

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第6期

Vol.38 No.6

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

|                                                        |                                                |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| PM <sub>2.5</sub> 浓度空间分异模拟模型对比:以京津冀地区为例 .....          | 吴健生,王茜,李嘉诚,涂媛杰(2191)                           |
| 北京地区近35年大气污染扩散条件变化 .....                               | 郭淳薇,孙兆彬,李梓铭,张小玲,杨慧玲(2202)                      |
| 北京市典型区域夏季降水及其对大气污染物的影响 .....                           | 韩力慧,张海亮,向欣,张鹏,程水源,魏巍(2211)                     |
| 北京山谷风环流特征分析及其对PM <sub>2.5</sub> 浓度的影响 .....            | 董群,赵普生,王迎春,苗世光,高健(2218)                        |
| 北京市建筑施工扬尘排放特征 .....                                    | 薛亦峰,周震,黄玉虎,王堃,聂滕,聂磊,秦建平(2231)                  |
| 生物质成型燃料锅炉挥发性有机物排放特征 .....                              | 吴昌达,张春林,白莉,沈丽冉,王伯光,刘军,杨立辉(2238)                |
| 广州番禺大气成分站复合污染过程VOCs对O <sub>3</sub> 与SOA的生成潜势 .....     | 邹宇,邓雪娇,李菲,殷长泰(2246)                            |
| 南京北郊大气臭氧周末效应特征分析 .....                                 | 王俊秀,安俊琳,邵平,邹嘉南,林旭,张玉欣(2256)                    |
| 亚热带稻区大气氨/铵态氮污染特征及干湿沉降 .....                            | 王杰飞,朱潇,沈健林,曾冠军,王娟,吴金水,李勇(2264)                 |
| 宣威肺癌高发区燃煤排放颗粒物中铁的价态及其氧化性 .....                         | 王强翔,谭正莹,赵慧,李继华,田林玮,王青曜,米持真一,吕森林(2273)          |
| 垃圾焚烧厂区二噁英污染及厂区工人呼吸暴露评估 .....                           | 杜国勇,汪倩,张姝琳,张素坤,邓春萍,张洪铭,朱盟翔,蒋昕,朱成旺,任燕玲(2280)    |
| 重庆市新型干法水泥厂汞排放特征 .....                                  | 张成,张雅惠,王永敏,王定勇,罗程钟,徐凤,何秀清(2287)                |
| 轻型汽油车简易瞬态工况法与定容全流稀释采样法(CVS)的排放相关性 .....                | 王鸿宇,黄成,胡馨遥,李莉,陈勇航,徐健(2294)                     |
| 不同排放标准公交车燃用生物柴油颗粒物排放特性 .....                           | 楼狄明,赵成志,徐宁,谭丕强,胡志远(2301)                       |
| 西江水氢氧同位素组成的空间变化及环境意义 .....                             | 许琦,李建鸿,孙平安,何师意,于爽(2308)                        |
| 基于SWAT与DNDC模型对比研究亚热带流域氮淋溶与输出过程 .....                   | 韩宁,陈维梁,高扬,郝卓,于贵瑞(2317)                         |
| 三峡库区澎溪河与磨刀溪电导率等水质特征与水华的关系比较 .....                      | 姜伟,周川,纪道斌,刘德富,任豫霜,Douglas Haffner,谢德体,张磊(2326) |
| 滇池草海间隙水与上覆水氮磷时空变化特征 .....                              | 王一茹,王圣瑞,焦立新,张云,高秋生,杨枫(2336)                    |
| 香溪河沉积物、间隙水的磷分布特征及释放通量估算 .....                          | 罗玉红,聂小倩,李晓玲,戴泽龙,胥焘,黄应平(2345)                   |
| 大冶湖表层水和沉积物中重金属污染特征与风险评价 .....                          | 张家泉,田倩,许大毛,占长林,刘婷,姚瑞珍,刘先利,肖文胜(2355)            |
| 海水淡化低温多效蒸馏工艺(LT-MED)沿程溴代消毒副产物的生成 .....                 | 齐菲,孙迎雪,杨哲,胡春芳,常学明,胡洪营(2364)                    |
| 两种水体铜配合容量测试方法的适用性比较及应用 .....                           | 王晨烨,姜括,谢文龙,汪磊(2373)                            |
| 高地下水位地区透水铺装控制径流污染的现场实验 .....                           | 金建荣,李田,时珍宝(2379)                               |
| 稳定型纳米零价铁去除地下水中2,4-二氯苯酚 .....                           | 张永祥,常杉,李飞,徐毅,高维春(2385)                         |
| 超声、紫外增强H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KI降解磺胺甲基嘧啶 ..... | 魏红,孙博成,杨小雨,李克斌(2393)                           |
| 不同铅负载量改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比 .....                         | 姜博汇,林建伟,詹艳慧,邢云青,黄宏,储鸣,王星星(2400)                |
| 铁炭内电解垂直流人工湿地对污水厂尾水深度脱氮效果 .....                         | 郑晓英,朱星,周翔,徐亚东,王菊,韦诚,高雅洁,周橄(2412)               |
| 组合生物滤池对养殖废水的净化效率及影响因素分析 .....                          | 张世羊,张胜花,张翔凌,王广军(2419)                          |
| 温度对聚磷菌活性及基质竞争的影响 .....                                 | 张玲,彭党聪,常蝶(2429)                                |
| 海洋厌氧氨氧化菌的富集培养及其脱氮特性 .....                              | 冯莉,于德爽,李津,单晓静,杨振琳(2435)                        |
| 不同生物过滤系统铵态氮转化速率及生物膜特性分析 .....                          | 周洪玉,韩梅琳,仇天雷,高敏,孙兴滨,王旭明(2444)                   |
| 磷酸盐对厌氧氨氧化活性污泥脱氮效能的影响 .....                             | 周正,刘凯,王凡,林兴,李祥,黄勇,顾澄伟(2453)                    |
| 碳源胁迫下脱氮除磷颗粒污泥性能变化及其机制 .....                            | 秦诗友,陈威,马兆瑞,刘小英,陈晓国,余文韬,夏媛媛,黄健(2461)            |
| 外源Ca <sup>2+</sup> 对SBR启动期活性污泥胞外多聚物的动态影响 .....         | 任丽飞,杨新萍,张雯雯(2470)                              |
| 膨胀污泥中丝状菌的分离鉴定与特性分析 .....                               | 张崇森,牛全睿,徐丽梅,王陇梅,王岱,武少华(2477)                   |
| 反硝化悬浮填料适用性及其微生物群落结构解析 .....                            | 谭阳,李激,徐巧,付磊,尤世界,王硕(2486)                       |
| 硫代硫酸钠对排硫硫杆菌固碳能力的影响及其作用机制 .....                         | 李欢,王磊,王亚楠(2496)                                |
| 关帝山森林土壤真菌群落结构与遗传多样性特征 .....                            | 乔沙沙,周永娜,柴宝峰,贾彤,李鑫(2502)                        |
| 基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析 .....                       | 陈秀端,卢新卫(2513)                                  |
| 基于蒙特卡罗模拟的土壤环境健康风险评价:以PAHs为例 .....                      | 佟瑞鹏,杨校毅(2522)                                  |
| Eh、pH和铁对水稻土钾释放的影响机制 .....                              | 钟松雄,尹光彩,陈志良,林亲铁,黄润林,刘德玲,彭焕龙,黄玲,王欣,蒋晓璐(2530)    |
| 典型土壤不同提取态Cd与水稻吸收累积的关系 .....                            | 陈齐,邓潇,陈珊,侯红波,彭佩钦,廖柏寒(2538)                     |
| 复合改良剂对Cd污染稻田早晚稻产地修复效果 .....                            | 陈立伟,杨文骏,辜娇峰,周航,高子翔,廖柏寒(2546)                   |
| 两种钝化剂对土壤Pb、Cd、As复合污染的菜地修复效果 .....                      | 田桃,雷鸣,周航,杨文骏,廖柏寒,胡立琼,曾敏(2553)                  |
| 大豆和小麦根系对非的吸持作用及其生物有效性 .....                            | 王红菊,李倩倩,沈羽,顾若尘,盛好,占新华(2561)                    |
| 源自腐殖土的溶解性有机质组分对棕壤和黑土吸附苯并三唑的影响 .....                    | 杨宁伟,毕二平(2568)                                  |
| 地形、树种和土壤属性对喀斯特山区土壤胞外酶活性的影响 .....                       | 罗攀,陈浩,肖孔操,杨利琼,文丽,李德军(2577)                     |
| 长期定位有机物料还田对关中平原冬小麦-玉米轮作土壤N <sub>2</sub> O排放的影响 .....   | 郝耀旭,刘继璇,袁梦轩,周应田,杨学云,顾江新(2586)                  |
| 基于大气被动式采样的人体头发中类二噁英多氯联苯暴露的途径 .....                     | 袁浩东,白瑶,李秋旭,王英,金军(2594)                         |
| 广西刁江野生鱼类重金属积累特征及其健康风险评价 .....                          | 王俊能,马鹏程,张丽娟,陈棉彪,黄楚珊,柳晓琳,胡国成,许振成(2600)          |
| 活性炭在中高温条件下对玉米秸秆厌氧发酵的影响 .....                           | 甘荣,葛明民,刘勇迪,贾红华,闫志英,雍晓雨,吴夏荒,周俊(2607)            |
| 工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展 .....                       | 王红丽,杨肇勋,景盛翱(2617)                              |
| 《环境科学》征稿简则(2452) 《环境科学》征订启事(2560) 信息(2201, 2230, 2384) |                                                |

