

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第11期

Vol.38 No.11

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

天津市非道路移动源污染物排放清单开发 张意, Andre Michel, 李东, 张欣, 吴琳, 张衍杰, 马超, 邹超, 毛洪钧 (4447)
基于移动监测和土地利用回归模型的上海市近地面黑碳浓度空间模拟 彭霞, 余倩楠, 龙凌波, 刘敏, 徐茜, 魏宁, 周陶冶 (4454)
鄂东典型工业城市大气 PM₁₀ 中元素浓度特征和来源分析 占长林, 张家泉, 郑敬茹, 姚瑞珍, 刘红霞, 肖文胜, 刘先利, 曹军骥 (4463)
常州夏秋季 PM_{2.5} 中碳质气溶胶特征及来源 叶招莲, 刘佳澍, 李清, 马帅帅, 许澎 (4469)
徐州市冬季大气细颗粒物水溶性无机离子污染特征及来源解析 范美益, 曹芳, 张园园, 鲍孟盈, 刘晓妍, 张雯淇, 高嵩, 章炎麟 (4478)
南宁市一次污染过程大气颗粒物理化特性及来源 刘慧琳, 陈志明, 李宏姣, 蒋靖坤, 张强, 黄炯丽, 毛敬英, 梁桂云, 杨俊超, 张达标, 莫招育 (4486)
西安市秋冬季不同空气质量下可培养微生物气溶胶浓度和粒径分布 李婉欣, 路瑞, 谢铮胜, 王金龙, 范春兰, 刘鹏霞, 李彦鹏 (4494)
黄渤海海域秋季营养盐及有色溶解有机物分布特征 唐永, 孙语嫣, 石晓勇, 韩秀荣, 苏荣国 (4501)
华东沿海滩涂区表层沉积物重金属含量特征及风险评价 张明, 鲍征宇, 陈国光, 雍太健, 朱意萍, 梁晓红 (4513)
基于地球化学特性的海州湾海洋牧场沉积物重金属研究 李大鹏, 张硕, 张中发, 罗娜, 魏青青, 张瑞, 黄宏 (4525)
尼洋河流域水化学特征及其控制因素 张涛, 蔡五田, 李颖智, 张智印, 耿婷婷, 边超, 赵森, 蔡月梅 (4537)
南亚热带地区水库夏季铁、锰垂直分布特征 杨思远, 赵剑, 余华章, 彭亮, 肖利娟 (4546)
辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估 张晓娇, 柏杨巍, 张远, 马淑芹, 郭昌胜, 张莉 (4553)
东太湖渔业养殖对沉积物营养盐的影响 何肖微, 储瑜, 曾巾, 赵大勇, 陆建明, 曹萍, 吴庆龙 (4562)
浑太河不同水生态区营养盐对底栖硅藻的影响及阈值 张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 臧小苗, 张晓娇 (4570)
水环境条件对三峡库区消落带狗牙根根磷养分淹水浸泡释放的影响 肖丽微, 朱波 (4580)
野鸭湖湿地芦苇根际微生物多样性与磷素形态关系 滕泽栋, 李敏, 朱静, 宋明阳 (4589)
人为扰动背景下城市边缘溪流底质硝化-反硝化潜力分析 李如忠, 郑侠, 高苏蒂, 叶舟 (4598)
不同扰动下外源磷在形态磷间的分布规律 蔡顺智, 李大鹏, 唐鑫煜, 李浩冉, 朱伟, 黄勇 (4607)
伊乐藻-高效脱氮微生物协同作用对污染水体氮素脱除机制的影响 王浩, 李正魁, 张一品, 丁帮璟 (4617)
零价铁活化过硫酸钠去除废水中的砷(V) 周孜迈, 邓文娜, 杨艺琳, 孙艳秋, 王悦, 柳听义, 王中良 (4623)
nZVI/AC 复合材料对水中锑的去除 蒋婷, 鲍玥, 李威, 方荣业, 史惠祥 (4632)
流态对生物添加强化硝化效果的影响 于莉芳, 杜倩倩, 张茹, 杨秀玲, 李初, 滑思思, 冯云堂 (4641)
温度对 SBR 生物脱氮效能及胞外聚合物的影响 孙洪伟, 陈翠忠, 吴长峰, 赵华南, 于雪, 方晓航 (4648)
温度对间歇曝气 SBR 短程硝化及硝化活性的影响 刘宏, 彭永臻, 卢炯元, 李慧, 南彦斌, 王瑾, 陈永志 (4656)
不同诱导模式下 CAST 工艺的亚硝酸盐型反硝化除磷能力 马娟, 王谨, 俞小军, 张伟, 魏雪芬, 陈永志, 田文清 (4664)
