Na₂S·9H₂O溶解在100 mL水中,逐滴加入到nZVI@BFS中,得到S-nZVI@BFS,使用磁铁分离,水洗3次,无水乙醇洗3次后保存在无水乙醇中备用.

1.2 实验方法

1.2.1 OTC 初始浓度的影响

分别配置OTC浓度为10、25、50、75和100 mg·L⁻¹的溶液各50 mL放入厌氧瓶中,调节溶液pH至3.5,加入S-nZVI@BFS 0.025 g,放入25℃恒温振荡培养箱中,遮光反应6 h后测定溶液中OTC

的浓度.

1.2.2 初始溶液 pH 的影响

配置9份50 mL OTC浓度为50 mg·L⁻¹的溶液,调节其初始pH分别至3、4、5、6、7、8、9、10和11,放入厌氧瓶中,加入S-nZVI@BFS 0.025 g,放入25℃恒温振荡培养箱中,遮光反应6 h后测定溶液中OTC的浓度以及反应终点的pH值.

1.2.3 共存Cr(VI)的影响

分别配置OTC浓度为0、10、25、50、75和100 mg·L⁻¹以及Cr(VI)浓度为0、20和50 mg·L⁻¹的混合液50 mL,调节pH至3.5,然后加入0.025 g S-nZVI@BFS,放入25℃恒温振荡培养箱中,遮光反应6 h后测定溶液中OTC的浓度以及反应终点的pH值.

1.2.4 OTC 的测定方法

反应前后OTC的浓度采用高效液相色谱仪监测分析.检测条件为:流动相为乙腈:甲醇:0.01 mol·L⁻¹草酸=35:20:45(体积比),色谱柱柱温25℃;检测波长335 nm,进样量10 μL;流速为0.6 mL·min⁻¹.

1.3 材料表征

1.3.1 SEM-EDS

采用荷兰生产的Phenom ProX场发射扫描电镜(SEM),分析固体表面的形貌以及元素分布.分辨率为1.0 nm @ 15 kV, 4.0 nm @ 0.1 kV;放大倍数为12~900 000(SE), 100~900 000(BSE);加速电压为0.1~30 kV;EDS型号:Oxford Instrument X-MAX 50,能谱分辨率:129 eV;能谱分析范围:B5~U92.

1.3.2 XRD

采用德国Bruker D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)对样品进行分析,射线源:Cu Kα、石墨单色器滤光、管电压:40 kV、管电流:40 mA、最小步长0.000 1°、测量角度范围10°~90°.使用MDI Jade6.5进行数据分析以及物相匹配.

1.3.3 BET

采用美国生产的Quadrasor SI型比表面积分析仪对样品的比表面积及孔径分布进行测定.测试条件为:样品首先在300℃加热处理3 h以完全脱除样品中物理吸附的水分子和其它杂质,然后根据静态容量法绘制吸附-脱附等温线,由BET理论计算吸附剂的比表面积(SBET),应用BJH方法确定中孔孔径分布.

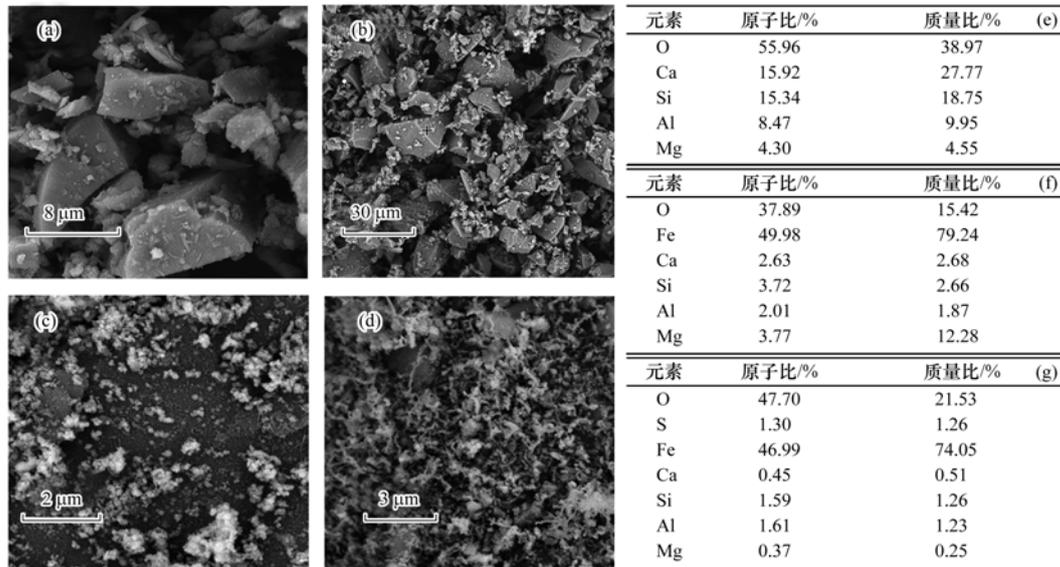
2 结果与讨论

2.1 S-nZVI 的表征

从图1(a)和1(b)可以看出,BFS由颗粒不一

的块状物质构成,表面较为光滑,经过 nZVI 负载后 [如图 1(c)],出现球状物质均匀分散在其表面,而在硫化作用 [如图 1(d)] 之后,出现丝状物质连接成网状结构,使 S-nZVI 更均匀地分布在 BFS 表面,

增加材料空间稳定性. 从 BFS、nZVI@BFS 和 S-nZVI@BFS 的 EDS 元素图谱质量比可知 [图 1(e)~1(g)],Fe 元素和 S 元素均成功负载于 S-nZVI@BFS.