# 稳定型纳米零价铁去除地下水中 2,4-二氯苯酚

张永祥, 常杉\*, 李飞, 徐毅, 高维春

(北京工业大学水质工程与水环境恢复北京市重点实验室, 北京 100124)

**摘要:** 为改善纳米零价铁(NZVI)在水溶液中容易发生团聚和易被氧化的缺点. 本文研究利用廉价易得的环境友好型材料羧甲基淀粉钠(CMS)对NZVI进行包覆改性, 利用空间位阻效应提高其分散悬浮性. 利用透射电镜和X射线衍射研究了改性后的纳米铁微观结构及物相组成, 通过化学实验研究其对2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)的去除效果. 结果表明, 改性后的NZVI直径大约在80~100 nm, 呈链状或分散颗粒分布, 主要物质组成为零价铁, 具有强还原性. 当CMS的比例为80.00%时, 悬浮性最佳; 经过CMS包覆改性后, NZVI还保留原有的活性, 在不同包覆比例对于2,4-DCP的去除效果的实验中发现, 同样CMS比例为80%时去除效果最好, 达到83.69%, 且有明显的脱氯降解过程.

**关键词:** 地下水修复; 纳米零价铁; 2,4-二氯苯酚; 分散; 降解

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)06-2385-08 DOI: 10.13227/j. hjkx. 201609254

## Removal of 2,4-dichlorophenol in Underground Water by Stabilized Nano Zero-valent Iron

ZHANG Yong-xiang, CHANG Shan\*, LI Fei, XU Yi, GAO Wei-chun

(Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** To restrain the nano zero-valent iron (NZVI) in aqueous solution from being reunited and oxidized, this paper used sodium carboxymethyl starch (CMS), which is an environmentally friendly and cheap material, for coating and surface modification of NZVI so as to improve its dispersity and suspension property. Transmission Electron Microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to study the microstructure and components of the modified NZVI, and the 2,4-dichlorophenol 2,4-(DCP) removal efficiency was researched through chemical experiment. Experiments showed that the modified NZVI was about 80~100 nm in diameter, present as chain or dispersed particles. The main component was zero-valent iron, and it had strong reducibility. When the proportion of CMS was 80.00%, the suspension property was the best; The NZVI after CMS coating and surface modification retained the original activity. In the experiment investigating the removal effect of 2,4-DCP using different proportion of cladding, the same finding was obtained. When the CMS's proportion was 80%, the removal effect was the best, reaching up to 83.69%, and the dechlorination and degradation were apparent.

**Key words:** underground water remediation; nano zero-valent iron; 2,4-dichlorophenol; disperse; degradation

纳米级零价铁(nano zero-valent iron, NZVI)作为一种强还原剂, 能够在弱酸环境下降解重金属<sup>[1]</sup>、硝酸<sup>[2]</sup>和卤代有机污染物<sup>[3, 4]</sup>. 纳米级零价铁相比普通零价铁具有更大的比表面积, 具有更高的反应活性, 在地下水修复领域已经得到普及. 向水体中注入纳米零价铁已经被证实是一种有效的处理污染的方法, 特别是对于污染源区域的治理<sup>[5]</sup>. 但是由于纳米颗粒自身的磁力和范德华力的作用, 零价铁颗粒很容易形成团聚, 从而影响其在多孔介质中的迁移传输距离<sup>[6, 7]</sup>. 在众多研究中, NZVI悬浮液被注入到地下水中, 研究检测其对氯代溶剂和溶解性氯代有机化合物的原位处理效果. 有研究表明, NZVI从注入点开始只有很短的迁移距离, 从而限制了它在污染地区的分布以及修复能力<sup>[8]</sup>. 同时由于纳米级零价铁的易氧化失活特性, 大大限制了

它的应用和发展.

氯酚类有机物(CPs)对生物体有毒害作用, 在生产过程中会进入环境, 对水体和土壤造成严重污染<sup>[9]</sup>. 氯酚由于其本身芳环结构和氯代原子的存在而具有很强的抗降解能力, 在给水处理中, 用常规工艺和生物处理难以降解<sup>[10]</sup>, 新型的电化学氧化法, 副产物中存在有一些含氯的中间产物, 致使氯代有机废水的毒性依然很高<sup>[11]</sup>, 处理成本也较高. Gillham等<sup>[12]</sup>提出零价铁可用于地下水的原位修复, 氯代有机物可以有效地被金属铁还原脱氯. 所以纳米零价铁成为了用于处理地下水中氯酚类有机

收稿日期: 2016-09-30; 修订日期: 2016-12-26

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2011BAC12B00)

作者简介: 张永祥(1962~), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为水资源和污染控制模拟技术, E-mail: yxzhang@bjut.edu.cn

\* 通信作者, E-mail: xxxcshine@163.com

物的热门材料,为了避免纳米级零价铁的团聚和易氧化作用,在保证其活性下采用一定的改性方法提高纳米铁颗粒的分散程度以保证化学反应正常进行是非常重要的。

近几年人们研究了较多的包覆材料,如聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素(CMC)<sup>[13, 14]</sup>、壳聚糖以及其他类型的包覆材料<sup>[15, 16]</sup>,这些物质不仅能有效阻止纳米铁的聚集和沉降,使其在水中保持良好的分散性,而且对纳米铁的活性影响较小。由于实际地下水介质表面多带负电,所以经常会选用带有负电荷的实验材料,令悬浮的NZVI由于静电斥力而保持分散,也不会带负电的土壤颗粒表面吸附<sup>[16, 17]</sup>。其中,羧甲基淀粉钠(CMS)是一种环境友好型材料,可用于食品、医药等工业中,并且价格低廉。能够起到修饰纳米铁并解决团聚现象的作用。在一定的比例下,能够让纳米铁保持良好的分散性,并且在保持分散性的前提下,还能够具有较高的活性,此类研究还未见报道。