污水处理厂 CANON 工艺小试 李冬, 赵世勋, 王俊安, 朱金凤, 关宏伟, 张杰 (4673)
SBR 加载不同粒径活性炭对其污泥颗粒化进程的影响机制 信欣, 管蕾, 郭俊元, 刘洁, 冯梅, 余婷婷 (4679)
常温下厌氧氨氧化污泥的储存及活性恢复 黄佳路, 王小龙, 高大文 (4687)
同步脱氮除磷好氧颗粒污泥培养过程微生物群落变化 高景峰, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲, 张丽芳, 张树军, 高永青, 张帅 (4696)
硫酸盐和 Fe(II) EDTA-NO₃⁻/Fe(III) EDTA 厌氧还原过程特性及微生物群落分析 张玉, 万方, 周集体 (4706)
SBR 系统外加磁场对微生物群落多样性和处理效果的影响 耿淑英, 付伟章, 王静, 郑书联 (4715)
安徽某铁矿排土场废矿石中产酸微生物群落 杜泽瑞, 郝春博, 裴理鑫, 卫朋飞, 张鑫, 鲁艳春 (4725)
典型集雨人饮地区窖水微生物群落多样性及差异解析 杨浩, 张国珍, 杨晓妮, 武福平, 赵炜, 张洪伟, 张翔 (4733)
表层沉积物中 6:2 氟调醇生物降解对细菌群落结构的影响 王丹, 侯珍, 张琪, 周莹, 卢晓霞 (4747)
外源环烷酸在土壤中的降解过程及对微生物群落结构的影响 刘艳秋, 赵嫣然, 刘梦娇, 樊灏, 黄艺 (4756)
1 株异养硝化-好氧反硝化细菌 DK1 的分离鉴定及其脱氮特性 牟东阳, 靳鹏飞, 彭永臻, 李夕耀, 张琼, 何建中 (4763)
重庆缙云山 4 种典型植被覆盖下汞的释放通量及影响因素 杨光, 孙涛, 安思危, 马明 (4774)
模拟氮沉降对闽江口淡水感潮沼泽湿地 CO₂、CH₄ 排放通量的短期影响 李冬冬, 仝川, 谭立山, 陈坤龙, 孙东耀, 黄佳芳 (4782)
地膜覆盖对稻-油轮作农田 CH₄ 和 N₂O 排放的影响 石将来, 郝庆菊, 冯迪, 张凯莉, 石孝均, 江长胜 (4790)
西安市公园土壤多环芳烃污染特征、来源及风险评价 周燕, 卢新卫 (4800)
不同沙生灌木下土壤颗粒及重金属空间分布特征 代豫杰, 郭建英, 董智, 李锦荣, 李红丽 (4809)
不同水分梯度下 UV-B 辐射对 2 个稻田土壤碳氮转化的影响 蒋梦蝶, 王秋敏, 徐鹏, 周维, 邱磊, 胡荣桂 (4819)
喀斯特灌丛土壤丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响因素 梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧, 胡亚军 (4828)
生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果 段然, 胡红青, 付庆灵, 寇长林 (4836)
反复冻融与高温老化对砷污染土壤固化稳定化效果的影响 杨洁, 钱赵秋, 王旌 (4844)
皂角苷和柠檬酸联合对污泥中 Cu、Pb 和 Zn 的去除及其稳定性特征 叶涛, 黄丽, 张克强, 张斌, 常红, 刘智杰, 杜连柱 (4850)
针铁矿与胡敏酸的交互作用及其复合物的稳定性 王锐, 朱朝菊, 向文军, 方敦, 杨小洪, 吴少尉, 魏世勇 (4860)
塑胶跑道中有机磷酸酯的含量及健康风险 印红玲, 刘琴, 廖林群, 王震, 罗怡, 邓旭, 丁浚刚, 唐铭 (4868)
农业废物堆肥中理化参数对 GH6 家族基因影响 陈耀宁, 苟宇, 黎媛萍, 伍艳馨, 陈艳容, 李辉, 刘耀, 汪元南, 张道利, 朱福造, 曾光明 (4874)
F/M 及 HRT 对果蔬垃圾厌氧发酵产氢的影响 李标, 孔晓英, 李连华, 李颖, 袁振宏, 孙永明, 吕鹏梅 (4882)
环境模型中敏感性分析方法评述 陈卫平, 涂宏志, 彭驰, 侯鹰 (4889)
《环境科学》征稿简则(4662) 《环境科学》征订启事(4672) 信息(4647, 4705, 4789)

