

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第4期

Vol.38 No.4

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

西宁近郊大气氮干湿沉降研究	许稳, 金鑫, 罗少辉, 冯兆忠, 张霖, 潘月鹏, 刘学军 (1279)
兰州春夏季 PM ₁₀ 碳组分昼夜变化特征与来源分析	马丽, 余晔, 王博, 赵素平, 李刚 (1289)
海南三亚大气颗粒物中水溶性无机离子浓度及其粒径分布特征	王璐, 刘子锐, 温天雪, 苗红妍, 王跃思 (1298)
2015年北京城区大气 PM _{2.5} 中 NH ₄ ⁺ 、NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 及前体气体的污染特征	丁萌萌, 周健楠, 刘保献, 王焱, 张博韬, 石爱军, 杨懂艳, 常森 (1307)
北京市某垃圾焚烧厂周边大气二噁英污染特征及暴露风险	齐丽, 任玥, 刘爱民, 黄业茹, 赵震, 王江, 李泓 (1317)
北京和保定地区大气细颗粒物中可培养细菌的种群特征	胡亚东, 马安周, 吕鹏翼, 张杨, 庄国强 (1327)
基于实时交通数据的南京市主次干道机动车排放特征分析	李笑语, 吴琳, 邹超, 张意, 毛洪钧, 荆博宇 (1340)
过渡金属掺杂对铜锡烧绿石催化碳烟燃烧性能的影响	李曦峰, 孙宇琦, 王仲鹏, 牟宗刚, 崔兆杰 (1348)
南水北调中线北京段水质状况分析	徐华山, 赵磊, 孙昊苏, 任玉芬, 丁涛, 常帅, 王海东, 李森, 果钊 (1357)
三峡前置库汉丰湖试运行年水文水质变化特征	杨兵, 何丙辉, 王德宝 (1366)
基于偏最小二乘模型的河流水质对土地利用的响应	李琳琳, 张依章, 唐常源, 郑磊, 孟伟, 卢少勇, 敦宇 (1376)
抚仙湖夏季热分层时期水温及水质分布特征	王琳杰, 余辉, 牛勇, 牛远, 张有林, 刘倩, 吉正元 (1384)
千岛湖溶解氧与浮游植物垂向分层特征及其影响因素	俞焰, 刘德富, 杨正健, 张佳磊, 徐雅倩, 刘晋高, 严广寒 (1393)
高通量测序技术研究辽河真核浮游藻类的群落结构特征	王靖淇, 王书平, 张远, 林佳宁, 高欣, 臧小苗, 赵茜 (1403)
三门湾近海有机污染对浮游细菌群落的影响	戴文芳, 郭永豪, 郁维娜, 熊金波 (1414)
沉积物-水界面氮的源解析和硝化反硝化	金赞芳, 龚嘉临, 施伊丽, 金漫彤, 李非里 (1423)
广州南沙红树林湿地水体和沉积物中有机氯农药的残留特征	丁洋, 黄焕芳, 李绘, 罗杰, 郑煌, 孙焰, 杨丹, 张原, 祁士华 (1431)
太湖西岸河网沉积物中重金属污染特征及风险评价	边博, 周燕, 张琴 (1442)
锁磷剂对杭州西湖底泥磷释放的控制效果	朱广伟, 李静, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军, 张运林, 秦伯强 (1451)
超滤处理东江水不可逆膜污染物的识别和活性炭对其吸附去除	杨海燕, 王灿, 鄢忠森, 李冬平, 赵焱, 瞿芳术, 梁恒, 徐叶琴, 李圭白 (1460)
UV/SPS 降解水中三氯生的效能及动力学	李青松, 李学艳, 姚宁波, 骆靖宇, 李国新, 陈国元, 高乃云 (1467)
真空紫外-亚硫酸盐法降解 PFOS 影响因素	韩慧丽, 王宏杰, 董文艺 (1477)
g-C ₃ N ₄ 协同光催化还原 Cr(VI) 及氧化磺基水杨酸	李莉莉, 陈翠柏, 兰华春, 刘菲, 安晓强 (1483)
锆改性硅藻土吸附水中磷的研究	范艺, 王哲, 赵连勤, 吴德意 (1490)
3 种常规消毒方法对磺胺类抗性基因削减效果的比较	郑吉, 周振超, 陈芳, 陈涛, 魏媛媛, 韩玥, 陈红 (1497)
典型生活污水处理工艺对雌激素效应的去除	张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 游猛 (1506)
SRT 对酵母-SBR 处理油脂废水稳定性的影响	吕文洲, 张树林, 乔宇祥, 刘英 (1513)
分散染料 neocron black (NB) 的生物降解特性	杨波, 丁凤友, 徐辉, 李方, 田晴, 马春燕 (1520)
多聚磷酸盐激酶基因在污水生物除磷中的功能	南亚萍, 周国标, 袁林江 (1529)
生物膜短程硝化系统的恢复及其转化为 CANON 工艺的过程	付昆明, 周厚田, 苏雪莹, 王会芳 (1536)
厌氧氨氧化反应器脱氮性能及细菌群落多样性分析	曹雁, 王桐屿, 秦玉洁, 韩彬, 任君怡 (1544)
内环境调节层对厌氧生物反应器填埋场中氮转化的影响	何正坤, 宋博宇, 朱南文, 董军 (1551)
矿化垃圾中 Fe(III) 还原耦合 CH ₄ 厌氧去除特性	王立立, 何婷, 龙焰, 刘常宝 (1558)
应用铅同位素示踪研究泉州某林地垂直剖面土壤中重金属污染及来源解析	孙境蔚, 于瑞莲, 胡恭任, 苏光明, 王晓明 (1566)
畜禽粪便有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异	何梦媛, 董同喜, 茹淑华, 苏德纯 (1576)
山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析	葛蔚, 程琪琪, 柴超, 曾路生, 吴娟, 陈清华, 朱祥伟, 马东 (1587)
江汉平原典型土壤环境中有机磷农药的分布特征及影响因素	王建伟, 张彩香, 潘真真, 廖小平, 刘媛, 吕曲, 汤蜜 (1597)
基于生物有效性的农田土壤磷素组分特征及其影响因素分析	蔡观, 胡亚军, 王婷婷, 袁红朝, 王久荣, 李巧云, 葛体达, 吴金水 (1606)
秸秆还田对外源氮在土壤中转化及其微生物响应的影响	陈珊, 丁咸庆, 祝贞科, 王娟, 彭佩钦, 葛体达, 吴金水 (1613)
生物炭输入对城郊农业区农田地表反照率及土壤呼吸的影响	张阳阳, 胡学玉, 邹娟, 张迪, 陈威, 王向前, 陈窈君, 刘扬 (1622)
淹水水稻土消耗 N ₂ O 能力及机制	王玲, 邢肖毅, 秦红灵, 刘毅, 魏文学 (1633)
不同污水处理工艺非二氧化碳温室气体的释放	李惠娟, 彭党聪, 刘文博, 姚倩, 卓杨 (1640)
施用不同污泥堆肥品对土壤温室气体排放的影响	杨雨滢, 易建婷, 张成, 陈宏, 木志坚 (1647)
不同镉水平下纳米沸石对土壤 pH、CEC 及 Cd 形态的影响	迟苏琳, 徐卫红, 熊仕娟, 王卫中, 秦余丽, 赵婉伊, 张春来, 李彦华, 李桃, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (1654)
不同作物对外源硒动态吸收、转运的差异及其机制	彭琴, 李哲, 梁东丽, 王梦柯, 郭璐 (1667)
褪黑素对水稻幼芽镍胁迫的缓解作用	刘仕翔, 黄益宗, 罗泽娇, 黄永春, 蒋航 (1675)
不同形态磺胺类药物在根-土界面的空间分布及毒性评价	金彩霞, 司晓薇, 王万峰, 王春峰, 王子英, 张琴文, 王婉 (1683)
三峡库区消落带沉积物对鱼体富集率的影响	孙松, 李楚娴, 张成, 王永敏, 王定勇 (1689)
重庆市居民头发重金属富集特征及相关性分析	何明靖, 李琦, 王登祥, 赵佳渊, 杨婷 (1697)
16S rRNA 高通量测序研究集雨窖水中微生物群落结构及多样性	杨浩, 张国珍, 杨晓妮, 武福平, 赵炜, 张洪伟, 张翔 (1704)
石墨烯掺杂聚苯胺阳极提高微生物燃料电池性能	黄力华, 李秀芬, 任月萍, 王新华 (1717)
美国污染场地清理的风险评估简介及政策制定	容跃 (1726)
《环境科学》征稿简则 (1505) 《环境科学》征订启事 (1682) 信息 (1339, 1459, 1612)	