(a)和(b) BFS-SEM 图谱; (c) nZVI@BFS-SEM 图谱; (d) S-nZVI@BFS 的 SEM 图谱;
(e) BFS-EDS 分析; (f) nZVI@BFS-EDS 分析; (g) S-nZVI@BFS-EDS 分析

图 1 BFS、nZVI@BFS 和 S-nZVI@BFS 的 SEM 和 EDS 分析

Fig. 1 SEM images and mass ratio of EDS of BFS, nZVI@BFS, and S-nZVI@BFS

XRD 表征分析结果表明 [图 2(a)], BFS 在 2θ 为 29.504° 、 31.531° 、 39.672° 、 42.823° 和 48.650° 存在较强的衍射峰,分别对应于 CaSi_2O_5 (JCPDS No. 51-0092)、 $\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$ (JCPDS No. 36-0399) 和 Al_2O_3 (JCPDS No. 04-0880). 负载纳米零价铁后, nZVI@BFS 在 2θ 为 44.669° 处出现了新的衍射峰,对应于 $\alpha\text{-Fe}^0$ (JCPDS No. 50-1275), 说明零价铁成功负载于 nZVI@BFS 表面,并且未出现铁氧化物的特征峰,证明零价铁未被氧化^[21]. S-nZVI@BFS 在 2θ 为 82.608° 处出现明显的衍射峰,对应 Fe_{1-x}S (JCPDS No. 22-1120), 证明其表面成功负载

Fe_{1-x}S , 且硫化之后材料的 $\alpha\text{-Fe}^0$ 特征峰强度增强,表明硫化导致颗粒的结晶度更高,更有利于下一步反应的发生.

图 2(b) 为 BFS、nZVI@BFS 和 S-nZVI@BFS 的 N_2 吸附-脱附曲线,其相对应的比表面积、孔容及孔径数据见表 1. 分析可知, nZVI 的加入和硫化作用使材料的比表面积和孔容显著增加. 根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 标准, nZVI@BFS、S-nZVI@BFS 样品的 N_2 吸附-脱附曲线均为 IV 型等温线,具有 H3 型滞后环. IV 型等温线对应的是多孔吸附剂的毛细凝聚体系,通常发生在介孔材料中^[22]. 3 种材

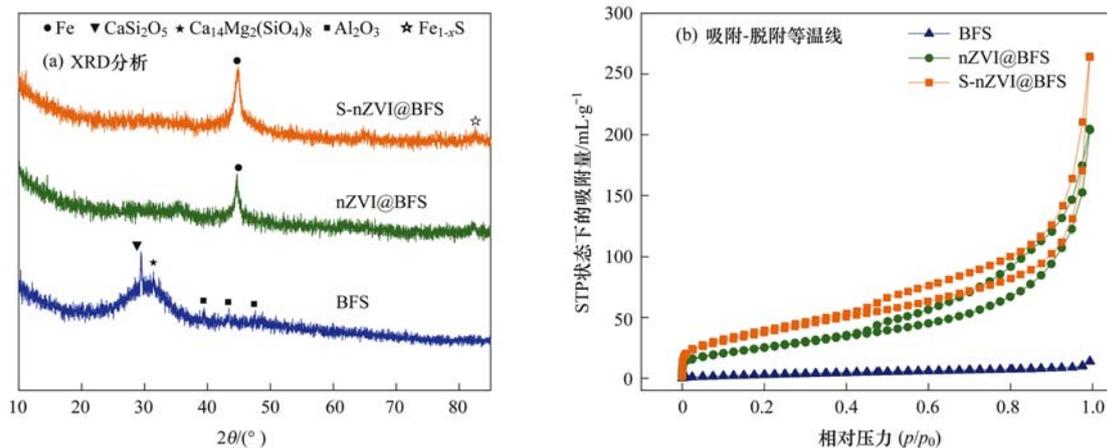


图 2 BFS、nZVI@BFS 和 S-nZVI@BFS 的 XRD 分析和 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 2 XRD and N_2 adsorption-desorption isotherms images for BFS, nZVI@BFS, and S-nZVI@BFS

料均有 H3 型滞后环的产生,表明由于片状物质在材料表面的累积,有狭缝在材料中形成^[23]。

表 1 BFS、nZVI@BFS 和 S-nZVI@BFS 的孔性质数据

项目	BFS	nZVI@BFS	S-nZVI@BFS
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	15.861	86.923	141.986
孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.018	0.300	0.388
孔径/nm	3.144	3.139	2.918

2.2 反应时间及 OTC 初始浓度的影响

图 3 (a) 为 S-nZVI@BFS 对 OTC 的去除率随时间的变化. 从中可知,在反应的前 6 min, S-nZVI@BFS 对 OTC 的去除率分别达到了 95.9% (OTC $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、89.3% (OTC $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 84.3% (OTC $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 初始 OTC 浓度越高,反应速率越快. 其原因在于,在反应初期, S-nZVI@BFS 材料