因此,本研究用不同比例 of CMS 进行纳米铁的改性包覆,通过沉降实验对比其分散性和悬浮性,同时进行包覆材料对 2,4-二氯苯酚的去除实验,分析其反应活性,该结果对于应用纳米铁修复污染水体具有重要的意义,为纳米铁在地下水环境原位修复的运用奠定了理论基础。

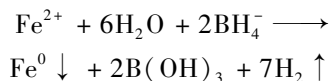
## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

本实验的试剂主要为羧甲基淀粉钠(上海麦克林生化科技有限公司,分析纯)、硫酸亚铁(天津市福晨化学试剂厂,分析纯)、硼氢化钠(天津市福晨化学试剂厂,分析纯)。其他试剂为无水乙醇(北京化工厂,分析纯)、氮气(工业级)。

### 1.2 羧甲基淀粉钠包覆和未包覆纳米铁的合成

称取一定量的羧甲基淀粉钠(CMS 占总质量的质量分数为 0.00%、66.67%、75.00%、80.00%、83.33%,即质量比 CMS: Fe<sup>0</sup> 为 0:1、2:1、3:1、4:1、5:1)置于 1 000 mL 的三口烧瓶中,加入 250 mL 脱氧去离子水,持续通入氮气 15 min 确保脱氧,同时不断搅拌至透明黏稠状。称取一定量的硫酸亚铁(FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)加入 CMS 溶液中并不断搅拌通氮气,待 FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 全部溶解后用蠕动泵以 4 000 μL·min<sup>-1</sup> 的速率滴入硼氢化钠溶液(NaBH<sub>4</sub> 与 Fe<sup>2+</sup> 摩尔比约为 2.2:1) 250 mL 至溶液完全蠕入三口烧瓶中。反应方程为:



反应过程始终通入氮气脱氧,滴加完毕后继续搅拌 15 min 以便生成的氢气完全排出,此时制备出的纳米铁溶液即是稳定型纳米零价铁溶液。用溶剂过滤器将制备好的 CMS-Fe 颗粒进行抽滤,并用去离子水和乙醇清洗 3 次,去除杂质离子,为保证颗粒不被氧化,在抽滤过程中向溶液持续通氮气脱氧,抽滤完成后迅速放入真空干燥箱中,控制温度为 70℃,时间为 600 min,进行干燥处理,备用。

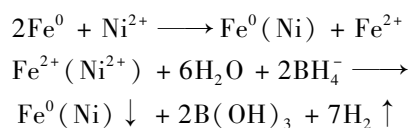
将干燥好的纳米颗粒进行透射电镜(TEM)表征(JEOL JEM-2100)和 X 射线衍射(XRD)分析(D8ADVANCE)。

### 1.3 不同包覆比例纳米铁的沉降实验及其分散性

将不同浓度配比的 CMS 改性的稳定型纳米零价铁溶液以及未改性的纳米零价铁溶液浓度控制在 1 g·L<sup>-1</sup>,吸取混合均匀的悬浊液于比色皿中,将比色皿注满(比色皿上边缘形成凸液面),盖上塑料盖,摇晃使内部溶液分散均匀,迅速放入紫外可见分光光度计(尤尼柯 2082S UV/VIS)中,扫描波长为 508 nm,扫描时间为 5 400 s,进行动力学测试。

### 1.4 不同包覆比例纳米铁去除水中 2,4-二氯酚的实验

在零价铁表面镀上另一种还原电位高的金属,形成双金属材料可加快零价铁腐蚀速度,提高零价铁的反应活性,从而大大提高对氯代烃的还原脱氯速率<sup>[18]</sup>。为使反应能够快速进行,在实验中加入不与 2,4-DCP 反应的镍(Ni)作为催化剂,形成 Fe/Ni 双金属。张卫华<sup>[19]</sup>的研究表明,双金属中 Ni 的质量分数由 2% 提高到 5% 时,脱氯效果显著增加。当 Ni 质量分数继续增加到 10% 时,脱氯效果虽然也继续增加,但没有前者明显。所以,本着经济原则,本实验双金属中 Ni 的质量分数选用 5%。称取质量分数占 Fe<sup>0</sup> 为 5% 硫酸镍(NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)颗粒,加入到 CMS 改性的稳定型纳米零价铁溶液中,搅拌 15 min,使铁和镍反应完全。由于和镍反应生成的 Fe<sup>2+</sup> 会被溶液中过量的 NaBH<sub>4</sub> 还原成 Fe<sup>0</sup>。反应方程式如下:



将 300 mL 一定浓度的 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)溶液置于 500 mL 试剂瓶中,保持溶液为中性条件,加入一定量的改性纳米铁,在 20℃ 恒温条件

下,以  $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的振荡速度反应. 在不同时间(1 min、5 min、10 min、20 min、30 min、60 min、90 min、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h、7 h)用注射器取样并通过  $0.45 \mu\text{m}$  和  $0.22 \mu\text{m}$  的聚醚砜水系滤头进行过滤,达到污染物与改性纳米贴铁颗粒的分离作用,利用高效液相色谱仪对 2,4-DCP 及其降解产物 2-氯酚(2-cp)、4-氯酚(4-cp)、苯酚(p) 的浓度进行测定,实验采用 C18 色谱柱,流动相为甲醇(60%)和去离子水(40%)的混合液,流速为  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,柱温  $30^\circ\text{C}$ ,在此条件下 2,4-DCP 的保留时间大约在 8min 左右. 通过比对峰面积/浓度标线,计算出不同时刻水中 2,4-DCP、2-cp、4-cp、p 的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性和未改性纳米铁的微观结构

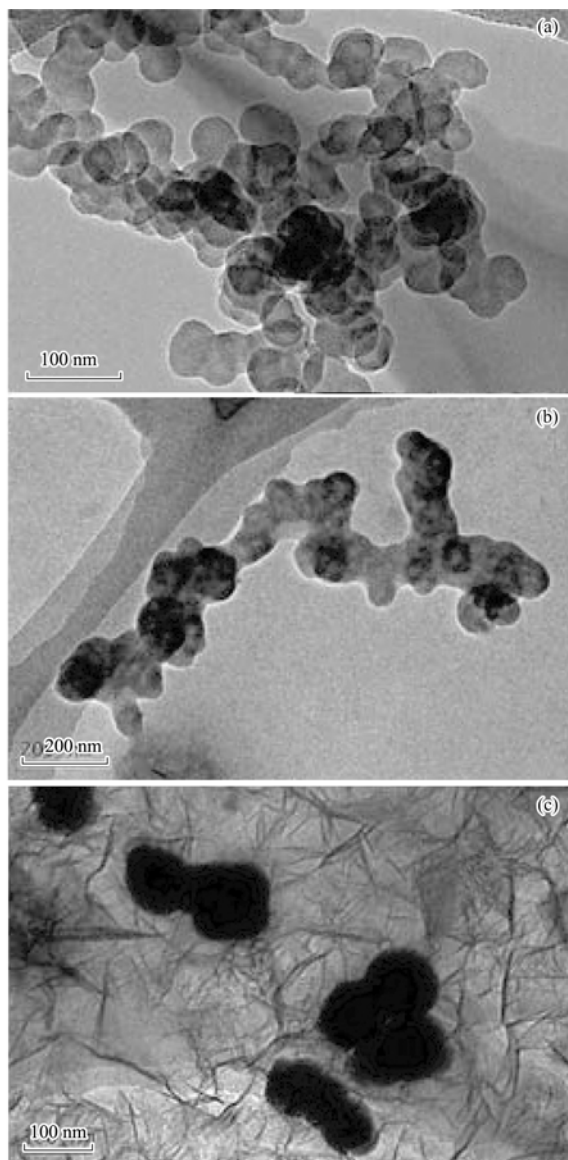
根据 TEM 表征可以发现,通过液相还原法制备出的纯 NZVI 颗粒[图 1(a)],颗粒形状为球形,粒径通常在  $40 \sim 80 \text{ nm}$ ,为纳米级材料. 但纯 NZVI 颗粒之间相互吸引,团聚,分散效果较差. 而被改性过的 NZVI 颗粒,其中 CMS 所占比例为 80%,如图 1(b)和 1(c)所示,粒径明显增大,大约在  $80 \sim 100 \text{ nm}$  左右,这是由于外围包覆了羧甲基淀粉钠,同时 NZVI 的团聚现象有了很大的改善,为分散颗粒或者链状分布.