零价铁活化过硫酸钠去除废水中的砷(V)

周孜迈^{1,2}, 邓文娜^{1,2}, 杨艺琳^{1,2}, 孙艳秋^{1,2}, 王悦^{1,2}, 柳听义^{1*}, 王中良^{1,2*}

(1. 天津师范大学天津市水资源与水环境重点实验室, 天津 300387; 2. 天津师范大学地理与环境科学学院, 天津 300387)

摘要: 砷是目前人类发现毒性最强的物质之一, 水体砷污染已成为一个亟待解决的全球性环境问题. 利用零价铁 (zero valent iron, ZVI) 活化过硫酸钠 (sodium persulfate, PS) 产生的硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 对 As(V) 溶液的去除能力远远大于 PS 或 ZVI 本身. 通过控制 PS 和 ZVI 投加量、反应温度、初始 pH 值、As(V) 溶液初始浓度, 研究各变量对 As(V) 溶液的去除效果和动力学影响. 通过 X 射线光电子能谱分析仪 (XPS) 和环境扫描电镜 (SEM) 对反应前后的物质结构进行表征分析. 结果表明, 当 As(V) 溶液浓度为 20 ~ 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, As(V) 溶液的去除率都大于 98%, 并且反应符合准二级动力学. PS 能加速 ZVI 的腐蚀, 进而促进 As(V) 溶液的吸附以及与铁的氧化物/氢氧化物的沉淀和共沉淀, 从而达到去除 As(V) 溶液的目的.

关键词: 过硫酸钠(PS); 零价铁(ZVI); As(V) 溶液; 水体砷污染; 去除机制

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)11-4623-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.201701117

Zero-Valent Iron (ZVI) Activation of Persulfate (PS) for Oxidation of Arsenic (V) Form Aqueous Solutions

ZHOU Zi-mai^{1,2}, DENG Wen-na^{1,2}, YANG Yi-lin^{1,2}, SUN Yan-qiu^{1,2}, WANG Yue^{1,2}, LIU Ting-yi^{1*}, WANG Zhong-liang^{1,2*}

(1. Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Environment, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; 2. College of Urban and Environmental Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Arsenic is one of the most toxic substances yet discovered and arsenic contamination of water has become a global environmental problem in need of a solution. This study has identified the capacity of sodium persulfate (PS), activated by zero-valent iron (ZVI) to remove As(V) from waste-water is much greater than the capacity of PS alone due to the production of sulfate radicals in the process. Five parameter types including PS and ZVI dosage, reaction temperature, initial pH value, and initial As(V) concentration are discussed in detail. These parameters affect the removal rate dynamics as an influencing factor of the As(V) concentration. The material structure before and after the reaction was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy analysis (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). It was demonstrated that under this solution of 20-100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of As(V), the removal rate of As(V) is more than 98% and a pseudo-second order kinetic model can be used to describe the reaction. The removal mechanism of ZVI/PS to As(V) was explored by comparing the results of X-ray photo-electron spectroscopy of samples taken before and after reaction with ZVI/PS. PS can accelerate the corrosion of ZVI and then promote the adsorption of As(V), moreover, it can also form precipitates and coprecipitates with iron oxide/hydroxide to achieve an enhanced removal of As(V).

Key words: sodium persulfate(PS); zero-valent iron (ZVI); As(V); waste-water; removal mechanism

砷是广泛分布在环境中带有剧毒的类金属元素, 主要来源于农药、化肥、生产玻璃制品、冶金工业废物、熔炼和采矿业等^[1]. 长期接触砷会导致严重的健康问题, 例如角化病、坏疽或癌症等^[2]. 《生活饮用水卫生标准》中规定饮用水中砷含量小于等于 0.01 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 全世界不同的水域环境中受到砷污染影响的人已超过 1 亿^[3,4]. 因此, 人类需要开发一种高效率、低成本的方法从水环境中将 As(V) 溶液去除.

Lee 等^[5]使用胺掺杂的丙烯酸离子交换纤维去除 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 As(V) 溶液, 60 min 达到平衡状态, 去除率为 98.5%; Asmel 等^[6]利用纳米铁离子富集材料(NIEM)去除 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 As(V) 溶液, 2 h 后去

除率达到 97%; Li 等^[7]利用 MOF-808 纳米晶体去除 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 As(V) 溶液, 30 min 后去除率达到 95%. 但都没有高级氧化技术更高效、普遍、彻底.