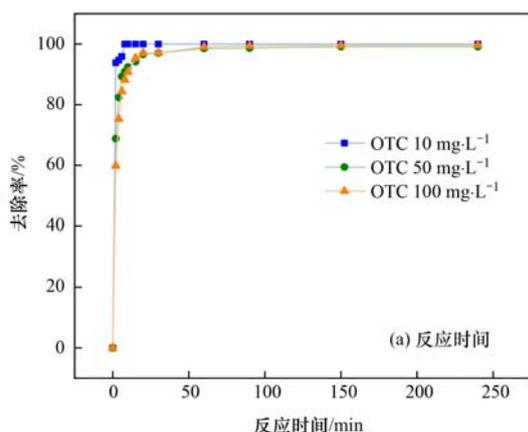


图 3 反应时间和 OTC 的初始浓度对 S-nZVI@BFS 去除 OTC 的影响

Fig. 3 Effect of reaction time and the initial concentration of OTC on the removal of OTC with S-nZVI@BFS

2.3 溶液初始 pH 的影响

pH 是影响吸附剂吸附效果的重要因素. pH 通过影响吸附剂表面电荷和污染物在溶液中的存在形式,进而影响吸附剂的吸附效果. 图 4 为土霉素的分子结构及其解离常数. 从土霉素的结构可以看出,其本质上是一种多元弱酸,由于氨基和具有酸碱活性的酚羟基的存在,OTC 可以顺利的进行去质子化反应. 在不同的 pH 条件下,由于去质子化程度的不同,它具有多种存在形态. 图 5 为不同 pH 下 OTC 的形态分布,从中可知,在不同 pH 条件下,其主要存在形态可为 OTC^+ 、 OTC^{\pm} 、 OTC^- 或 OTC^{2-} .

图 6 为不同 pH 下 S-nZVI@BFS 去除 OTC 能力以及反应终点 pH 的变化. 从中可知, S-nZVI@BFS 对 OTC 的去除效果整体上随溶液 pH 升高而降低. 当溶液 pH 从 3 增加至 11,材料对于 OTC 的去除量从 $99.78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低至 $41.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 从反应后溶液的 pH 变化可知,当反应的初始 pH 从 3 增加 11 时,反应的终点 pH 同步从 5.37 增加到 10.22. 当初

表面活性点位数量充裕,溶液中的 OTC 浓度越高,其与反应位点结合的速率也就越快. 当 OTC 初始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应在 6min 即达到了平衡去除率(100%). 当 OTC 初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应则在 90 min 左右达到平衡,OTC 去除率分别为 98.8% 和 99.4%. 由于 S-nZVI@BFS 表面活性点位有限,随着反应的进行,活性点位被占据,反应速率也随着时间的推移逐渐降低.

图 3 (b) 为不同 OTC 初始浓度的情况下, S-nZVI@BFS 对 OTC 的去除量的变化. 从图中可知,随着 OTC 初始浓度的升高,OTC 的去除量逐渐增大,当 OTC 的初始浓度从 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,去除量从 $20.12 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $202.74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,说明 OTC 初始浓度的增高,能相应增加 S-nZVI@BFS 表面活性点位的利用率.

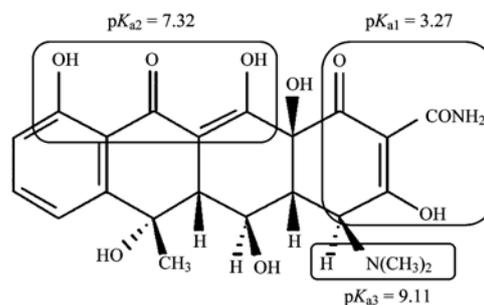
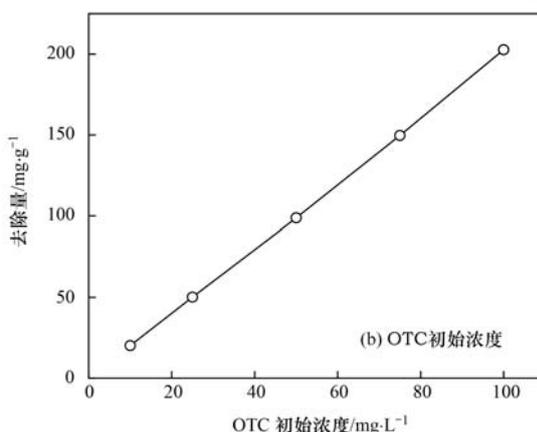


图 4 OTC 的分子结构图及其解离常数

Fig. 4 Molecular graph and dissociation constant of OTC

始 pH 小于 7 时,反应的终点 pH 相比于初始 pH 均有升高,此条件下,材料对于 OTC 的去除需要消耗 H^+ ; 而当反应初始 pH 大于 7 时,反应的终点 pH 相比于初始 pH 略有下降,据此结果推测,在低 pH 条件下,投加 S-nZVI@BFS 后,消耗 H^+ 的 Fenton 反应,使终点 pH 升高; 而在较高 pH 值条件下, Fenton 反应体系无法发生, S-nZVI@BFS 对 OTC 的去除机制主要是静电吸附作用.