纳米颗粒的微观结构如图 2 所示,CMS 大分子中的羧基键能够吸附金属离子并且具有良好的机械性能,可通过双齿啮合或架桥作用<sup>[8]</sup>使其附着在纳米铁颗粒表面,令纳米颗粒直径变大. 由于表面的 CMS 大分子存在,纳米铁颗粒之间的磁性引力减小,CMS 中所含的羟基也能够钝化纳米铁颗粒的表面<sup>[20]</sup>,从而有效阻止了颗粒团聚. 纳米铁颗粒在 CMS 的作用下以分散型颗粒或者条链状态存在.

图 3 的 XRD 特征图谱说明实验室制备的 CMS 改性纳米铁为零价铁,并且具有很高的还原性. 从中可以看到衍射峰与标准立方晶型  $\text{Fe}^0$  和正交晶型 CMS 一致,表明的确制备出目标产物,而且峰型尖锐,衍射强度高,说明产物晶型良好. 其中红色标识的特征峰是立方晶型  $\text{Fe}^0$  的特征衍射峰. 绿色标识的特征峰是正交晶型 CMS 的特征衍射峰,除此之外并未发现其他物质的衍射峰,说明所制备的产物纯正,无杂质.

### 2.2 改性和未改性纳米铁的沉降和分散稳定性

殷其亮<sup>[21]</sup>的研究表明,对于 nZVI/30% CMC 絮凝起主要作用、对于 nZVI/150% CMC、ZVI/500%



(a) NZVI; (b) 和 (c) CMS-NZVI

图 1 制备纳米铁的透射电镜图像

Fig. 1 TEM images of NZVI and CMS-NZVI

CMC 则是稳定起主要作用;随着改性剂添加量的增加稳定性逐渐增强,所以分散剂 CMS 采用质量比 CMS: $\text{Fe}^0$  为 0:1、2:1、3:1、4:1、5:1,即占总质量的质量分数为 0.00%、66.67%、75.00%、80.00%、83.33%. 图 4 为等浓度不同配比 CMS-Fe 的沉降曲线,CMS 分别占总质量的质量分数为 0.00%、66.67%、75.00%、80.00%、83.33%,横坐标为时间,纵坐标为测定时吸光度  $A$  与初始吸光度  $A_0$  的比值,表示为相对吸光度  $A/A_0$ . 由于比色皿壁上也会附着少量铁,所以吸光度始终不为 0. 从中可以看出,配比为 75.00% 与 80.00% 的 CMS-Fe 沉降缓慢,在 30 min 之后,沉降趋于平缓,且分散效果好,这是由于羧甲基淀粉钠分子层之间的空间位阻和静电斥

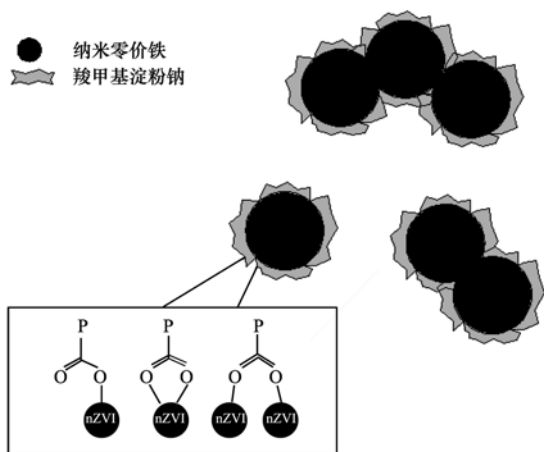
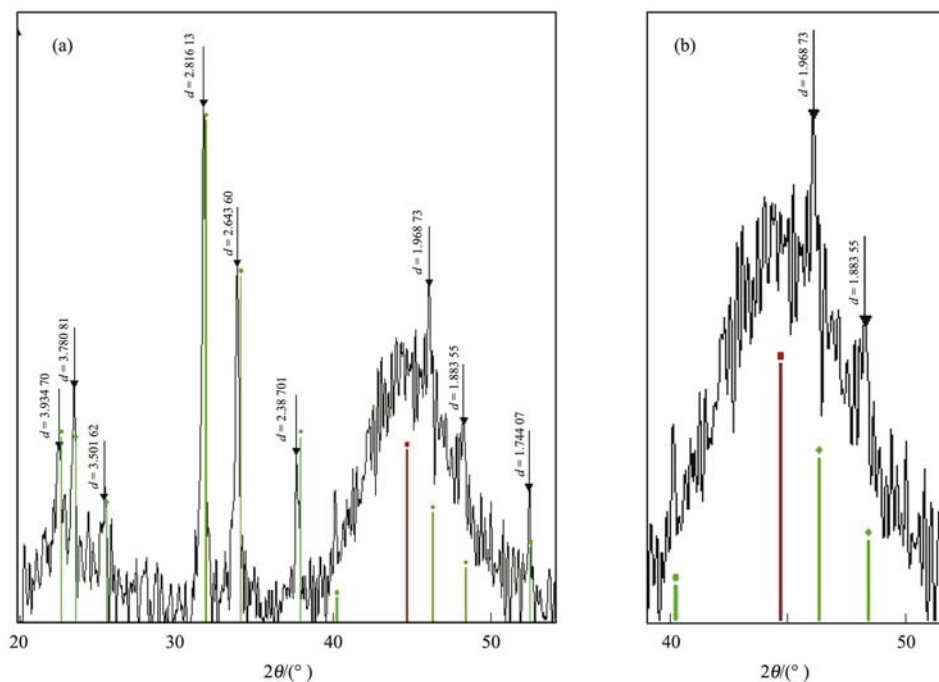


图2 改性纳米零价铁微观结构概念

Fig. 2 Concept microstructure of modified nano zero-valent iron



(b) 为 (a) 中对应位置的放大

图3 淀粉改性纳米铁的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD photographs of CMS-NZVI

分散悬浮性最好。

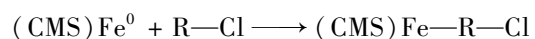
### 2.3 不同包覆比例纳米铁去除水中 2,4-二氯苯酚

当体系为酸性时,2,4-DCP 的降解速率最快,中性次之,碱性条件下几乎没有降解,另外在酸性条件下,2,4-DCP 呈分子状态易挥发,中性条件下挥发率很少,碱性条件下呈离子状态,不易挥发<sup>[22]</sup>。所以本实验采用中性条件下进行反应,既能保证较快的降解速率又可能减少挥发。

纯纳米零价铁颗粒在自身磁力和范德华力的作用下发生团聚,形成直观可见的大块团聚体,比表面积减小,与反应物接触面积也大大减少。当纳米零

价铁能够抵抗纳米铁颗粒之间的磁力吸引,令其团聚效果大大减弱从而增加其分散性;配比为 66.67% 与 83.33% 的 CMS-Fe 沉降较快,在 10 min 之后,沉降趋于平缓,且分散效果较差;然而配比为 0.00% 的 NZVI 沉降速度最快,在 5 min 之后,沉降趋于平缓,分散效果最差,几乎完全沉淀,由于纳米铁颗粒之间磁性的作用,颗粒与颗粒会很快聚集团聚在一起形成较大颗粒,随之由于重力会迅速下沉。通过对比不同 CMS 比例的 CMS-Fe 的沉降曲线,可以看出:CMS 比例过小或过大均不利于 NZVI 在水中的分散效果,只有在适当的比例才能使 NZVI 在水中的分散效果最佳,配比为 80.00% CMS-Fe 的沉降曲线最为平缓,最终相对吸光度为 0.713 说明其