高级氧化技术因具有操作过程简单、反应物易得、费用低、无需复杂设备、不会分解产生新的有害物质、对后续处理无毒害作用、对环境友好等优点已被广泛使用^[8]. 与其他过渡金属相比, Fe^{2+} 原料易得、价格便宜^[9], 但是体系中过量的 Fe^{2+} 和硫

收稿日期: 2017-01-13; 修订日期: 2017-06-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21307090); 天津市科委应用基础与前沿技术研究计划重点项目(14JCZDJC41000)

作者简介: 周孜迈(1991~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理与资源化, E-mail: 13132559712@163.com

* 通信作者, E-mail: liuty819@163.com; wangzhongliang@vip.skleg.cn

酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)会发生反应,使得 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的利用率降低^[10]. 零价铁(zero valent iron, ZVI)可充当铁源,持续释放 Fe^{2+} ,激活过硫酸钠(sodium persulfate, PS)^[11]. 且有学者研究发现,使用ZVI作为 Fe^{2+} 来源比直接加入亚铁盐的效果好,因为ZVI可以附着在固体上形成过滤的效果^[12]. PS因具有高水溶性、成本低廉、易储存、在地下有更好的化学稳定性等优点使其成为最有前景的原位化学氧化剂(ISCO)^[13]. ZVI活化PS是一种成本低廉、高效且环保的技术^[11,14,15].

鉴于国内外采用ZVI活化PS处理水体中As(V)溶液的研究鲜见报道,本文将采用此方法,通过改变PS和ZVI投加量、反应温度、pH值、As(V)溶液初始浓度,分析ZVI活化PS对As(V)溶液的去除效果和动力学的影响.

1 材料与方 法

1.1 药品与仪器

过硫酸钠(PS)购于天津大学科威公司、零价铁粉(ZVI)购于天津市福晨化学试剂厂、硝酸(HNO_3)购于天津化学试剂厂、氢氧化钠(NaOH)

购于天津市风船化学试剂科技有限公司. $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ AsCl_5 购于中国国家标准物质研究中心,实验用水均为去离子水,所用药品均为分析纯.

电子分析天平 AL204(上海伊准仪器公司)、水浴恒温振荡器 XMTB(天津市中环实验电炉有限公司)、场发射扫描电子显微镜 SUPRA 55VP(德国 ZEISS 公司)、X 射线光电子能谱分析仪 PHI1600(美国 PE 公司)、电感耦合等离子质谱仪 ELAN 900(美国 PerkinElmer 公司)、pH 计雷磁-360(上海雷磁仪器厂).

1.2 试验方法

本实验采用的废水为自行配置,首先检测 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ As(V) 标准溶液的 pH 值为 1.17,将其稀释到所需浓度,并调节 pH 值后放入容量瓶中备用.

称取一定量的 PS、ZVI 放入 100 mL 聚乙烯瓶中. 用量筒取 100 mL 的 As(V) 溶液倒入聚乙烯瓶中,将其放在水浴恒温振荡器上振荡($160 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),设定温度. 分别在 0.5、1、2、5、10、20、30、60、120 min 时用注射器取样,并将样品经 $0.42 \mu\text{m}$ 针头滤膜过滤后,利用 3% 的硝酸定容,等待检测. 所有批实验如表 1 所示.

表 1 批实验的控制变量

Table 1 Control variables of the batch tests

批实验	初始 pH 值	As(V) 初始浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	PS 投加量 /g	ZVI 投加量 /g
1	1,2,3,5,7,9	20	20	0.1	0.5
2	7	20,40,80,100	20	0.1	0.5
3	7	20	20,25,30,35	0.1	0.5
4	7	20	20	0.01,0.02,0.05,0.1	0.5
	7	20	20	0.1	0.1,0.2,0.5

2 结果与讨论

2.1 表征

为了观察 ZVI 反应前后表面形貌的变化,对其进行了环境扫描电镜(SEM)分析. 图 1(a)为加入 ZVI 的 SEM 照片,从中可以看出直径大约为 $6 \mu\text{m}$ 的 ZVI 呈现出规则、凹凸不平的光滑表面,其他学者在相关研究中也得到了类似光滑表面的 ZVI^[11,16,17]. 图 1(b)为 ZVI 活化 PS 后去除 As(V) 溶液的 SEM 照片,反应后团聚成直径大约为 $12 \mu\text{m}$ 的 ZVI 其表面呈现明显的裂纹和孔穴,外貌变得较为蓬松,出现了腐蚀产物层^[18]. 其他学者用 ZVI 活化 PS 后也得到了铁腐蚀产物^[19,20]. 经 ZVI 活化 PS 后更容易被腐蚀,进而更有利于溶液中 As(V) 的去除.