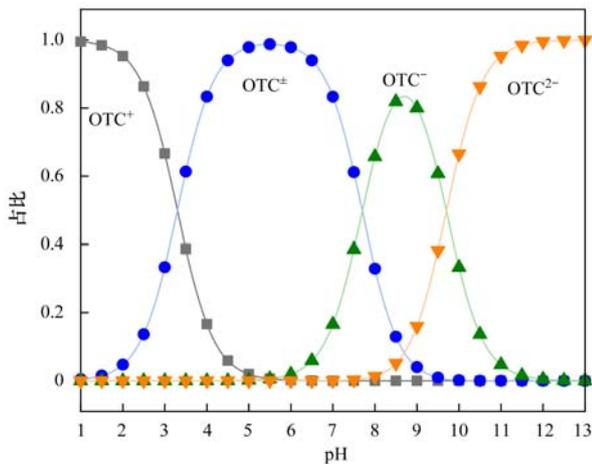


图5 不同 pH 下 OTC 的形态分布

Fig. 5 Morphology distribution of OTC at differing pH

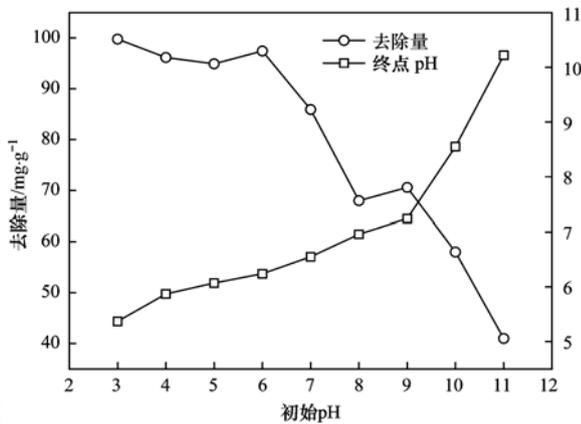
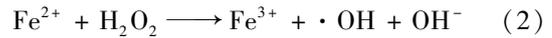
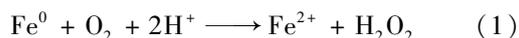


图6 不同 pH 下 S-nZVI@BFS 对 OTC 去除的影响

Fig. 6 Impact on the removal rate of OTC with S-nZVI@BFS at differing pH

2.4 OTC 去除机制研究

根据 Arnold 的研究表明, Fe^0 对有机物的降解反应和金属铁表面的吸附过程是同时进行的^[24]. 如图 7 所示, S-nZVI 的等电点在 pH 值为 7.2, 从吸附的角度来说, 当溶液 pH 低于 3.27 时, 由于 S-nZVI@BFS 表面和 OTC 表面都是带正电荷, 此时的吸附效果不强, 而在此低 pH 条件下, 材料表面的零价铁可以大量地溶解在溶液中. 大量研究表明, nZVI 去除 OTC 主要通过两个方面: 在酸性的有氧条件下 nZVI 发生腐蚀, 溶出大量的 Fe^{2+} 同时产生 H_2O_2 , 形成 Fenton 体系, 将 OTC 氧化降解成小分子片断^[25]; 在酸性条件下 S-nZVI@BFS 溶出的铁离子能与土霉素发生络合沉淀反应, 生成不溶于水的产物^[26], 使得土霉素浓度降低, 这与终点 pH 降低的结果是一致的. 除此之外, BFS 的掺入提高了 nZVI 的分散稳定性以及比表面积, 增强了 nZVI 的活性, 使得材料对 OTC 的去除效果显著提高.



当 pH 小于 5 时, 材料对于 OTC 的去除量随溶液 pH 的增加而降低. 此时随 pH 的增加, S-nZVI@BFS 表面正电荷逐渐减少, 而 OTC 表面正电荷也逐渐减少, 但总的来说, 此时静电吸附效果并不明显. 而随着 pH 的增加, 溶出的铁离子的数量明显减少, Fenton 反应效率降低, 同时铁离子与 OTC 的络合沉淀反应较难发生, 导致了材料对 OTC 去除能力的降低. 当 pH 大于 6 时, 溶液中溶出的铁离子基本上不可能以离子的形式存在, Fenton 体系无法形成, 而且材料表面因为腐蚀作用会迅速形成氧化层, 使得活性位点数量迅速降低^[27], 所以相比较低 pH 条件而言, S-nZVI@BFS 对 OTC 的去除率显著降低.