价铁表面有分散剂 CMS 存在时,CMS 分子中含有的羧基能够与金属离子以双齿架桥的形式成键,从而将制备纳米金属颗粒的前体  $\text{Fe}^{2+}$  均匀分散在“纳米反应器”中,并在还原剂 ( $\text{NaBH}_4$ ) 还原下迅速成核,最终得到稳定分散的纳米颗粒<sup>[20]</sup>。此时的纳米铁颗粒比表面积要比纯纳米铁颗粒大得多,CMS 对于 2,4-DCP 也有一定吸附能力,可以与污染物 2,4-DCP 充分接触并发生脱氯反应,图 5 表示了 CMS-Fe/Ni 与氯酚反应的机制途径,与 2,4-DCP 的反应方程式如下:



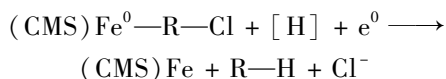
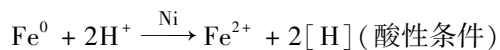
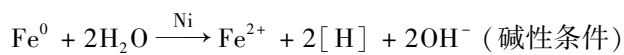


图 6 为不同类型纳米零价铁去除水中 2,4-DCP 的曲线. 从中可以看出纯  $\text{Fe}^0$  (CMS = 0.00%) 对于 2,4-DCP 的去除效果最差, 去除率大约在 23.62% 左右, 这是由于纯  $\text{Fe}^0$  在水中易团聚, 使其比表面积减少, 与污染物接触面积变少, 且容易被氧化失活. 而分散效果良好的纳米铁对于 2,4-DCP 的去除效率则大大增强. 当分散剂的比例从 66.67% 增加到

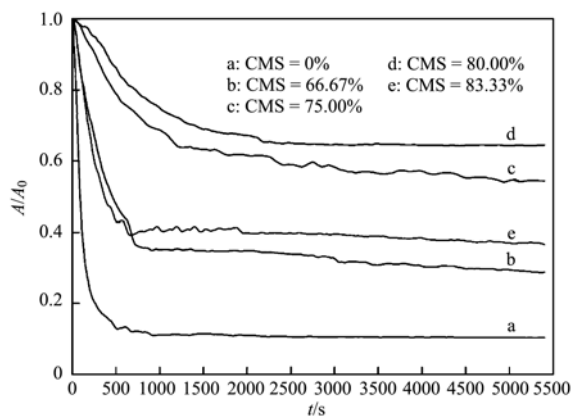


图 4 不同类型的纳米铁在水溶液中的沉降光谱曲线

Fig. 4 Spectral curves recorded for NZVI sedimentation in water

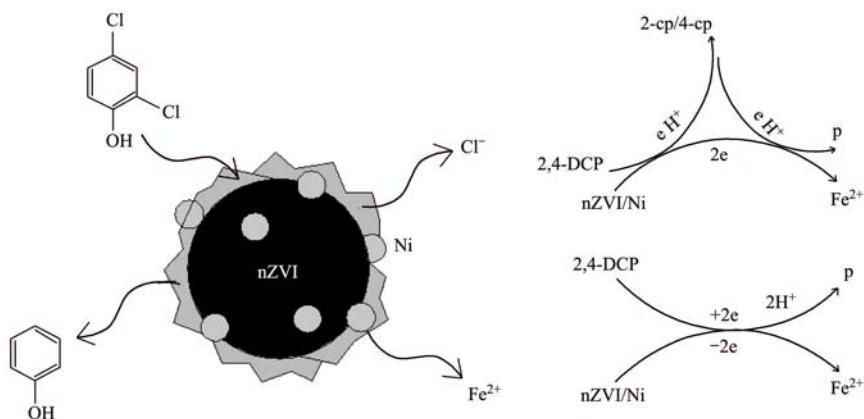


图 5 CMS-Fe/Ni 与 2,4-DCP 反应机制

Fig. 5 Mechanism for 2,4-DCP dechlorination by CMS-Fe/Ni

83.33% 时, 即 CMS:  $\text{Fe}^0$  为 2:1、3:1、4:1、5:1 时, 去除率分别为 61.32%、77.28%、83.69% 和 60.83%。

从图 6 中可以看出, 在投入分散型纳米铁聚合物后, 污染物 2,4-DCP 的浓度会在开始的 60 min 内迅速降低到达一个暂时的最低值, 然后会有小幅度的升高, 最后再不断降低, 浓度值在经过 300 min 后都基本趋于平稳. 这是由于包覆在纳米铁表面的 CMS 对于污染物有一个吸附作用, 在投入后能够迅速吸附污染物到材料表面, 增大了 NZVI 附近 2,4-DCP 浓度, 吸附的 2,4-DCP 被 NZVI 脱氯还原, 生成 2-cp、4-cp 和 p, 之后会发生脱附<sup>[23, 24]</sup>, 其中一部分污染物又慢慢解析到溶液中, 脱附速率大于降解速率, 所以此时溶液中的污染物浓度会有小幅提高. 同时分散剂的存在可以提高纳米铁的反应活性, 随着分散剂比例的增加, 聚合物的去除效率也随之增加, 去除效果越明显. 在污染物浓度一定时 (20  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), CMS 占聚合物比例越多, 去除效果越好, 当达到总量的 80.00% 时, 即 CMS:  $\text{Fe}^0$  = 4:1 时, 对

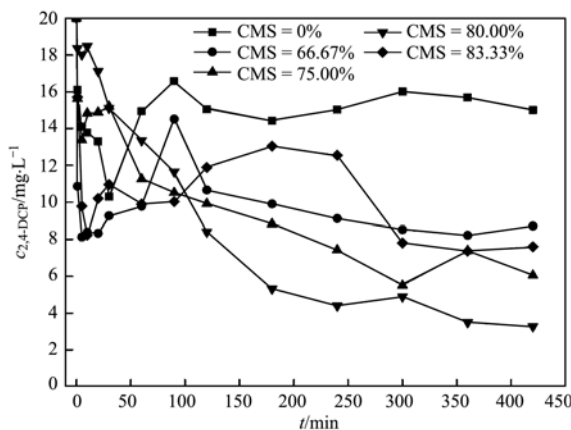


图 6 不同类型的纳米零价铁去除水中 2,4-DCP 浓度变化

Fig. 6 2,4-DCP removal by different NZVIs

于 2,4-DCP 的去除率最高, 达到了 83.69%. 之后随着比例的增加, 由于纳米铁颗粒表面 CMS 量过多, 阻碍铁与 2,4-DCP 接触, 去除率下降, 回到了 60.83%. 由此可以得出, 分散剂占聚合物的比例为 80.00% 时, 对于污染物的去除效果最好.