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 协同光催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 及氧化磺基水杨酸

李莉莉^{1,2}, 陈翠柏¹, 兰华春², 刘菲¹, 安晓强^{2*}

(1. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085)

摘要: 氮化碳是一种新型非金属半导体光催化剂, 近年来发展成为一种理想的环境治理材料. 通过热解三聚氰胺的方法制备出石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$), 利用 XRD、TEM 和 UV-vis DRS 对它的结构、形貌及光电特性进行表征, 并进一步对其在协同光催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 及氧化磺基水杨酸(SSA)中的应用进行了研究, 考察了催化剂投加量、初始 pH 以及 $\text{Cr}(\text{VI})$ 与 SSA 初始浓度比等条件对协同光催化反应的影响. 结果表明, 催化剂投加量为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=2$, 初始 $\text{Cr}(\text{VI})$ 与 SSA 浓度比为 $1:4$ ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}:40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 协同光催化反应达到最优化, 比单独光还原或光氧化污染物的能力提高 3 倍以上, 此时 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原率为 98.9%, SSA 的氧化率为 93.4%. 本文还深入探讨了协同光催化机制, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在可见光激发下, 光生电子还原 $\text{Cr}(\text{VI})$, 同步产生的空穴、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 共同氧化 SSA.

关键词: 氮化碳; 协同光催化; 六价铬; 磺基水杨酸; 反应机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)04-1483-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201609180

Simultaneous Photocatalytic Reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ and Oxidation of SSA by Carbon Nitride

LI Li-li^{1,2}, CHEN Cui-bai¹, LAN Hua-chun², LIU Fei¹, AN Xiao-qiang^{2*}

(1. School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Carbon nitride is a novel nonmetal semiconductor photocatalyst, which has developed into an ideal environmental treatment material in recent years. Graphite carbon nitride($g\text{-C}_3\text{N}_4$) was prepared through pyrolysis melamine, and the structure, morphology and optical properties of samples were characterized by X-ray diffraction(XRD), transmission electron microscopy(TEM) and UV-Vis diffuse reflectance spectra(UV-Vis DRS). The potential application of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ in the simultaneous photocatalysis reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ and oxidation of sulfosalicylic acid(SSA) was further explored. And the effects of different conditions such as catalyst dosage, pH and initial concentration ratio of $\text{Cr}(\text{VI})$ with SSA on the simultaneous photocatalysis were also investigated. The results showed that when the catalyst dosage was $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=2$, the initial concentration ratio of $\text{Cr}(\text{VI})$ and SSA was $1:4$ ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}:40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), optimal simultaneous photocatalysis efficiency was achieved, which was more than 3 times higher than that of the separated photoreduction or photooxidation reactions. Within 3 hours, the reduction ratio of $\text{Cr}(\text{VI})$ and oxidation ratio of SSA could reach 98.9% and 93.4%, respectively. The mechanism of simultaneous photocatalysis was discussed. $\text{Cr}(\text{VI})$ was reduced by electrons and SSA was oxidized by the combined function of hole, $\text{O}_2^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ under visible light.

Key words: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; simultaneous photocatalysis; $\text{Cr}(\text{VI})$; sulfosalicylic acid(SSA); reaction mechanism

铬在环境中是一种常见的重金属污染物, 主要来自于电镀、制革、冶金、金属加工、油漆、印染等行业^[1]. 在水体中, 其主要以六价铬 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和三价铬 $\text{Cr}(\text{III})$ 的形态存在, 由于 $\text{Cr}(\text{VI})$ 具有致癌致畸致突变性, 对人体毒性很大^[2]. 另外, 在重金属污染大量存在的同时, 水环境安全也面临着有机污染物大量排放的潜在威胁, 主要特点是量大、成分复杂多变、毒性大、不易处理等^[3]. 在实际电镀废水中, $\text{Cr}(\text{VI})$ 往往与多种有机污染物共存. 因此, 探讨能够协同去除多种不同污染物的新技术新方法很有必要.

光催化技术利用廉价的太阳能, 常温常压就能

去除水中污染物, 且无二次污染, 近年来发展成为一种理想的环境治理技术^[4, 5]. 石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 是一种新型非金属半导体光催化剂, 仅由 C 和 N 两种元素组成, 使其较其它金属光催化剂具有明显优势, 同时该材料带隙窄 (2.7 eV), 稳定性好, 结构和性能易于调控, 是颇具应用前景的可见光催化剂^[6], 被广泛应用于有机物合成、光降解有机污

收稿日期: 2016-09-22; 修订日期: 2016-10-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51478455); 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室自由课题项目(15Z05KLDWST)

作者简介: 李莉莉(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为光催化材料在环境中的应用, E-mail: lily100428@163.com

* 通信作者, E-mail: xqan@cees.ac.cn

染物、光解水制氢等各类反应中^[7~9]. Ai 等^[10]利用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 实现了水体中有机污染物的降解, Ong 等^[11]利用卤化银与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的复合材料将 CO_2 还原为 CH_4 燃料. 但是, 对于氮化碳协同光催化的研究却相对较少^[12]. 因此, 本文以 Cr(VI) 和磺基水杨酸 (SSA) 为模拟污染物, 以热解法制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 为光催化剂, 开展了协同光催化还原 Cr(VI) 及氧化有机污染物的研究.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

三聚氰胺 [$\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$, 99%] 购于百灵威科技有限公司; 铬酸钾 (K_2CrO_4)、磺基水杨酸 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SSA)、丙酮 (CH_3COCH_3) 均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; 二苯碳酰二肼 ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$, 分析纯) 购于 Sigma-Aldrich 公司; 乙腈 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) 为色谱纯. 实验用水均为去离子水.