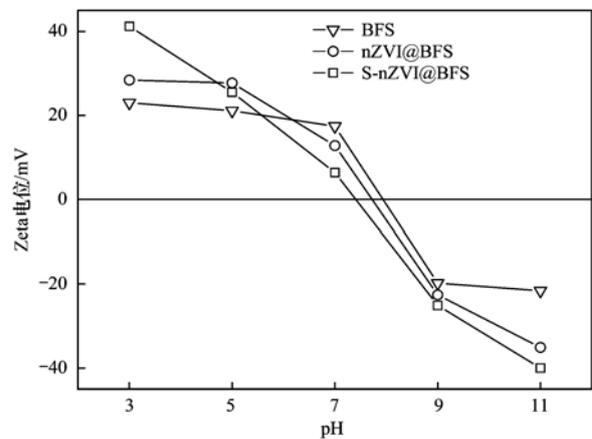


图7 BFS、nZVI@BFS 和 S-nZVI@BFS 的 Zeta 电位

Fig. 7 Zeta potential of BFS, nZVI@BFS, and S-nZVI@BFS

2.5 共存 Cr(VI) 的影响

环境中抗生素与重金属协同污染的几率越来越大, 复合污染问题日益凸显, 图 8 (a) 为不同 Cr(VI) 浓度对 S-nZVI@BFS 去除 OTC 量的影响. 分析可知, Cr(VI) 的共存对 S-nZVI@BFS 去除 OTC 有抑制作用, 且 Cr(VI) 浓度越大, 抑制效果越明显. 此外, OTC 的浓度越高, 同一浓度 Cr(VI) 的抑制作用也越明显. 已有研究表明, S-nZVI@BFS 对 Cr(VI) 的去除机制主要包括吸附、络合以及化学降解这 3 个部分^[28,29], 且其去除需要铁离子及亚铁离子参与反应^[30], 由于在 OTC 的去除中也需要铁离子作为中心离子参与络合反应, 因此, Cr(VI) 与 OTC 存在明显竞争. 图 8 (b) 为不同 Cr(VI) 浓度对 S-nZVI@BFS 去除 OTC 的终点 pH 变化的影响. 从中可以看出, 反应终点的 pH 随 OTC 浓度变化不大. 原因可能是, 投加 S-nZVI@BFS 后, 在低 pH 下发生的 Fenton 反应会使溶液 pH 迅速升高并随后使 Fenton 反应终止, 因此, 随着反应的进行, S-nZVI@BFS 对于 OTC 的去除机制由降解转为不需要消耗 H^+ 的静电吸附作用, 因此, 反应终点的 pH 未随 OTC 浓度的

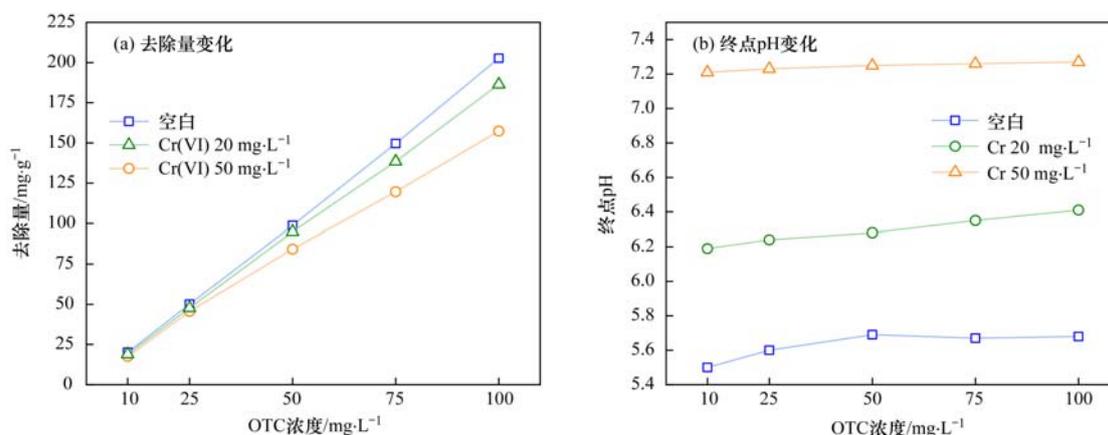


图8 不同Cr(VI)浓度对S-nZVI@BFS去除OTC的量的影响和终点pH变化

Fig. 8 Impact on removal rate of OTC with S-nZVI@BFS at different Cr(VI) concentrations and the changes in the final pH

增大而显著增加。不同浓度Cr(VI)共存下,反应终点的pH变化明显^[31],原因可能是,S-nZVI@BFS对于Cr(VI)的去除需要大量消耗H⁺,而Cr(VI)与OTC之间存在强竞争关系,因此,高浓度Cr(VI)共存时,其反应的终点pH会显著上升。

3 结论

(1)当OTC的初始浓度从10 mg·L⁻¹增加到100 mg·L⁻¹时,S-nZVI@BFS表面活性点位的利用率显著提高,去除量提高约10倍(从20.12 mg·g⁻¹增加到202.74 mg·g⁻¹)。

(2)S-nZVI的等电点为7.2,在较低pH条件下溶液中形成Fenton体系和络合沉淀作用实现对OTC的高效去除,当pH大于6时,S-nZVI@BFS对OTC的去除主要依靠静电吸附作用,随着pH从3升至11,OTC去除量减少59%。

(3)Cr(VI)的存在对于S-nZVI@BFS去除OTC有抑制作用。Cr(VI)浓度越大,该抑制效果越明显。OTC的浓度越高,同一浓度的Cr(VI)对于S-nZVI@BFS去除OTC的抑制作用更显著。

参考文献:

[1] 罗方园,潘根兴,李恋卿,等. 洪泽湖沉积物中四环素土霉素及相关抗性基因的分布特征及潜在风险分析[J]. 农业环境科学学报, 2017, **36**(2): 369-375.
Luo F Y, Pan G X, Li L Q, *et al.* The distribution characteristics and potential risk of tetracycline, oxytetracycline and their corresponding genes pollution in sediment of Hongze Lake[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, **36**(2): 369-375.

[2] 方龙飞,魏群山,王元宏,等. 上海黄浦江上游典型抗生素来源及分布特征研究[J]. 环境污染与防治, 2017, **39**(3): 301-306.
Fang L F, Wei Q S, Wang Y H, *et al.* Source and distribution of typical antibiotics in the upper Huangpu River, Shanghai[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2017, **39**(3): 301-306.