2.2 ZVI 活化 PS 去除水中 As(V) 溶液的影响因素

反应条件对去除率有重要的影响,结果如图 2 所示. 仅加入 0.5 g 的 ZVI,仅加入 0.1 g 的 PS 与加入 0.1 g 的 PS、0.5 g 的 ZVI 去除 As(V) 溶液的三组实验对照[图 2(a)]. 结果表明:利用 ZVI 活化 PS 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对 As(V) 溶液的去除能力远远大于 PS 或 ZVI. 利用 ZVI 活化 PS 在 10 min 时基本达到平衡状态,As(V) 溶液的去除率在 98.78% ~ 99.95% 之间. 而在只有 PS 的条件下,As(V) 溶液的去除率最大为 14.57%,在只有 ZVI 的条件下,As(V) 溶液的去除率最大为 10.85%. ZVI 活化 PS 后,产生了更多的吸附位点,吸附能力也大大提高. 因此,在仅加入 PS 或 ZVI 的条件下不能快速、有效地去除 As(V) 溶液.

PS 的投加量对 As(V) 溶液去除率的影响[图 2

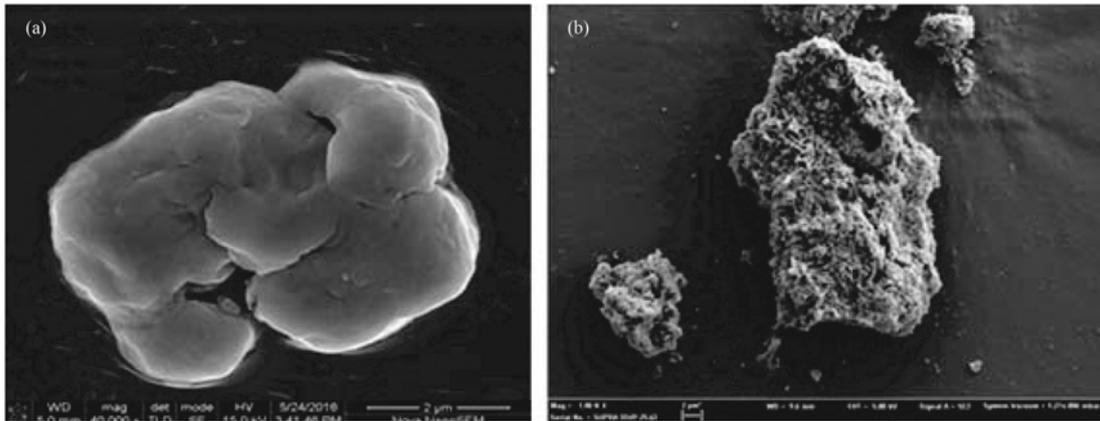


图1 ZVI 和 PS + ZVI 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of ZVI, and PS + ZVI