1.2 材料制备

热解有机物法利用含氮前驱体受热自身发生缩聚过程来制备氮化碳, 是近年来使用最为广泛的制备方法^[13~15]. 具体方法: 取一定质量的三聚氰胺置于清洁的坩埚中, 加上盖子后放在马弗炉中, 以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 550°C 灼烧 4 h, 自然冷却至室温, 得到淡黄色粉末即为石墨相氮化碳 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), 研磨成细小微粒备用.

1.3 材料表征

采用德国 Bruker D8 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 测定催化剂的晶体结构; 采用日本 Hitachi H-800 型透射电子显微镜 (TEM) 观察催化剂的微观形貌; 采用美国 Varian Gary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计测定氮化碳的紫外可见漫反射光谱 (UV-vis DRS).

1.4 光催化实验方法

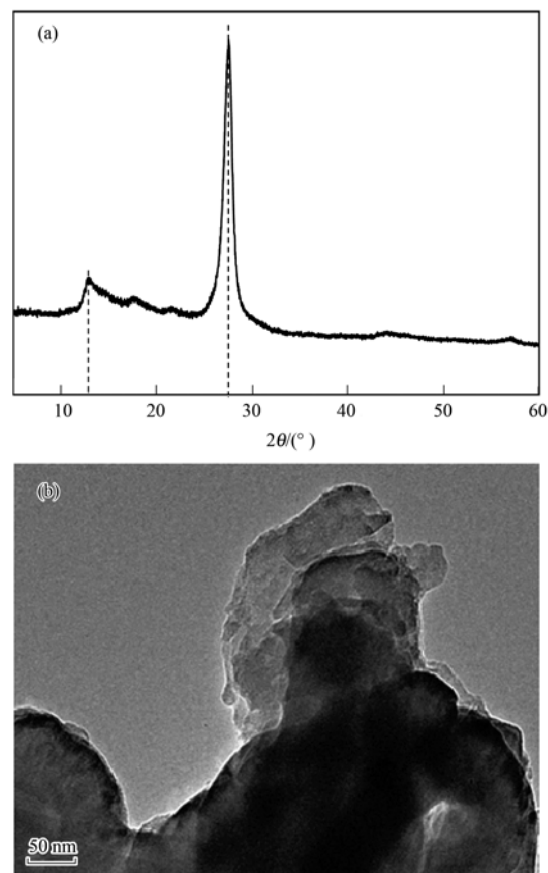
以 Cr(VI) 和磺基水杨酸 (SSA) 为模拟污染物, 考察所制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的催化性能. 室温下, 将一定质量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 投加到 100 mL 一定浓度比的 Cr(VI) 和 SSA 混合溶液中, 用 HCl ($0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 NaOH ($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 调节 pH, 黑暗中搅拌 2 h 使催化剂与污染物达到吸附-解吸平衡, 然后将反应器放在 300 W 氙灯 (北京中教金源 CEL-HXF300 型) 下, 模拟可见光进行光催化实验, 同时循环冷凝水降温. 光照过程中, 每隔一段时间取样, 经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 用美国 Agilent 1260 型高效液相色谱 (HPLC) 测定 SSA 的浓度^[16], 测定条件为:

HYPERASIL C18 柱 ($250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$; 美国 Thermo), 检测波长 296 nm ; 流动相为乙腈: 水 (40: 60), 进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$, 流速为 $0.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. 用 GB 7467-87 二苯碳酰二肼分光光度法测 Cr(VI) 浓度^[17], 用电感耦合等离子光谱法 (ICP) 测总 Cr 浓度. 光催化效率用 c/c_0 表示, c_0 代表污染物初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), c 代表各取样时间点污染物浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 氮化碳表征

通过 XRD 测定 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的晶体结构, 如图 1(a) 所示. 可以看到 XRD 谱图中有两个明显的特征峰. 27.5° 出现的强峰是氮化碳层间堆积面 (002) 的特征峰, 相对应的层间距为 0.326 nm . 另一个在 13.1° 的峰是氮化碳 s-三嗪结构形成平面 (100) 的特征峰. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的微观形貌通过 TEM 观察, 由图 1(b) 可知, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 呈现无定型的片状结构, 且边缘具有折叠层状堆积, 表面比较平滑. 由此可得, 所制备的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 具有很好的类石墨结构, 这与文献 [18 ~



(a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 谱图; (b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM 图

图 1 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 材料表征

Fig. 1 Characterization of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ materials

20]相符。

对于半导体光催化剂,光学性质是非常重要的,它可以用来评估催化剂的光吸收能力。图2(a)是g-C₃N₄的紫外可见漫反射光谱图,从中可知它的最大吸收边大约在465 nm,正与所制备出材料[图2(a)中照片]淡黄色所对应的吸收波长一致。由 $(Ah\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 作图[图2(b)]计算得出g-C₃N₄半导体催化剂的光学带隙为2.74 eV。由DRS图谱结果可知,g-C₃N₄光学带隙较窄,对可见光有良好的吸收和转化性能。