前文沉降分散性研究已证实了含量为 80% 的

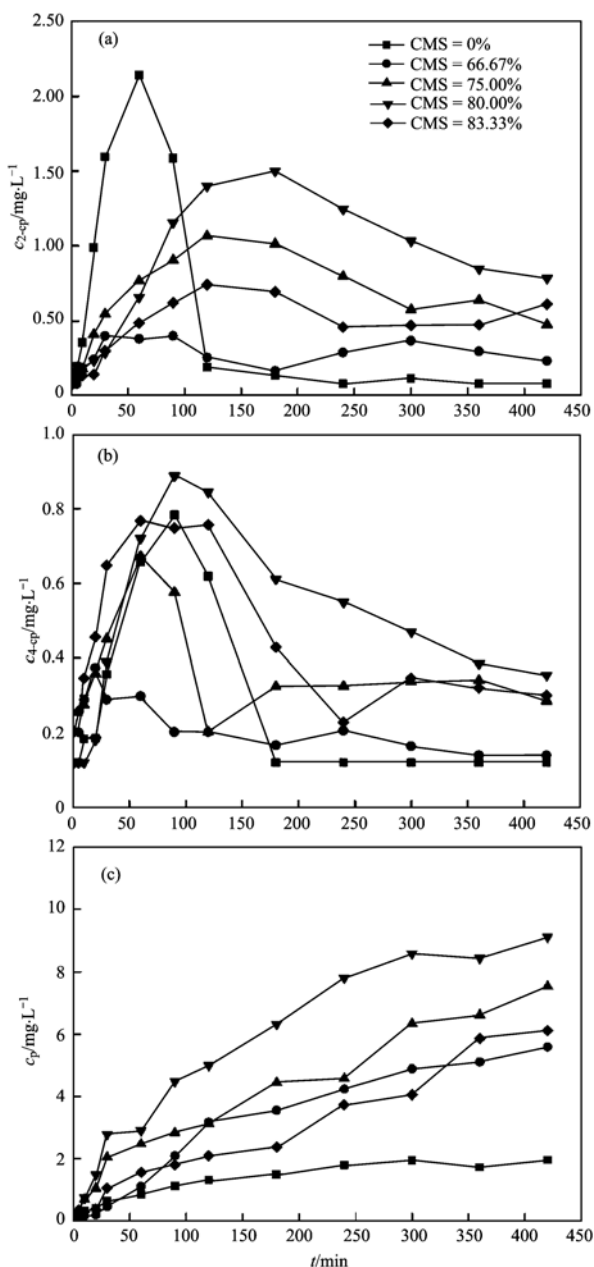


图7 2-cp、4-cp 和 p 的浓度变化

Fig. 7 Concentration changes of 2-cp, 4-cp and p

CMS 有助于增加纳米铁分散性,且分散性最好,可以推断这种良好的分散性更易促使纳米铁与 2,4-DCP 的接触作用,所以纳米铁包覆的 CMS 比例在高达一定程度:占总量 80% 时会有助于水中 2,4-DCP 的去除。

为了排除纳米铁复合材料对于污染物吸附作用的干扰,实验同时测定了 2,4-DCP 在脱氯降解过程中的中间产物及最终产物 2-cp、4-cp 及 p 的浓度。通过图 7(a) 和 7(b) 可以发现,2-cp 和 4-cp 的浓度都存在着波动,随反应的进行先升高后降低,而图 6 中同一时间 2,4-DCP 的浓度先降低再有部分回升,

说明这两种物质为 2,4-DCP 降解过程中的中间产物,能够再继续被降解转化成 p。本实验发现,2-cp 的浓度相对 4-cp 的浓度较高,在后期均降解脱氯变为最终产物 p。有研究发现,在厌氧环境下含卤芳烃的还原作用和反应物的吉布斯自由能有关,2-cp 和 4-cp 的标准吉布斯自由能 ( $\Delta G^\theta$ ) 分别为  $-56.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $-53.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [25]。所以 2,4-DCP 更倾向于生成吉布斯自由能更低的 2-cp。马淳安等 [26] 通过电化学氧化研究也发现,2,4-DCP 在电化学氧化过程中对位 C 是最容易发生亲核反应的位点,对位氯易从 2,4-DCP 苯环上脱去,所以 2-cp 更易生成。从图 7(c) 可发现,自反应开始时,便有 p 生成,说明目标污染物能够被  $\text{Fe}^0$  直接还原降解生成 p,反应进行 60 min 后, p 的浓度增长速率变快,可以说明此时 2-cp 和 4-cp 正在被降解为 p。

通过图 6 和图 7 的对比可以发现,2,4-DCP 既能先降解为 2-cp 或 4-cp 再降解为 p,也能够直接被脱氯降解为 p。用质量分数为 80% 的 CMS 的纳米铁聚合物举例计算,反应 420 min 后,2,4-DCP 含量为  $3.26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,此时 2-cp、4-cp 和 p 生成量分别为 0.78、0.36 和  $9.12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,可以算出 2,4-DCP 一共被去除了  $16.74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,其中被降解了共  $14.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,挥发加吸附共  $2.67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,大部分污染物被  $\text{Fe}^0$  还原降解,降解率为 84%。

### 3 结论

(1) 通过 TEM 和 XRD 的表征,可以说明 CMS 包覆的 NZVI 还具有纳米铁原有的特征结构和性质,由于 CMS 的改性包覆,令 NZVI 的粒径增加。同时包覆后的 NZVI 在水溶液中的分散悬浮性效果良好,包覆比例对于悬浮效果有较大影响,但规律不是随着包覆比例增加而增强,当 CMS 所占比例为 80.00% 时,分散悬浮性最好。

(2) 与未包覆的纳米零价铁相比,经 CMS 包覆改性后的纳米铁对于 2,4-DCP 的去除效果变好,但是效果也不是随包覆比例增加而增强,同样在 CMS 所占比例为 80.00% 时,去除效果最好,达到了 83.69%,这说明在悬浮性良好的情况下,分散性最佳,此时的 CMS-NZVI 具有最高的反应活性,与污染物接触面积最大,对于污染物的去除效果最好,能够大大提高 NZVI 的利用率。