[3] 葛林科,任红蕾,鲁建江,等. 我国环境中新兴污染物抗生素及其抗性基因的分布特征[J]. 环境化学, 2015, **34**(5):

875-883.

Ge L K, Ren H L, Lu J J, *et al.* Occurrence of antibiotics and corresponding resistance genes in the environment of China[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34**(5): 875-883.

- [4] Fernández-Calvino D, Bermúdez-Couso A, Arias-Estevéz M, *et al.* Kinetics of tetracycline, oxytetracycline, and chlortetracycline adsorption and desorption on two acid soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(1): 425-433.
- [5] Jin X, Xu H Z, Qiu S S, *et al.* Direct photolysis of oxytetracycline: influence of initial concentration, pH and temperature[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, **332**: 224-231.
- [6] Mukherjee R, Kumar R, Sinha A, *et al.* A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, **46**(5): 443-466.
- [7] Zou Y D, Wang X X, Khan A, *et al.* Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(14): 7290-7304.
- [8] Ling L, Huang X Y, Li M R, *et al.* Mapping the reactions in a single zero-valent iron nanoparticle[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(24): 14293-14300.
- [9] Han Y L, Yan W L. Reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron nanoparticles: reactivity enhancement through sulfidation treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(23): 12992-13001.
- [10] Ponder S M, Darab J G, Mallouk T E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(12): 2564-2569.
- [11] 任海萍,吴柳明,赵寿春. 纳米零价铁对酸性品红的脱除行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, **39**(2): 307-310.
Ren H P, Wu L M, Zhao S C. Removal of acid fuchsin using nanoscale zero valent iron [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2008, **39**(2): 307-310.
- [12] Li D, Mao Z, Zhong Y, *et al.* Reductive transformation of tetrabromobisphenol A by sulfidated nano zerovalent iron[J]. *Water Research*, 2016, **103**: 1-9.
- [13] Rajajayavel S R C, Ghoshal S. Enhanced reductive

- dechlorination of trichloroethylene by sulfidated nanoscale zerovalent iron [J]. *Water Research*, 2015, **78** (1): 144-153.
- [14] Lyu H H, Tang J C, Huang Y, *et al.* Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **322**: 516-524.
- [15] 孙国帅. 碳热法负载纳米零价铁对Cr(VI)和Cd(II)的去除研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [16] Ren L M, Dong J, Chi Z F, *et al.* Reduced graphene oxide-nano zero value iron (rGO-nZVI) micro-electrolysis accelerating Cr(VI) removal in aquifer[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **73**: 96-106.
- [17] 刘剑, 黄莉, 彭钢, 等. 颗粒活性炭负载纳米零价铁去除水中的Cr(VI)[J]. *过程工程学报*, 2019, **19**(4): 714-720.
Liu J, Huang L, Peng G, *et al.* Removal of Cr(VI) from water by granular activated carbon supported nanoscale zero-valent iron [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2019, **19** (4): 714-720.
- [18] 孟繁健, 朱宇恩, 李华, 等. 改性生物炭负载 nZVI 对土壤 Cr(VI) 的修复差异研究[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(12): 4715-4723.
Meng F J, Zhu Y E, Li H, *et al.* Effects of the remediation of Cr(VI) in soil by nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37** (12): 4715-4723.
- [19] 宋珍霞, 殷齐贺, 穆晓斐. 膨润土负载纳米零价铁去除废水中Cr(VI)的动力学特性研究[J]. *化工新型材料*, 2018, **46** (5): 199-203.
Song Z X, Yin Q H, Mu X F. Reduction kinetics of Cr(VI) in wastewater by nanoscale zerovalent iron loaded on bentonite[J]. *New Chemical Materials*, 2018, **46**(5): 199-203.
- [20] 高宏宇. 利用水淬高炉渣制备吸附剂及其在环境污染控制中的应用[D]. 北京: 中国地质大学, 2017.
- [21] 肖燕萍, 宋新山, 赵志森, 等. 海藻酸钠/蒙脱石联合负载型纳米Fe⁰对Cu(II)的去除研究[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(1): 227-233.
- [22] Liu Q, Guo Y R, Chen Z H, *et al.* Constructing a novel ternary Fe(III)/graphene/g-C₃N₄ composite photocatalyst with enhanced visible-light driven photocatalytic activity via interfacial charge transfer effect[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **183**: 231-241.
- [23] Arshadi M, Soleymanzadeh M, Salvacion J W L, *et al.* Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) supported on *sineguela* waste for Pb(II) removal from aqueous solution: kinetics, thermodynamic and mechanism [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **426**: 241-251.
- [24] Arnold W A, Roberts A L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34** (9): 1794-1805.
- [25] Joo S H, Feitz A J, Waite T D. Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38** (7): 2242-2247.
- [26] Chang H C, Healy T W, Matijević E. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents: III. Adsorption on spherical colloidal hematite particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, **92**(2): 469-478.
- [27] Wu Y W, Yue Q Y, Gao Y, Ren Z F, Gao B Y. Performance of bimetallic nanoscale zero-valent iron particles for removal of oxytetracycline[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **69**: 173-182.
- [28] Su Y M, Adeleye A S, Keller A A, *et al.* Magnetic sulfide-modified nanoscale zerovalent iron (S-nZVI) for dissolved metal ion removal[J]. *Water Research*, 2015, **74**: 47-57.
- [29] Kim C, Zhou Q H, Deng B L, *et al.* Chromium(VI) reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35** (11): 2219-2225.
- [30] Jia Z Z, Shu Y H, Huang R L, *et al.* Enhanced reactivity of nZVI embedded into supermacroporous cryogels for highly efficient Cr(VI) and total Cr removal from aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2018, **199**: 232-242.
- [31] Dong H R, Deng J M, Xie Y K, *et al.* Stabilization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **332**: 79-86.