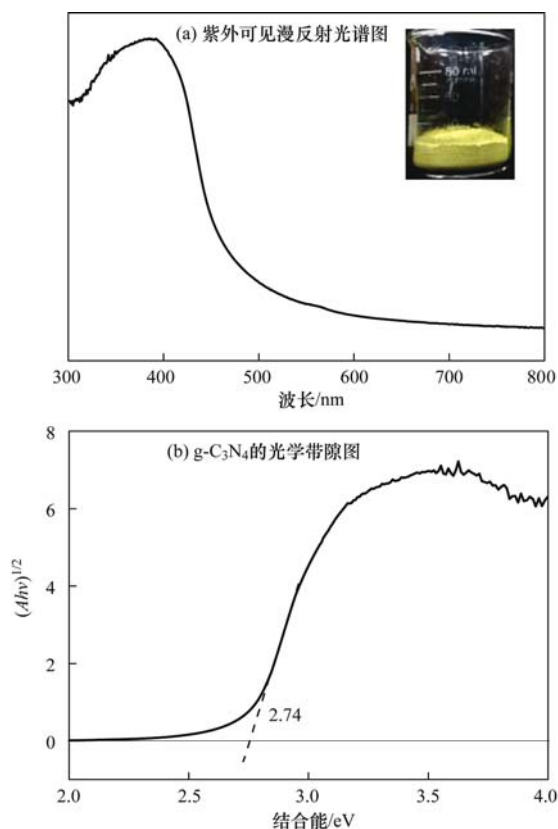


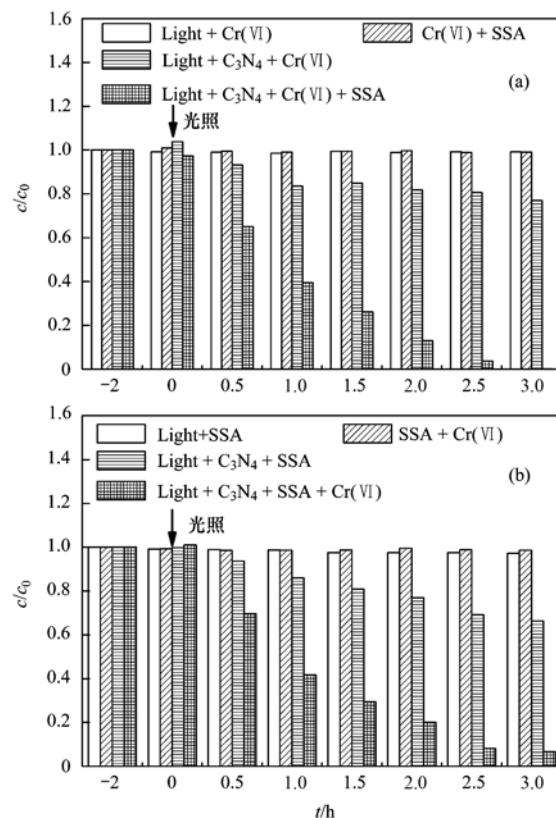
图2 g-C₃N₄ 的光学性质图

Fig. 2 Optical properties of g-C₃N₄

2.2 协同光催化性能评价

对比研究了g-C₃N₄光催化还原Cr(VI)、光催化降解SSA和协同光催化还原Cr(VI)及降解SSA的效果,实验结果如图3所示。黑暗状态吸附-解吸实验表明,催化剂表面吸附对污染物去除的影响可忽略不计。由图可知,不加催化剂直接光照时,Cr(VI)不会被还原,SSA也不会被降解;不加催化剂也无光照条件下,Cr(VI)和SSA之间并无反应发生;单独还原Cr(VI)或单独降解SSA时,g-C₃N₄对污染物有一定的去除效果,光照3 h后有20%~30%的污染物被还原或被去除;而协同光催化反应

中,3 h后Cr(VI)和SSA的处理效率可分别达到98.9%和93.4%,是单独光催化反应的3倍以上。由此可见,酸性环境中,通过协同光催化反应可大大提高g-C₃N₄光催化处理污染物的能力。这是由于光还原和光氧化的同步进行促进了光生电子和空穴的分离,从而加速了电子向电子受体Cr(VI)的转移,也提高了空穴的利用率,进一步产生更多的活性自由基,提高了Cr(VI)的还原和SSA的降解^[12, 21]。



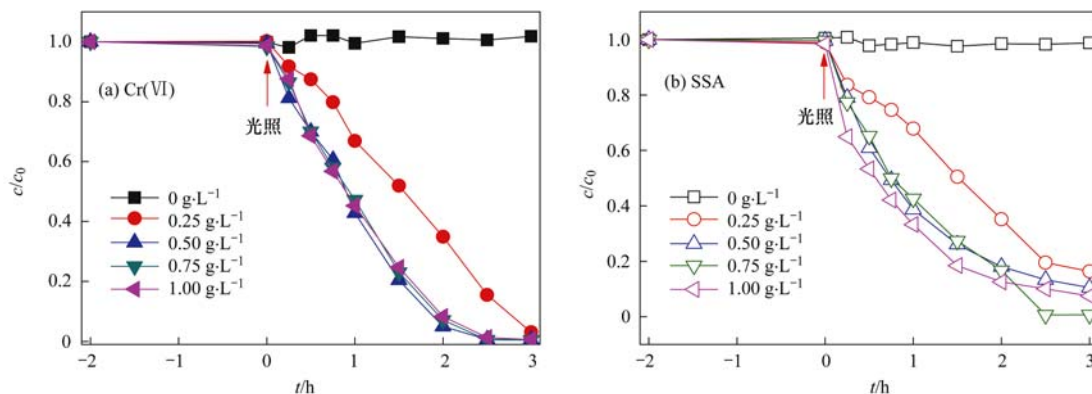
(a) g-C₃N₄ 光催化还原Cr(VI)性能评价; (b) g-C₃N₄ 光催化氧化SSA性能评价; g-C₃N₄投加量0.5 g·L⁻¹, Cr(VI)浓度10 mg·L⁻¹, SSA浓度40 mg·L⁻¹, pH=2

图3 g-C₃N₄ 光催化性能

Fig. 3 Photocatalytic performance of g-C₃N₄

2.3 催化剂投加量对协同光催化效果的影响

不同g-C₃N₄投加量对协同光催化效果的影响见图4。从中可知,光照3 h后,Cr(VI)和SSA的处理效果随着催化剂投加量的增加而提高,投加量达到0.5 g·L⁻¹时,Cr(VI)和SSA的去除率最大分别为99.4%和90.5%。这是因为催化剂投加量的增加提高了光生电子和空穴的数量,有利于Cr(VI)的还原和SSA的降解。但是催化剂的投加量大于0.5 g·L⁻¹,处理效果却没有进一步提高,这是因为投加量过大,一定程度上光遮挡效应阻碍了催化剂表面对光的吸收,另一方面投加量过大相应的也增加了



Cr(VI) 浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SSA 浓度 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 2

图 4 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 投加量对协同光催化效果影响

Fig. 4 Effect of the addition amount of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ on the simultaneous photocatalysis efficiency

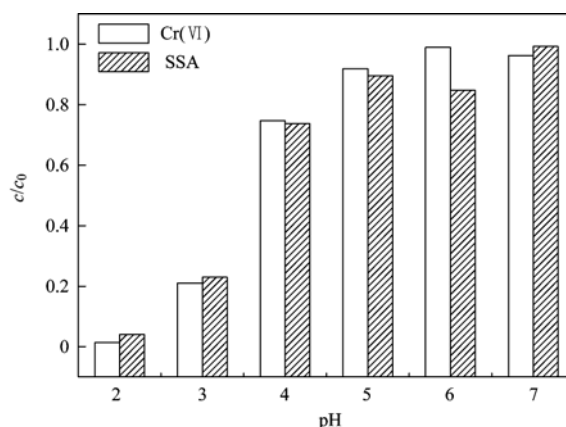
光生电子和空穴的复合位点^[22], 催化剂表面载流子分离与复合达到平衡, 反而不利于协同光催化效果。因此, 为了合理有效地利用材料, 催化剂投加量要控制在合适范围内。

2.4 初始 pH 对协同光催化效果的影响

不同初始 pH 条件下 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 协同光催化效果见图 5。从中可知, 光照反应 3 h 后, 随着 pH 的降低, 即酸性越强协同光催化效果越好。这是因为溶液的 pH 会影响催化剂的表面电荷形态, 酸性条件下氮化碳带正电, 而 Cr(VI) 在溶液中以 CrO_4^{2-} 负离子团的形式存在, 增加了二者之间的静电吸附作用力, 有利于光催化还原反应的发生^[23]; 另一方面酸性条件也会促进光载流子与溶液中的 H^+ 或 O_2 反应, 从而产生更多的活性自由基 (O_2^- 和 $\cdot\text{OH}$), 有利于光催化氧化反应的进行^[24]。