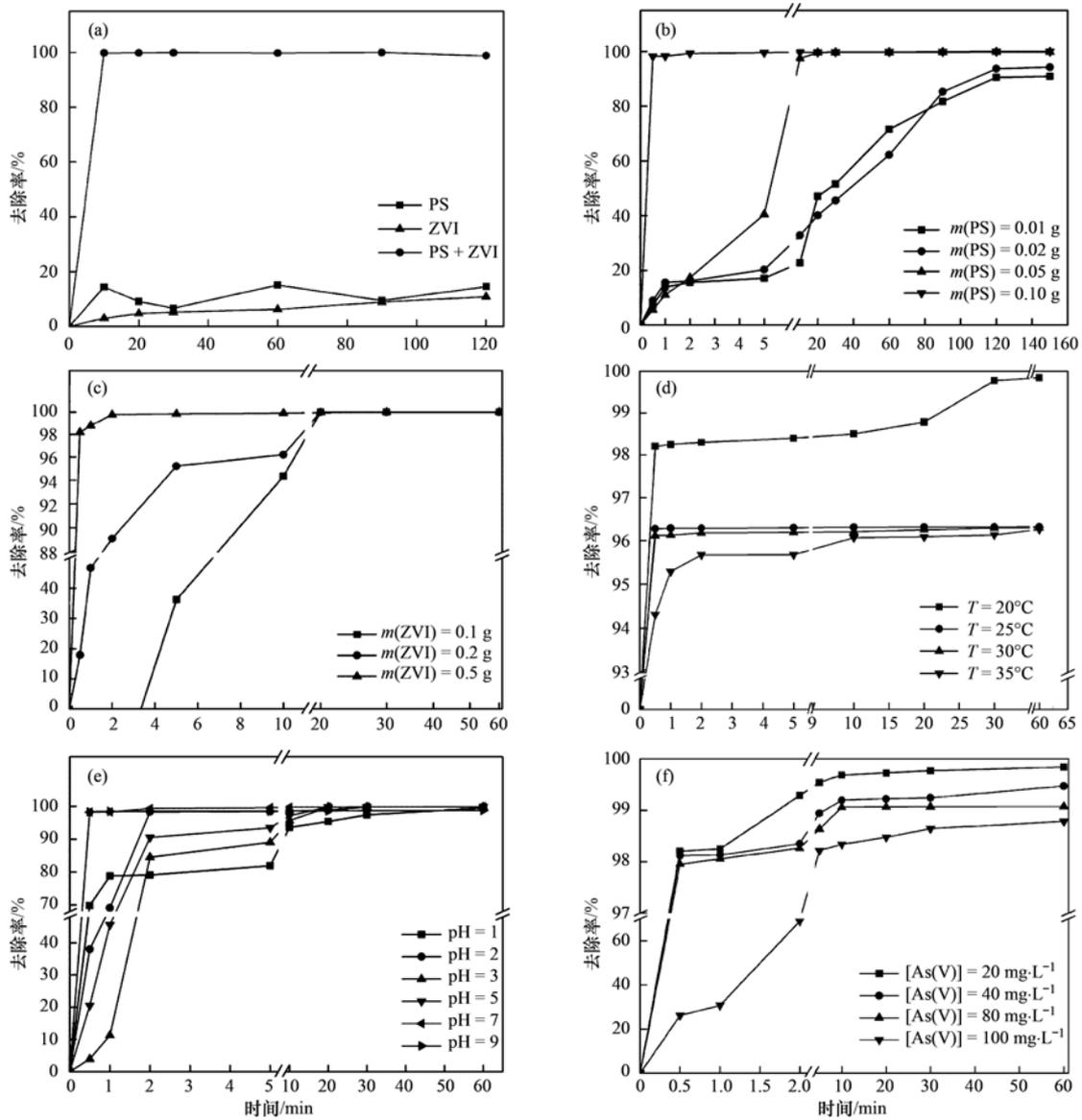


图2 反应条件对As(V) 溶液去除率的影响

Fig. 2 Effect of experimental factors on the removal rate of As(V)

(b)],其实验条件为:反应温度 20℃、As(V)溶液初始浓度 20 mg·L⁻¹、初始 pH 值 7、ZVI 投加量 0.5 g, PS 投加量分别为 0.01、0.02、0.05、0.1 g,考察不同 PS 投加量对水中 As(V)溶液去除效果的影响. 由图可知,对于不同 ZVI 投加量,120 min 后基本达到平衡状态,As(V)溶液的去除率达到 90.55%~99.95%之间,由于用量少,因此需要较长的反应时间. 当 PS 投加量为 0.1 g 和 0.02 g 时,As(V)溶液的去除率随时间的增加而提高,少量的 ZVI 不能很好地活化 PS; 当 PS 投加量为 0.1 g 时,去除效果最好,因此选择 PS 投加量为 0.1 g 进行以下各步骤实验. 当 ZVI 投加量为 0.5 g, PS 投加量为 0.1 g 的实验中,0.5 min 时检测 pH 值为 2.77,有利于 ZVI 的腐蚀. 与其它学者的研究结果一致,即酸性有利于零价铁的腐蚀^[21].

ZVI 的投加量对 As(V)溶液去除率的影响[图 2(c)],其实验条件为:反应温度 20℃、As(V)溶液初始浓度 20 mg·L⁻¹、初始 pH 值 7、PS 投加量 0.1 g, ZVI 投加量分别为 0.1 g、0.2 g、0.5 g 时,考察不同 ZVI 投加量对水中 As(V)溶液去除效果的影响. 由图可知,对于不同 ZVI 投加量,As(V)溶液的去除效率随时间的增加而提高,20 min 后基本达到平衡状态,As(V)溶液的去除率在 98.20%~99.95%之间. 随着 ZVI 的投加量增大,使得 ZVI 活化 PS 后其表面的裂纹和孔穴增多^[17],从而 ZVI 有更多的活性位点与溶液中的 As(V)发生反应,去除率随之升高. ZVI 不仅可以作为缓慢持续的释放 Fe²⁺的铁源,而且避免了导致 SO₄²⁻减少的阴离子和氧化效率的降低^[22,23]. 通过对比可得,当 ZVI 投加量为 0.5 g 时是最佳用量,因此,选择 ZVI 投加量为 0.5 g, PS 投加量为 0.1 g 进行以下各步骤实验.