CONTENTS

Health Impact Attributable to the Control of PM _{2.5} Pollution in China During 2013-2017	ZHANG Meng-jiao, SU Fang-cheng, XU Qi-xiang, <i>et al.</i> (513)
Contributions of Emissions Reduction and Regional Meteorological Conditions to Air Quality Improvement	WU Wen-qi, ZHANG Kai-shan (523)
Air Pollution Characteristics and Quantitative Evaluation of Multi-scale Transport in the Beijing-Tianjin-Hebei Region in January, 2016	YAO Sen, ZHANG Han-yu, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (534)
Influence of Burning Fireworks on the Atmosphere During the Spring Festival in Guangzhou in 2020	PEI Cheng-lei, WANG Yu-jun, BI Yan-ru, <i>et al.</i> (546)
Source Apportionment and Optical Properties of Fine Particles Associated with Regional Pollution in the Yangtze River Delta	XIA Li, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (556)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Ions in Particulate Matter Under Different Weather Processes in Nanjing	ZHANG Yang, WANG Hong-lei, LIU An-kang, <i>et al.</i> (564)
Size Distribution of Aerosol Hygroscopic Growth Factors in Winter in Tianjin	DING Jing, ZHANG Yu-fen, ZHENG Nai-yuan, <i>et al.</i> (574)
Time-Determination and Contribution Analysis of Transport, Retention, and Offshore Backflow to Long-Term Sand-Dust Coupling	ZHANG Zhe, QIAO Li-ping, ZHOU Min, <i>et al.</i> (584)
Characterization, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} -bound PAHs During Autumn and Winter in Luoyang City	QI Jing-wen, ZHANG Rui-qin, JIANG Nan, <i>et al.</i> (595)
Characteristics, Meteorological Influences, and Transport Source of Ozone Pollution in Zhengzhou City	WANG Xu-dong, YIN Sha-sha, WANG Jian, <i>et al.</i> (604)
Nonlinear Response Characteristics and Control Scheme for Ozone and Its Precursors Based on Orthogonal Experimental Methods	LI Guang-yao, CHEN Qiang, GUO Wen-kai, <i>et al.</i> (616)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Automobile Industrial Park of Shanghai	YE Lu, TAI Qing-qing, YU Hua-ming (624)
Establishment of a High-resolution Anthropogenic Emission Inventory and Its Evaluation Using the WRF-Chem Model for Lanzhou	GUO Wen-kai, LI Guang-yao, CHEN Bing, <i>et al.</i> (634)
Trends in Vehicle Emissions in Sichuan Province, 2010-2017	LI Yuan, SHI Jia-cheng, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (643)
Bioavailability and Ecological Risk Assessment of Cadmium in the Sea-Land Interaction Sediments of the Pearl River Delta	WANG Fang-ting, BAO Ke, CHEN Zhi-hua, <i>et al.</i> (653)
Distribution, Sources, and Ecological Risks of Polyfluoroalkyl Substances in the Surface Water of the Wuliangshai Watershed	SHI Rui, MAO Ruo-yu, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (663)
Distribution Characteristics of Microplastics in Ice Sheets and Its Response to Salinity and Chlorophyll a in the Lake Wuliangshai	WANG Zhi-chao, YANG Jian-lin, YANG Fan, <i>et al.</i> (673)
Effect of Check Dam on Phosphorus Transport and Retention in the Qingshui River, in Zhangjiakou City	WANG Wei, LI Xu-yong (681)
Characteristics of Phosphorus Speciation and Genesis in Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir	YANG Fan, WANG Li-jing, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (688)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in Lake Chaohu Sediments and Pollution Evaluation	WANG Yan-ping, XU Wei-wei, HAN Chao, <i>et al.</i> (699)
Sediment Pollution Characteristics and Dredging in the Nanfei River Estuary, Chaohu Lake	YANG Pan, YANG Chun-hui, MA Xin-yu, <i>et al.</i> (712)
Effect of Oxidation Strengthening on In-situ Phosphorus Immobilization of Calcium Hydroxide	XU Chu-tian, LI Da-peng, YUE Wei, <i>et al.</i> (723)
Impact of Rainfall-Runoff Events on Methane Emission from Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	CHEN Min, XU Hao-ting, WANG Xue-zhu, <i>et al.</i> (732)
Water-air Carbon Dioxide Exchange and Nutritional Controls in a Typical Karst River	LIU Rui, ZHANG Jin, CHEN Zu-sheng, <i>et al.</i> (740)
Occurrence of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Representative Drinking Water Resources in Jiangsu Province	WANG Long-fei, CHENG Yi-qun, HU Xiao-dong, <i>et al.</i> (749)
Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Tailings Ponds	HUANG Fu-yi, ZHU Yong-guan, SU Jian-qiang (761)
Hydrochemical Characteristics and Origin of Groundwater in the Central Guohe River Basin	ZHENG Tao, JIAO Tuan-li, HU Bo, <i>et al.</i> (766)
Hydrochemical Characteristics and Analysis of the Qilihai Wetland, Tianjin	HE Ming-xia, ZHANG Bing, XIA Wen-xue, <i>et al.</i> (776)