2.5 污染物浓度比对协同光催化效果的影响

不同初始污染物浓度比 [Cr(VI): SSA] 条件下 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 协同光催化效果见图 6。从中可知, 随着初

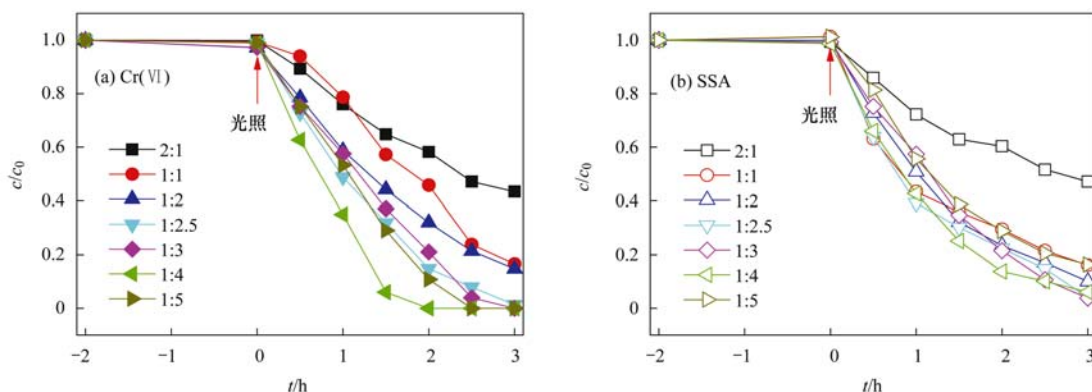


$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 投加量 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Cr(VI) 浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,
SSA 浓度 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图 5 初始 pH 对协同光催化效果影响

Fig. 5 Effect of the initial pH on the simultaneous photocatalysis efficiency

始 Cr(VI) 与 SSA 浓度比的增加, 光催化反应速率逐渐加快, 当浓度比为 1:4 时, 1.5 h 光照后, Cr(VI) 的还原率便可达到 99.4%, SSA 的降解效率也可达到



$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 投加量 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 2, Cr(VI) 浓度均 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

图 6 初始污染物浓度比对协同光催化效果影响

Fig. 6 Effect of initial contaminant concentration ratio on the simultaneous photocatalysis efficiency

74.9%。这是因为 SSA 作为电子给体,其浓度增大可以及时与空穴反应,空穴的有效消耗促进了光生电子-空穴的分离,提高协同光催化效率。当 Cr(VI) 与 SSA 初始浓度比为 1:5 时,光催化反应效率反而降低了,此时 Cr(VI) 与光生电子的反应达到最大平衡,多余的电子很容易与空穴复合,不利于 SSA 的降解。

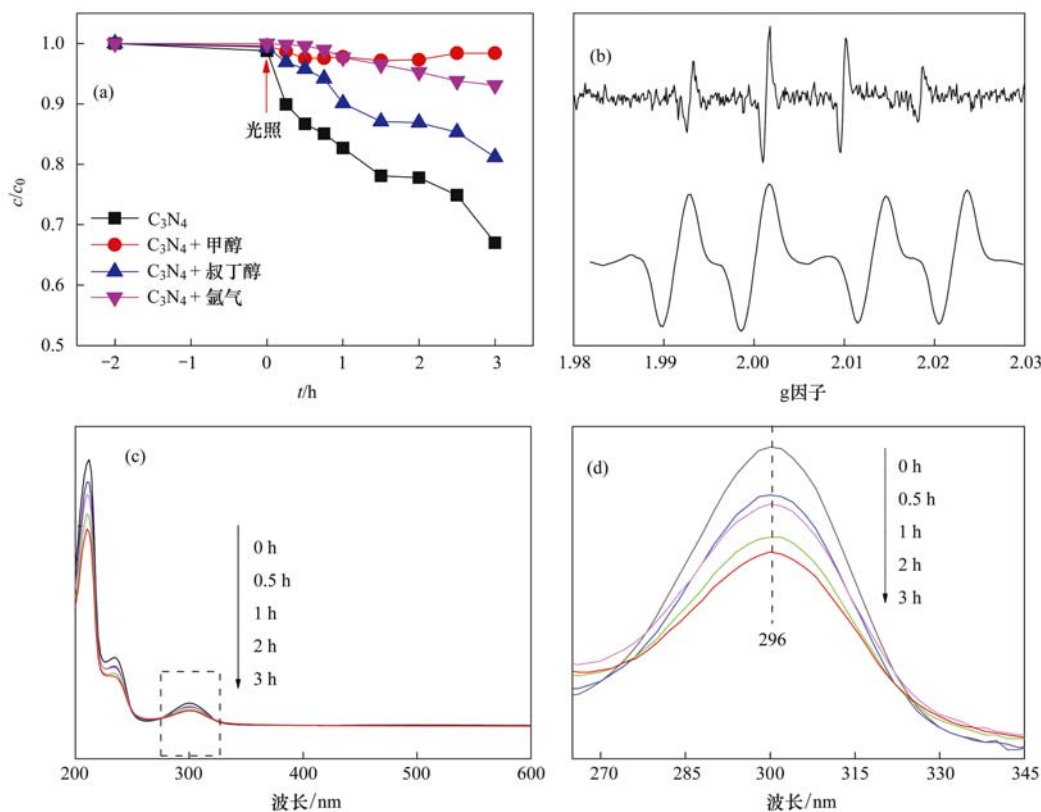
通过以上实验结果分析可知,室温下,当催化剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 2, 初始 Cr(VI) 与 SSA 浓度比为 1:4 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$: $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 时,光生电子与空穴能够很好地分离和利用, Cr(VI) 的光还原和 SSA 的光氧化率最高, g-C₃N₄ 的协同光催化效果也达到最优。

2.6 协同光催化机制

为了研究 g-C₃N₄ 协同光催化反应机制,考察了不同自由基淬灭剂对 g-C₃N₄ 光催化氧化 SSA 和光催化还原 Cr(VI) 的影响。研究发现,甲醇可作为空穴淬灭剂,叔丁醇可作为 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂,通氩气制造无氧环境可抑制 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的产生^[25, 26]。由图 7(a) 可以看出,不加任何淬灭剂时, SSA 的氧化率为 33%; 当在反应溶液中加入叔丁醇后,光照 3 小时后, SSA 的氧化率与不加叔丁醇相比降低了 14% 左右,为