温度对 As(V)溶液去除率的影响[图 2(d)],其实验条件为:As(V)溶液初始浓度 20 mg·L⁻¹、初始 pH 值 7、ZVI 投加量 0.5 g、PS 投加量 0.1 g,反应温度分别为 20、25、30、35℃的条件下,考察不同温度对水中 As(V)溶液去除效果的影响. 由图可知,对于不同温度,As(V)溶液的去除率随温度的升高而降低,30 min 后基本达到平衡状态,As(V)溶液的去除率在 94.31%~99.95%之间. 在实验过程中,将 As(V)溶液倒入装有 ZVI、PS 的聚乙烯瓶中,反应过程中有放热的现象,根据勒夏特列原理^[26]可知,温度升高不利于放热反应的进行,导致反应不够充分. 该反应放热且自发,是一个熵减过程. 温度升高时,离子的迁移率随之增加,因此

表面沉淀减少. 也就是吸附表面的吸附位点逐渐减少,且与砷的结合稳定性随温度的升高而减弱^[25]. 因此选择在 20℃进行以下各步骤实验.

溶液的初始 pH 值对 As(V)溶液去除率的影响[图 2(e)],其实验条件为:反应温度 20℃、As(V)初始浓度 20 mg·L⁻¹、ZVI 投加量 0.5 g、PS 投加量为 0.1 g,初始 pH 值分别为 1、2、3、5、7、9 时,考察不同 pH 值对水中 As(V)溶液去除效果的影响. 由于 PS 溶解度大,适用 pH 广泛^[26],对于 pH 值在 1~9 之间,除 pH=1 以外,其他 pH 条件下 30 min 后基本达到平衡状态,As(V)溶液的去除率在 97.38%~99.95%之间,因此 pH 对 ZVI 活化 PS 去除 As(V)溶液的影响甚小. 研究表明,酸性条件下 SO₄²⁻为主要的自由基;中性及弱碱性条件下 SO₄²⁻和·OH 同时存在;强碱性条件下·OH 为主要的自由基^[27,28]. 因此,当 pH=7 和 pH=9 时,产生了具有强氧化性的 SO₄²⁻和·OH 使得 As(V)溶液得到快速去除. 文献[29]将纳米零价铁颗粒固定在氧化多壁碳纳米管上进行 As(V)的去除,在 pH=7 的条件下 As(V)溶液的吸附量最大; El-Moselhy 等^[30]利用 HFO-Si(二氧化硅负载的水合氧化铁)去除 As(V)溶液,在 pH=7 的情况下对 As(V)溶液的去除率最高. 且本文经过对比得出 pH=7 更利于溶液中 As(V)溶液的去除,因此选择 pH 值为 7 时进行以下各步骤实验.

As(V)溶液初始浓度对 As(V)溶液去除率的影响[图 2(f)],其实验条件为:反应温度 20℃、初始 pH 值 7、ZVI 投加量 0.5 g、PS 投加量 0.1 g,As(V)溶液初始浓度分别为 20、40、80、100 mg·L⁻¹的条件下,考察不同 As(V)溶液初始浓度对水中 As(V)溶液去除效果的影响. As(V)溶液的浓度从 20 mg·L⁻¹升高到 100 mg·L⁻¹,ZVI 活化 PS 对 As(V)溶液都有较好的去除效果,30 min 后反应达到平衡状态,去除率在 98.33%~99.95%之间. 反应初始阶段,去除效率随着浓度的升高而降低,这是因为初始浓度越高,氧化底物浓度越大,反应时间相同时,其剩余绝对浓度也高于初始浓度低的反应体系^[31]. 也就是说,30 min 后 As(V)溶液的去除达到饱和,但一定质量的 PS 和 ZVI 反应后所能提供的活性位点是有限的,平衡后的去除率随 As(V)溶液的初始浓度增大而减小.

2.3 动力学影响

在许多文献中,准一级动力学和准二级动力学已得到广泛运用^[32]. 准一级动力学研究了扩散控

制过程,是内扩散方程^[33~37],准二级动力学由液体/固体界面的吸附反应所控制. 通过数据拟合发现本实验符合准二级动力学.

利用准二级动力学方程对数据进行拟合,研究 ZVI 活化 PS 去除 As(V) 溶液的吸附过程,反应方程式为^[38]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

式中, k_2 为准二级吸附反应速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]; q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_t 为 t 时刻的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t 为吸附时间 (min).

t 时刻对于 As(V) 溶液的吸附量 q_t , 按照如下公式计算^[39]:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m}$$

式中, c_0 为 As(V) 溶液的初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); c_t 为 t 时刻 As(V) 溶液的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为 As(V) 溶液的体积 (mL); m 为 ZVI 的质量 (g).