Effects of Straw Mulching and Nitrogen Reduction on the Distribution of Soil Nitrogen and Groundwater Nitrogen Pollution	ZHANG Wan-feng, YANG Shu-qing, SUN Duo-qiang, <i>et al.</i> (786)
Precision of eDNA Metabarcoding Technology for Biodiversity Monitoring of Eukaryotic Phytoplankton in Lakes	ZHANG Li-juan, XU Shan, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (796)
Effect of Phytoplankton Community Composition and Size Structure on Light Absorption Properties	HUANG Xin, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (808)
Periphytic Algae Community Structure and Its Relation to Environment Factors in the Main Stream of the Songhua River from 2014 to 2019	YU Zong-ling, CHEN Wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (819)
Diversity and Function Prediction of Bacterioplankton Under Human Disturbance in the Main Stream of the Laoguan River Before and After the Flood Season	HAN Xue-mei, GONG Zi-le, YANG Xiao-ming, <i>et al.</i> (831)
Seasonal Removal Efficiency and Degradation Products of Two Typical PPCPs in Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Chao-yu, YANG Yi-xiao, ZHANG Ning, <i>et al.</i> (842)
Removal of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes from Urban Rivers Using Artificial Ecosystems	ZHOU Hai-dong, HUANG Li-ping, CHEN Xiao-meng, <i>et al.</i> (850)
Distribution Characteristics of Viruses Microorganisms in a Water Supply System with Combined Ultraviolet Chloramine Disinfection	HAN Xue, SUN Jian-wei, ZHANG Li, <i>et al.</i> (860)
Removal of Oxytetracycline from Water Using Blast Furnace Slag Loaded Sulfide Nanoscale Zero-valent Iron	SUN Qiu-nan, ZHANG Rong-bin, DENG Man-jun, <i>et al.</i> (867)
Heavy Metal Ion Adsorption Properties and Stability of Amine-sulfur Modified Biochar in Aqueous Solution	WANG Cun-shi, HE Min-xia, ZHOU Feng, <i>et al.</i> (874)
Characteristics and Removal Mechanism of an Electro-Hybrid Ozonation-Coagulation System in the Treatment of Organic Matters	XIE Xin-yue, XU Jian-jun, ZHANG Shao-hua, <i>et al.</i> (883)
Enhancement Effects and Mechanisms of Microscale Zero Valent Iron on the Performance of Anaerobic Co-digestion of Waste Activated Sludge and Food Waste	CHEN Sheng-jie, YAO Fu-bing, PI Zhou-jie, <i>et al.</i> (891)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils Surrounding a Typical Industrial Area of Henan Province	MENG Xiao-fei, GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (900)
Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Greenbelt Soils of Nanjing City	CHEN Jia-lin, LI Ren-ying, XIE Xiao-jin, <i>et al.</i> (909)
Remediation Effect of Compound Modifier FZB on Arsenic and Cadmium Contaminated Soil	DING Ping, HE Yu-long, HE Huan, <i>et al.</i> (917)
Remediation of Cd Contaminated Acidic Rice Fields Using the Combined Application of Lime and Organic Matter	LI Guang-hui, CHENG Qing, CHEN Hong (925)
Effect and Mechanism of Foliar Application Nano-MnO ₂ on Cadmium Enrichment of Rice	ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Xiao-yue, <i>et al.</i> (932)
Characteristics of Cadmium Enrichment and Pollution Evaluation of a Soil-Crop System in a Typical Karst Area	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (941)
Comparison of Enrichment and Transport of Cadmium in the Fruit of High and Low Enrichment Pepper Varieties and Its Distribution in Subcells	SHAO Xiao-qing, HE Zhang-mi, XU Wei-hong (952)
Cadmium Accumulation Characteristics of Four Herbs	CHEN Di, LI Bo-qun, YANG Yong-ping, <i>et al.</i> (960)
Characteristics of Dissolved Organic Carbon Loss in Purple Soil Sloping Fields with Different Fertilization Treatments	XIONG Zi-yi, ZHENG Jie-bing, WANG Dan, <i>et al.</i> (967)
Effects of Precipitation Changes on Plant Community Diversity and Soil C:N:P Ecological Stoichiometric Characteristics in a Desert Steppe of China	GAO Jiang-ping, ZHAO Rui-feng, ZHANG Li-hua, <i>et al.</i> (977)
Effect of Water Management on Rice Growth and Rhizosphere Priming Effect in Paddy Soils	LIN Sen, XIAO Mou-liang, JIANG Jia-bin, <i>et al.</i> (988)
Effects of Copper Pollution on Microbial Communities in Wheat Root Systems	GE Yi, XU Min-min, XU Shao-hui, <i>et al.</i> (996)
Ozone Pollution, Nitrogen Addition, and Drought Stress Interact to Affect Non-structural Carbohydrates in the Leaves and Fine Roots of Poplar	LI Pin, ZHOU Hui-min, FENG Zhao-zhong (1004)
Review of Screening and Applications of Organic Tracers in Fine Particulate Matter	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i> (1013)