18.8%; 向反应溶液通入氩气时, SSA 的氧化率也明显降低,仅为 7%; 当在反应溶液中加入甲醇后, SSA 的氧化率显著降低,甚至几乎无降解。此结果表明, g-C₃N₄ 光催化降解 SSA 反应体系中, $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和空穴自由基均起到了活性氧化作用,其中空穴占主导地位。为了进一步验证该结论,以 DMPO 作为捕获剂,使用电子自旋共振波谱(ESR)测量活性氧化自由基,如图 7(b) 所示,水溶液反应体系中,一条强度比为 1:2:2:1 的四线 ESR 信号清晰可见,此信号是 $\cdot\text{OH}$ 的特征峰^[27]。另外,甲醇反应体系中,检测到一条强度比为 1:1:1:1 的四线 ESR 信号,此信号是 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的特征峰^[28], 此实验结果验证了上述自由基淬灭实验。另外,采用紫外-可见分光光度法(UV-vis)对 SSA 的降解路径进行分析,如图 7(c) 所示,从中可知,除了 SSA 的吸收峰外,没有出现新的吸收峰,并且随着光催化的进行, SSA 在 296 nm 处的特征吸收峰高逐渐衰减,即浓度逐渐降低[图 7(d)]。这表明光催化过程中 SSA 降解路径更倾向于直接矿化,生成其他小分子有机物中间体的几率较低。

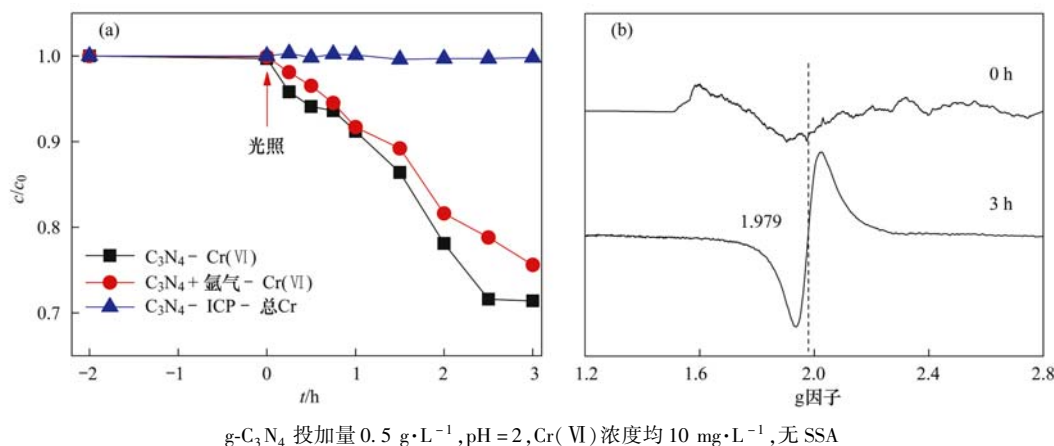
图 8(a) 是 Cr(VI) 的自由基淬灭实验结果及光催化过程总 Cr 含量测定。从中可知,光照 3 h 后 Cr(VI) 的还原率为 29%, 向反应溶液中通入氩气抑



g-C₃N₄ 投加量 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 2, SSA 浓度均 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 无 Cr(VI), 淬灭剂体积浓度为 4%

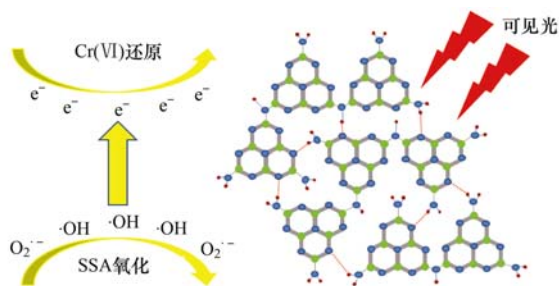
图 7 g-C₃N₄ 光催化氧化 SSA 反应机制

Fig. 7 Reaction mechanism of g-C₃N₄ in the photocatalysis oxidation of SSA

图8 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化还原 Cr(VI) 反应机制Fig. 8 Reaction mechanism of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ in the photocatalysis reduction of Cr(VI)

制 O_2^- 时, Cr(VI) 的还原率仅仅降低了4%左右,说明 Cr(VI) 的还原主要由光生电子起作用. 光催化开始时,没有明显的 ESR 信号,光催化结束时,在1.979处可以检测到一条明显的 ESR 信号峰[图8(b)],此信号是 Cr(III) 的特征峰,表明 Cr(VI) 最终被还原成 Cr(III) [12]. 电感耦合等离子光谱仪(ICP)检测总 Cr 结果显示,光催化还原过程中总 Cr 量没有发生明显变化,表明吸附沉着于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面的 Cr 可以忽略,对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进一步的光催化反应影响较小.

通过以上分析, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 协同光催化反应机制如图9所示. 在可见光激发下,光生电子与空穴分离并迅速去还原 Cr(VI) ,同时光载流子与溶液中的 H^+ 或 O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 和 O_2^- 自由基,与空穴共同参与 SSA 的氧化降解.

图9 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 同步光催化反应示意Fig. 9 Schematic illustration of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ simultaneous photocatalysis

3 结论

(1) 利用热解三聚氰胺法成功制备了石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)光催化剂,该材料对可见光有很好的吸收能力.

(2) 催化剂投加量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, 初始 Cr(VI) 与 SSA 浓度比为 $1:4$ ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}:40$

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 协同光催化还原 Cr(VI) 及氧化 SSA 反应达到最优,比单独光还原 Cr(VI) 或光氧化 SSA 的反应效率提高了3倍以上,此时 Cr(VI) 的还原率为98.9%,SSA 的氧化率为93.4%.

(3) 协同光催化体系中, Cr(VI) 被光生电子还原为 Cr(III) ,SSA 被 O_2^- 、空穴和 $\cdot\text{OH}$ 共同作用氧化.

参考文献:

- [1] Sun M, Yan Q, Yan T, *et al.* Facile fabrication of 3D flower-like heterostructured $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnS}_2$ composite with efficient photocatalytic activity under visible light[J]. RSC Advances, 2014, **4**(59): 31019-31027.
- [2] 王谦, 李延, 孙平, 等. 含铬废水处理技术及研究进展[J]. 环境科学与技术, 2013, **36**(12M): 150-156.
Wang Q, Li Y, Sun P, *et al.* The treatment technology and research progress of hexavalent chromium-containing wastewater [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **36**(12M): 150-156.
- [3] 刘文利. 北方某市饮用水体有机物污染状况研究[J]. 工业安全与环保, 2007, **33**(8): 19-20.
Liu W L. Study on organic compound pollution status of drinking water in one city of North China [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2007, **33**(8): 19-20.
- [4] Li G Y, Nie X, Gao Y P, *et al.* Can environmental pharmaceuticals be photocatalytically degraded and completely mineralized in water using $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ under visible light irradiation? —Implications of persistent toxic intermediates[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, **180**: 726-732.
- [5] Zhang H, Zhao L X, Geng F L, *et al.* Carbon dots decorated graphitic carbon nitride as an efficient metal-free photocatalyst for phenol degradation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, **180**: 656-662.
- [6] 楚增勇, 原博, 颜廷楠. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化性能的研究进展[J]. 无机材料学报, 2014, **29**(8): 785-794.
Chu Z Y, Yuan B, Yan T N. Recent progress in photocatalysis of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [J]. Journal of Inorganic Materials, 2014, **29**(8): 785-794.