(3) 在反应过程中,2,4-DCP 既能先脱去一个氯离子形成 2-cp 或者 4-cp,然后再继续脱氯生成 p,也能够直接脱去两个氯离子形成 p,降解率高达

84%, 对污染物去除效果明显。因此, 本文的研究结果对于 CMS-NZVI 在水环境污染原位修复中具有—定指导意义, 有实际应用价值。

#### 参考文献:

- [1] Wu Y J, Zhang J H, Xu X H, *et al.* Chromium (VI) reduction in aqueous solutions by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -stabilized  $\text{Fe}^0$  nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**(2-3): 1640-1645.
- [2] Yang G C C, Lee H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways [J]. *Water Research*, 2005, **39**(5): 884-894.
- [3] Tilston E L, Collins C D, Mitchell C R, *et al.* Nanoscale zerovalent iron alters soil bacterial community structure and inhibits chloroaromatic biodegradation potential in Aroclor 1242-contaminated soil[J]. *Environmental Pollution*, 2013, **173**: 38-46.
- [4] Xu J, Tan L S, Baig S A, *et al.* Dechlorination of 2, 4-dichlorophenol by nanoscale magnetic Pd/Fe particles; effects of pH, temperature, common dissolved ions and humic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **231**: 26-35.
- [5] Köber R, Hollert H, Hornbruch G, *et al.* Nanoscale zero-valent iron flakes for groundwater treatment[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, **72**(9): 3339-3352.
- [6] Busch J, Meißner T, Potthoff A, *et al.* Investigations on mobility of carbon colloid supported nanoscale zero-valent iron (nZVI) in a column experiment and a laboratory 2D-aquifer test system[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(18): 10908-10916.
- [7] 殷其亮, 李筱琴, 李瑛, 等. 羧甲基纤维素钠改性零价铁在石英砂中的迁移能力[J]. *化工进展*, 2013, **32**(7): 1598-1603.
- Yin Q L, Li X Q, Li Y, *et al.* Transport of CMC modified zero-valent iron particles in quartz sand[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, **32**(7): 1598-1603.
- [8] Cirtiu C M, Raychoudhury T, Ghoshal S, *et al.* Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre-and post-grafted with common polymers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, **390**(1-3): 95-104.
- [9] 程荣, 王建龙. 纳米  $\text{Fe}^0$  降解 2, 4-二氯酚的影响因素及其机理[J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 2007, **37**(1): 82-87.
- [10] Wang J L, Qian Y. Microbial degradation of 4-chlorophenol by microorganisms entrapped in carrageenan-chitosan gels [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(13): 3109-3117.
- [11] 祁文智, 王凡, 王辉, 等. Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2168-2174.
- Qi W Z, Wang F, Wang H, *et al.* Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode[J]. *Environment Science*, 2015, **36**(6): 2168-2174.
- [12] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron [J]. *Groundwater*, 1994, **32**(6): 958-967.
- [13] 李素君, 卫建军, 余江, 等. 羧甲基纤维素包覆纳米铁的制备及其分散性研究[J]. *环境科学与技术*, 2010, **33**(9): 15-18.
- Li S J, Wei J J, Yu J, *et al.* Preparation and dispersity of nanoiron particles coated with carboxymethyl cellulose [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **33**(9): 15-18.
- [14] 姬航, 何娟, 曹茜, 等. 羧甲基纤维素稳定纳米铁去除水中六价铬的研究[J]. *现代地质*, 2013, **27**(6): 1484-1488.
- Ji H, He X, Cao X, *et al.* Removal of chromium (VI) in water by carboxymethyl cellulose stabilized Nano zero-valent iron[J]. *Geoscience*, 2013, **27**(6): 1484-1488.
- [15] 冯婧微, 徐英侠, 兰希平, 等. 纳米零价铁的改性及其应用研究进展[J]. *材料导报*, 2014, **28**(15): 83-86, 97.
- Feng J W, Xu Y X, Lan X P, *et al.* Advances in modification and application of Nanoscale Zero-valent iron [J]. *Materials Review*, 2014, **28**(15): 83-86, 97.
- [16] 张威, 韩占涛, 刘守信. 一种悬浮纳米零价铁聚合物的制备与表征[J]. *湖北农业科学*, 2015, **54**(20): 5099-5102.
- Zhang W, Han Z T, Liu S X. Characterization and preparation for a suspension of Nano zero valent iron triblock polymers[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2015, **54**(20): 5099-5102.
- [17] 韩苗苗. 表面活性剂对纳米零价铁在多孔介质中强化迁移的影响研究[J]. *环境污染与防治*, 2015, **37**(8): 70-74.
- Han M M. Study on the effect of surfactants on the enhanced migration of nano-scale zero valent iron in porous media [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2015, **37**(8): 70-74.
- [18] 沈帆, 杨恩, 王伟, 等. 纳米 Fe/Ni 还原水中 2,4-二氯酚途径及 pH 的影响[J]. *环境科学与技术*, 2015, **38**(6): 151-155.
- Shen F, Yang E, Wang W, *et al.* Pathway of the reduction of 2, 4-dichlorophenol by nanoscale modified Fe/Ni and the effects of Ph[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **38**(6): 151-155.
- [19] 张卫华. 纳米 Ni/Fe 及超声辅助纳米 Ni/Fe 对水中氯代有机物脱氯研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2008. 113-114.
- Zhang W H. The study on dechlorination of chlorinated organic compounds in water by Ni/Fe nanoparticles and with assistance of ultrasound [D]. Changchun: Northeast Normal University, 2008. 113-114.
- [20] 祝敏平, 王向宇, 李芳, 等. 纳米铁的改性及其去除氯代有机物研究进展[J]. *化工进展*, 2011, **30**(12): 2747-2754, 2763.
- Zhu M P, Wang X Y, Li F, *et al.* Research progress on Nano-iron modification for the dechlorination of chlorinated organics [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, **30**(12): 2747-2754, 2763.
- [21] 殷其亮. 表面活性剂对纳米铁在多孔介质中迁移及 Cd(II) 去除的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2013. 27-28.
- Yin Q L. Transpot of surface modified zero-valent iron nanoparticles and the removal of Cd(II) [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013. 27-28.
- [22] 孙倩, 周海燕, 曹孟华, 等. ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2, 4-二氯酚的研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(11): 3833-3839.
- Sun J, Zhou H Y, Cao M H, *et al.* Degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution by ZVI/EDDS/air system [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(11): 3833-3839.
- [23] Jia H Z, Wang C Y. Adsorption and dechlorination of 2, 4-dichlorophenol (2,4-DCP) on a multi-functional organo-smectite templated zero-valent iron composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **191**: 202-209.