- [7] Liang F F, Zhu Y F. Enhancement of mineralization ability for phenol via synergetic effect of photoelectrocatalysis of g-C₃N₄ film [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **180**: 324-329.
- [8] Zhao Y K, Tang R R, Huang R. Palladium supported on graphitic carbon nitride: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for reduction of nitroarenes and Suzuki coupling reaction [J]. *Catalysis Letters*, 2015, **145**(11): 1961-1971.
- [9] Zhang J S, Zhang G G, Chen X F, *et al.* Co-monomer control of carbon nitride semiconductors to optimize hydrogen evolution with visible light [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(13): 3183-3187.
- [10] Ai B, Duan X G, Sun H Q, *et al.* Metal-free graphene-carbon nitride hybrids for photodegradation of organic pollutants in water [J]. *Catalysis Today*, 2015, **258**: 668-675.
- [11] Ong W J, Putri L K, Tan L L, *et al.* Heterostructured AgX/g-C₃N₄ (X = Cl and Br) nanocomposites via a sonication-assisted deposition-precipitation approach: emerging role of halide ions in the synergistic photocatalytic reduction of carbon dioxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **180**: 530-543.
- [12] Hu X F, Ji H H, Chang F, *et al.* Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and 2, 4, 6-TCP oxidation over g-C₃N₄ under visible light irradiation [J]. *Catalysis Today*, 2014, **224**: 34-40.
- [13] Wang Y, Wang X C, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**(1): 68-89.
- [14] Wang Y Y, Ibad M F, Kosslick H, *et al.* Synthesis and comparative study of the photocatalytic performance of hierarchically porous polymeric carbon nitrides [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, **211**: 182-191.
- [15] Dong G H, Ho W, Li Y H, *et al.* Facile synthesis of porous graphene-like carbon nitride (C₆N₉H₃) with excellent photocatalytic activity for NO removal [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **174-175**: 477-485.
- [16] Wang C, Zhang X H, Liu H, *et al.* Reaction kinetics of photocatalytic degradation of sulfosalicylic acid using TiO₂ microspheres [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(2-3): 1101-1106.
- [17] GB 7467-1987, 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法 [S].
- [18] Sun J H, Zhang J S, Zhang M W, *et al.* Bioinspired hollow semiconductor nanospheres as photosynthetic nanoparticles [J]. *Nature Communications*, 2012, **3**: 1139.
- [19] Lv H L, Ji G B, Yang Z H, *et al.* Enhancement photocatalytic activity of the graphite-like C₃N₄ coated hollow pencil-like ZnO [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **450**: 381-387.
- [20] 孟雅丽, 陈丹, 宋文乔, 等. 类石墨结构氮化碳的合成及其应用 [J]. *广州化工*, 2010, **38**(8): 91-93.
- Meng Y L, Chen D, Song W Q, *et al.* Chemical synthesis and application of graphitic carbon nitrides [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2010, **38**(8): 91-93.
- [21] 刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 等. 钼掺杂 TiO₂ 光催化降解全氟辛酸 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2138-2146.
- Liu Q, Yu Z B, Zhang R H, *et al.* Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid by Pd-TiO₂ photocatalyst [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 2138-2146.
- [22] Gu Q, Gao Z W, Zhao H A, *et al.* Temperature-controlled morphology evolution of graphitic carbon nitride nanostructures and their photocatalytic activities under visible light [J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(61): 49317-49325.
- [23] 许文泽, 杨春风, 李静, 等. 二氧化钛光催化氧化阿散酸 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(1): 193-197.
- Xu W Z, Yang C F, Li J, *et al.* Photocatalytic oxidation of p-arsanilic acid by TiO₂ [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(1): 193-197.
- [24] Zhang Y C, Zhang Q, Shi Q W, *et al.* Acid-treated g-C₃N₄ with improved photocatalytic performance in the reduction of aqueous Cr(VI) under visible-light [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, **142**: 251-257.
- [25] Chen S F, Hu Y F, Meng S G, *et al.* Study on the separation mechanisms of photogenerated electrons and holes for composite photocatalysts g-C₃N₄-WO₃ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **150-151**: 564-573.
- [26] 王冉, 周雪峰, 胡学香, 等. Cu₂O-Ag-AgBr/MA 可见光催化剂的制备及其降解 2-氯苯酚的研究 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(9): 3417-3421.
- Wang R, Zhou X F, Hu X X, *et al.* Synthesis of Cu₂O-Ag-AgBr/MA visible photocatalyst and its performance in degradation of 2-chlorophenol [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(9): 3417-3421.
- [27] Sun H Q, Zhou G L, Wang Y X, *et al.* A new metal-free carbon hybrid for enhanced photocatalysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**(19): 16745-16754.
- [28] Hong Y Z, Jiang Y H, Li C S, *et al.* In-situ synthesis of direct solid-state Z-scheme V₂O₅/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced visible light efficiency in photocatalytic degradation of pollutants [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **180**: 663-673.

CONTENTS

Dry and Bulk Nitrogen Deposition in Suburbs of Xining City	XU Wen, JIN Xin, LUO Shao-hui, <i>et al.</i> (1279)
Day-Night Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in PM ₁₀ During Spring and Summer of Lanzhou	MA Li, YU Ye, WANG Bo, <i>et al.</i> (1289)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions in Sanya, Hainan	WANG Lu, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (1298)
Pollution Characteristics of NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ in PM _{2.5} and Their Precursor Gases During 2015 in an Urban Area of Beijing	DING Meng-meng, ZHOU Jian-nan, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (1307)
Pollution Characteristics of PCDD/Fs in Ambient Air and Exposure Risk Assessment Around a Municipal Solid Waste Incinerator in Beijing	QI Li, REN Yue, LIU Ai-min, <i>et al.</i> (1317)
Community Characteristics of Cultivable Bacteria in Fine Particles (PM _{2.5}) of Beijing and Baoding	HU Ya-dong, MA An-zhou, LÜ Peng-yi, <i>et al.</i> (1327)
Emission Characteristics of Vehicle Exhaust in Artery and Collector Roads in Nanjing Based on Real-time Traffic Data	LI Xiao-yu, WU Lin, ZOU Chao, <i>et al.</i> (1340)
Catalytic Combustion of Soot Particulates over Rare Earth Pyrochlore Oxides Doped with Transition Metals	LI Xi-feng, SUN Yu-qi, WANG Zhong-peng, <i>et al.</i> (1348)
Water Quality Analysis of Beijing Segment of South-to-North Water Diversion Middle Route Project	XU Hua-shan, ZHAO Lei, SUN Hao-su, <i>et al.</i> (1357)
Hanfeng Pre-reservoir Commissioning Time Variation Feature of the Hydrology and Water Quality in Three Gorges Reservoir	YANG Bing, HE Bing-hui, WANG De-bao (1366)
Modeling of Water Quality Response to Land-use Patterns in Taizi River Basin Based on Partial Least Squares	LI Lin-lin, ZHANG Yi-zhang, TANG Chang-yuan, <i>et al.</i> (1376)
Distribution Characteristics of Water Temperature and Water Quality of Fuxian Lake During Thermal Stratification Period in Summer	WANG Lin-jie, YU Hui, NIU Yong, <i>et al.</i> (1384)
Vertical Stratification Characteristics of Dissolved Oxygen and Phytoplankton in Thousand-Island Lake and Their Influencing Factors	YU Yan, LIU De-fu, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (1393)
Community Structure Characteristics of Eukaryotic Planktonic Algae in Liaoh River Through High-throughput Sequencing	WANG Jing-qi, WANG Shu-ping, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (1403)
Effects of Coastal Organic Pollution on Bacterioplankton Community in Sanmen Bay	DAI Wen-fang, GUO Yong-hao, YU Wei-na, <i>et al.</i> (1414)
Nitrate Source Identification and Nitrification-denitrification at the Sediment-water Interface	JIN Zan-fang, GONG Jia-lin, SHI Yi-li, <i>et al.</i> (1423)
Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Water and Sediments from Nansha Mangrove Wetland	DING Yang, HUANG Huan-fang, LI Hui, <i>et al.</i> (1431)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals from River Network Sediment in Western Area of Taihu Lake	BIAN Bo, ZHOU Yan, ZHANG Qin (1442)
Efficacy of Phoslock® on the Reduction of Sediment Phosphorus Release in West Lake, Hangzhou, China	ZHU Guang-wei, LI Jing, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (1451)
Identification and PAC Adsorption of Fouling Responsible for Irreversible Fouling During Ultrafiltration of Dongjiang River Water	YANG Hai-yan, WANG Can, YAN Zhong-sen, <i>et al.</i> (1460)
Efficiency and Kinetics of Triclosan Degradation in Aqueous Solution by UV/Sodium Persulfate	LI Qing-song, LI Xue-yan, YAO Ning-bo, <i>et al.</i> (1467)
Influencing Factors on the Degradation of PFOS Through VUV-SO ₃ ²⁻	HAN Hui-li, WANG Hong-jie, DONG Wen-yi (1477)
Simultaneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) and Oxidation of SSA by Carbon Nitride	LI Li-li, CHEN Cui-hai, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (1483)
Modification of Diatomite by Zirconium and Its Performance in Phosphate Removal from Water	FAN Yi, WANG Zhe, ZHAO Lian-qin, <i>et al.</i> (1490)
Reducing Effect of Three Disinfection Technologies for Sulfonamides Resistance Genes	ZHENG Ji, ZHOU Zhen-chao, CHEN Fang, <i>et al.</i> (1497)
Removal of Estrogenic Effect by Typical Domestic Wastewater Treatment Processes	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1506)
Effect of SRT on Stability of Yeast-SBR in Treating Oil-containing Wastewater	LÜ Wen-zhou, ZHANG Shu-lin, QIAO Yu-xiang, <i>et al.</i> (1513)
Degradation of the Disperse Dye Neocron Black(NB) by Biological Treatment	YANG Bo, DING Feng-you, XU Hui, <i>et al.</i> (1520)
Function of Polyphosphate Kinase Gene in Biological Phosphate Removal During the Wastewater Treatment Process	NAN Ya-ping, ZHOU Guo-biao, YUAN Lin-jiang (1529)
Short-cut Nitrification Recovery and Its Transformation into CANON Process in a Biofilm Reactor	FU Kun-ming, ZHOU Hou-tian, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (1536)
Nitrogen Removal Characteristics and Diversity of Microbial Community in ANAMMOX Reactor	CAO Yan, WANG Tong-yu, QIN Yu-jie, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Environment Adjustment Layers on Nitrogen Transformation in Anaerobic Bioreactor Landfills	HE Zheng-kun, SONG Bo-yu, ZHU Nan-wen, <i>et al.</i> (1551)
Characteristics of Anaerobic Methane Removal Coupled to Fe(III) Reduction in Aged Refuse	WANG Li-li, HE Ting, LONG Yan, <i>et al.</i> (1558)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Tracing Sources by Pb & Sr Isotope in the Soil Profile of Woodland in Quanzhou	SUN Jing-wei, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1566)
Accumulation and Migration Characteristics in Soil Profiles and Bioavailability of Heavy Metals from Livestock Manure	HE Meng-yuan, DONG Tong-xi, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (1576)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soils from Shandong	GE Wei, CHENG Qi-qi, CHAI Chao, <i>et al.</i> (1587)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Organophosphorus Pesticides in Typical Soil Environment of Jiangnan Plain	WANG Jian-wei, ZHANG Cai-xiang, PAN Zhen-zhen, <i>et al.</i> (1597)
Characteristics and Influencing Factors of Biologically-based Phosphorus Fractions in the Farmland Soil	CAI Guan, HU Ya-jun, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (1606)
Effect of Straw Application on the Dynamics of Exogenous Nitrogen and Microbial Activity in Paddy Soil	CHEN Shan, DING Xian-qing, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (1613)
Effects of Biochar on Surface Albedo and Soil Respiration in Suburban Agricultural Soil	ZHANG Yang-yang, HU Xue-yu, ZOU Juan, <i>et al.</i> (1622)
N ₂ O Consumption Ability of Submerged Paddy Soil and the Regulatory Mechanism	WANG Ling, XING Xiao-yi, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (1633)
Non-CO ₂ Greenhouse Gas Release from Different Biological Wastewater Treatment Processes	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, LIU Wen-bo, <i>et al.</i> (1640)
Effect of Application of Sewage Sludge Composts on Greenhouse Gas Emissions in Soil	YANG Yu-han, YI Jian-ting, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1647)
Effect of Nano Zeolites on pH, CEC in Soil and Cd Fractions in Plant and Soil at Different Cadmium Levels	CHI Sun-lin, XU Wei-hong, XIONG Shi-juan, <i>et al.</i> (1654)
Dynamic Differences of Uptake and Translocation of Exogenous Selenium by Different Crops and Its Mechanism	PENG Qin, LI Zhe, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (1667)
Alleviation Effects of Exogenous Melatonin on Ni Toxicity in Rice Seedlings	LIU Shi-xiang, HUANG Yi-zong, LUO Ze-jiao, <i>et al.</i> (1675)
Forms Distribution and Ecotoxicity of Three Forms of Sulfonamides in Root-Soil Interface of Maize	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Wan-feng, <i>et al.</i> (1683)
Effect of Sediments on Bioaccumulation of Mercury in Fish Body in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area	SUN Song, LI Chu-xian, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1689)
Bioaccumulation and Correlation of Heavy Metals in Human Hairs From Urban and Rural Areas of Chongqing	HE Ming-jing, LI Qi, WANG Deng-xiang, <i>et al.</i> (1697)
Microbial Community Structure and Diversity in Cellar Water by 16S rRNA High-throughput Sequencing	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (1704)
Performance Improvement of Microbial Fuel Cell with Polyaniline Doped Graphene Anode	HUANG Li-hua, LI Xiu-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i> (1717)
Brief Introduction of Pollution Sites Remediation and Risk Assessment and Its Policy Making in United States	RONG Yue (1726)