- [24] 黄超, 余兵, 李任超, 等. 有机膨润土负载纳米零价铁还原-类芬顿氧化降解 2,4-二氯苯酚[J]. 环境工程学报, 2015, **9** (8): 3643-3649.
- Huang C, Yu B, Li R C, *et al.* Combination of reduction and heterogeneous Fenton oxidation for removal of 2,4-DCP from aqueous solution using organobentonite-nanoscale zero valent iron [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9** (8): 3643-3649.
- [25] 徐江. 稳定化纳米级钡铁体系对水中 2,4-二氯苯酚的催化还原脱氯研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014. 35-38.
- Xu J. Catalytic reductive dechlorination of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution by stabilized Pd/Fe nanocomposite [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014, 35-38.
- [26] 马淳安, 王芬, 卢金金, 等. 2,4-二氯苯酚的电化学氧化降解反应研究[J]. 高等学校化学学报, 2013, **34** (12): 2850-2854.
- Ma C A, Wang F, Lu J J, *et al.* Studies on electrochemical oxidation reaction of 2,4-dichlorophenol on Pt electrode [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, **34** (12): 2850-2854.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                             |                                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Comparison of Models on Spatial Variation of PM <sub>2.5</sub> Concentration; A Case of Beijing-Tianjin-Hebei Region .....                                  | WU Jian-sheng, WANG Xi, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (2191)              |
| Change of Atmospheric Pollution Diffusion Conditions in Beijing in Recent 35 Years .....                                                                    | GUO Chun-wei, SUN Zhao-bin, LI Zi-ming, <i>et al.</i> (2202)            |
| Precipitation and Its Effects on Atmospheric Pollutants in a Representative Region of Beijing in Summer .....                                               | HAN Li-hui, ZHANG Hai-liang, XIANG Xin, <i>et al.</i> (2211)            |
| Impact of Mountain-Valley Wind Circulation on Typical Cases of Air Pollution in Beijing .....                                                               | DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2218)           |
| Fugitive Dust Emission Characteristics from Building Construction Sites of Beijing .....                                                                    | XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (2231)               |
| Characteristics of Volatile Organic Compounds Emitted from Biomass-pellets-fired Boilers .....                                                              | WU Chang-da, ZHANG Chun-lin, BAI Li, <i>et al.</i> (2238)               |
| Effect of VOCs on O <sub>3</sub> and SOA Formation Potential During the Combined Pollution Process in Guangzhou Panyu Atmospheric Composition Station ..... | ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (2246)                     |
| Characteristic Study on the "Weekend Effect" of Atmospheric O <sub>3</sub> in Northern Suburb of Nanjing .....                                              | WANG Jun-xiu, AN Jun-lin, SHAO Ping, <i>et al.</i> (2256)               |
| Atmospheric Ammonia/Ammonium-nitrogen Concentrations and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China .....                    | WANG Jie-fei, ZHU Xiao, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2264)             |
| Species of Iron in Size-resolved Particle Emitted from Xuanwei Coal Combustion and Their Oxidative Potential .....                                          | WANG Qiang-xiang, TAN Zheng-ying, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2273)        |
| Dioxin Pollution and Occupational Inhalation Exposure of PCDD/Fs in Municipal Solid Waste Incinerator .....                                                 | DU Guo-yong, WANG Qian, ZHANG Shu-lin, <i>et al.</i> (2280)             |
| Characteristics of Mercury Emissions from Modern Dry Processing Cement Plants in Chongqing .....                                                            | ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (2287)          |
| Correlations of Light-duty Gasoline Vehicle Emissions Based on VMAS and CVS Measurement Systems .....                                                       | WANG Hong-yu, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2294)            |
| Emission Characteristics of Particulate Matter from Diesel Buses Meeting Different China Emission Standards Fueled with Biodiesel .....                     | LOU Di-ming, ZHAO Cheng-zhi, XU Ning, <i>et al.</i> (2301)              |
| Spatial Variation and Environmental Significance of δ <sup>18</sup> O and δD Isotope Composition in Xijiang River .....                                     | XU Qi, LI Jian-hong, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (2308)                  |
| Comparative Study of SWAT and DNDC Applied to N Leach and Export from Subtropical Watershed .....                                                           | HAN Ning, CHEN Wei-liang, GAO Yang, <i>et al.</i> (2317)                |
| Comparison of Relationship Between Conduction and Algal Bloom in Pengxi River and Modao River in Three Gorges Reservoir .....                               | JIANG Wei, ZHOU Chuan, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2326)                 |
| Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in Sediment Pore Water and Overlying Water of Dianchi Caohai Lake .....           | WANG Yi-ru, WANG Sheng-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2336)            |
| Distribution and Emission Flux Estimation of Phosphorus in the Sediment and Interstitial Water of Xiangxi River .....                                       | LUO Yu-hong, NIE Xiao-qian, LI Xiao-ling, <i>et al.</i> (2345)          |
| Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment from Daye Lake .....                                                    | ZHANG Jia-quan, TIAN Qian, XU Da-mao, <i>et al.</i> (2355)              |
| Formation of Brominated Disinfection By-products in Low Temperature Multi-effect Distillation (LT-MED) Process for Seawater Desalination .....              | QI Fei, SUN Ying-xue, YANG Zhe, <i>et al.</i> (2364)                    |
| Applicability Comparison and Application Study of Two Methods for Determination of the Copper Complexing Capacity of Waters .....                           | WANG Chen-ye, JIANG Kuo, XIE Wen-long, <i>et al.</i> (2373)             |
| Performance of Applying Scale Permeable Pavements for Control of Runoff Pollution in an Area with High Groundwater Level .....                              | JIN Jian-rong, LI Tian, SHI Zhen-bao (2379)                             |
| Removal of 2,4-dichlorophenol in Underground Water by Stabilized Nano Zero-valent Iron .....                                                                | ZHANG Yong-xiang, CHANG Shan, LI Fei, <i>et al.</i> (2385)              |
| Enhancement of Sulfamerazine Degradation Under H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KI System by Ultrasound and UVA Irradiation .....                             | WEI Hong, SUN Bo-cheng, YANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (2393)              |
| Comparison of Phosphate Adsorption onto Zirconium-Modified Bentonites with Different Zirconium Loading Levels .....                                         | JINAG Bo-hui, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2400)          |
| Removal of Nitrogen in Municipal Secondary Effluent by a Vertical Flow Constructed Wetland Associated with Iron-carbon Internal Electrolysis .....          | ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, ZHOU Xiang, <i>et al.</i> (2412)             |
| Purification Efficiency and Influencing Factors of Combined Bio-filters for Aquaculture Wastewater .....                                                    | ZHANG Shi-yang, ZHANG Sheng-hua, ZHANG Xiang-ling, <i>et al.</i> (2419) |
| Effect of Temperature on PAO Activity and Substrate Competition .....                                                                                       | ZHANG Ling, PENG Dang-cong, CHANG Die (2429)                            |
| Enrichment and Nitrogen Removal Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria .....                                                       | FENG Li, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2435)                     |
| Ammonia Removal Rate and Microbial Community Structures in Different Biofilters for Treating Aquaculture Wastewater .....                                   | ZHOU Hong-yu, HAN Mei-lin, QIU Tian-lei, <i>et al.</i> (2444)           |
| Influence of Phosphate on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge .....                                                                               | ZHOU Zheng, LIU Kai, WANG Fan, <i>et al.</i> (2453)                     |
| Characteristics and Mechanism of Biological Nitrogen and Phosphorus Removal Granular Sludge Under Carbon Source Stress .....                                | QIN Shi-you, CHEN Wei, MA Zhao-nui, <i>et al.</i> (2461)                |
| Evolution of Extracellular Polymeric Substances of the Activated Sludge with Calcium Ion Addition During Set-up Period of Sequencing Batch Reactors .....   | REN Li-fei, YANG Xin-ping, ZHANG Wen-wen (2470)                         |
| Isolation, Identification and Characterization of the Filamentous Microorganisms from Bulking Sludge .....                                                  | ZHANG Chong-miao, NIU Quan-rui, XU Li-mei, <i>et al.</i> (2477)         |
| Applicability and Microbial Community Structure of Denitrification Suspended Carriers .....                                                                 | TAN Yang, LI Ji, XU Qiao, <i>et al.</i> (2486)                          |
| Effect of Thiosulfate on the Carbon Fixation Capability of <i>Thiobacillus thioparus</i> and Its Mechanism .....                                            | LI Huan, WANG Lei, WANG Ya-nan (2496)                                   |
| Characteristics of Fungi Community Structure and Genetic Diversity of Forests in Guandi Mountains .....                                                     | QIAO Sha-sha, ZHOU Yong-na, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (2502)         |
| Source Apportionment of Soil Heavy Metals in City Residential Areas Based on the Receptor Model and Geostatistics .....                                     | CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei (2513)                                        |
| Environmental Health Risk Assessment of Contaminated Soil Based on Monte Carlo Method; A Case of PAHs .....                                                 | TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi (2522)                                      |
| Influencing Mechanism of Eh, pH and Iron on the Release of Arsenic in Paddy Soil .....                                                                      | ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2530)   |
| Correlations Between Different Extractable Cadmium Levels in Typical Soils and Cadmium Accumulation in Rice .....                                           | CHEN Qi, DENG Xiao, CHEN Shan, <i>et al.</i> (2538)                     |
| Remedying Effects of a Combined Amendment for Paddy Soil Polluted with Cd for Spring and Autumn Rice .....                                                  | CHEN Li-wei, YANG Wen-tao, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (2546)           |
| Effects of Two Amendments on Remedying Garden Soil Complexly Contaminated with Pb, Cd and As .....                                                          | TIAN Tao, LEI Ming, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (2553)                     |
| Sorption of Phenanthrene to Soybean and Wheat Roots and the Bioavailability of Sorbed Phenanthrene .....                                                    | WANG Hong-ju, LI Qian-qian, SHEN Yu, <i>et al.</i> (2561)               |
| Effects of Dissolved Organic Matter Fractions Extracted from Humus Soil on Sorption of Benzotriazole in Brown Soil and Black Soil .....                     | YANG Ning-wei, BI Er-ping (2568)                                        |
| Effects of Topography, Tree Species and Soil Properties on Soil Enzyme Activity in Karst Regions .....                                                      | LUO Pan, CHEN Hao, XIAO Kong-cai, <i>et al.</i> (2577)                  |
| Effects of Long-term Organic Amendments on Soil N <sub>2</sub> O Emissions from Winter Wheat-maize Cropping Systems in the Guanzhong Plain .....            | HAO Yao-xu, LIU Ji-xuan, YUAN Meng-xuan, <i>et al.</i> (2586)           |
| Exposure Route of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Hair Based on Passive Sampling .....                                                             | YUAN Hao-dong, BAI Yao, LI Qiu-xu, <i>et al.</i> (2594)                 |
| Accumulation Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wild Fish Species from Diaojiang River, Guangxi .....                            | WANG Jun-neng, MA Peng-cheng, ZHANG Li-juan, <i>et al.</i> (2600)       |
| Effect of Activated Carbon Addition on the Anaerobic Fermentation of Corn Straw in Mesophilic and Thermophilic Conditions .....                             | GAN Rong, GE Ming-min, LIU Yong-di, <i>et al.</i> (2607)                |
| Volatile Organic Compounds (VOCs) Source Profiles of Industrial Processing and Solvent Use Emissions; A Review .....                                        | WANG Hong-li, YANG Zhao-xun, JING Sheng-ao (2617)                       |