通过对实验数据进行拟合,结果如图 3 所示. 随着反应时间 t 的增加, t/q_t 也在同比例增加,不同反应条件拟合后的曲线 R^2 均大于 0.95. 因此, ZVI 活化 PS 去除 As(V) 溶液的反应过程符合准二级动力学方程.

2.4 PS 活化 ZVI 去除水中 As(V) 溶液的机制分析

图 4 为与 As(V) 溶液反应前及反应后 ZVI/PS 体系的 XPS 图谱. 通过对比其中曲线发现, 去除 As(V) 溶液后, 出现了一个 As 的新特征峰^[40]. 这说明 As(V) 溶液已经从水中分离出来吸附在 ZVI/PS 体系表面.

图 5(a) 为 ZVI/PS 体系与 As(V) 溶液反应后的 As 的窄轨道 XPS 图谱. As3d 的电子结合能谱峰出现在 45.5 eV 处, 其对应为 As(V)^[41]. 结果表明, 在 ZVI/PS 体系表面 As(V) 溶液发生了物理吸附过程. ZVI 活化 PS 后表面出现明显的裂纹和孔隙, 增加了比表面积.

图 5(b) 为 ZVI/PS 体系与 As(V) 溶液反应后 S 的窄轨道 XPS 图谱. S2p 的电子结合能谱峰分别出现在 162.80 eV、168.40 eV 处, 分别可能对应为 FeS₂、Na₂S₂O₃^[42]. 如图 6 所示, ZVI 中只加入 As(V) 溶液时, 为无色; 再加入 PS, 反应 0.5 min 后, 为淡灰色; 反应 1 min 时开始出现黄色, 之后黄色逐渐加深, 静置 1 d 出现明显的黄色沉淀, 其黄色沉淀可能为 FeS₂ 沉淀^[42].

通过对照实验可知, 利用 ZVI 活化 PS 产生的

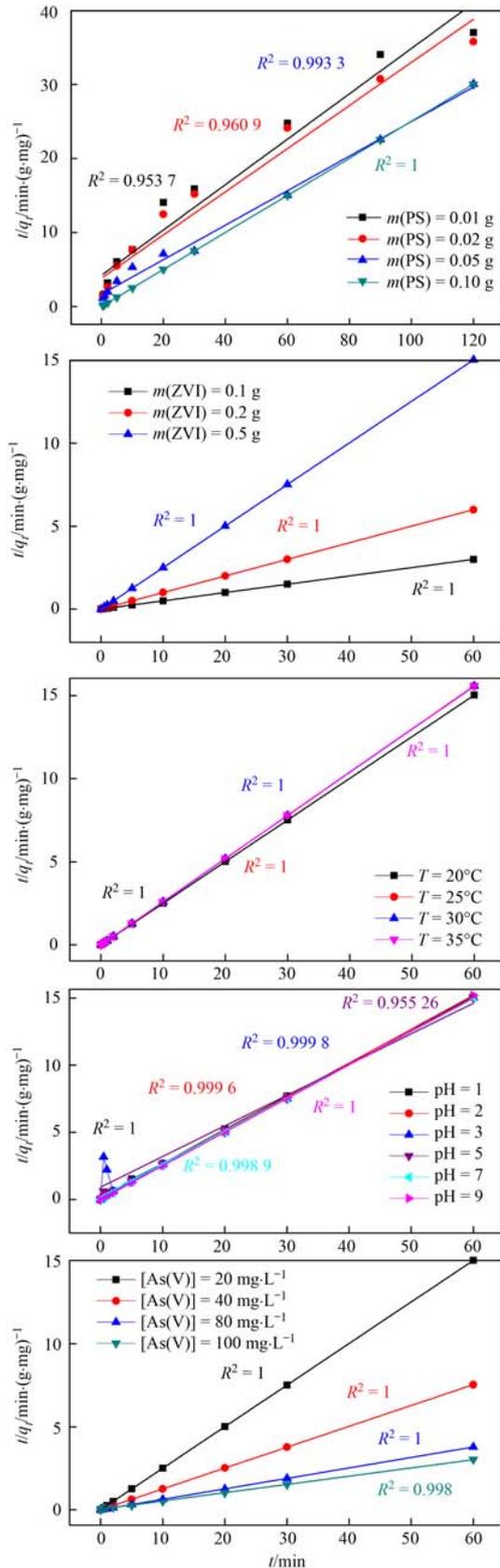


图 3 ZVI/PS 体系去除不同反应条件 As(V) 溶液反应的准二级动力学拟合曲线

Fig. 3 Kinetics of As(V) adsorption: pseudo-second-order with respect to the experimental factors

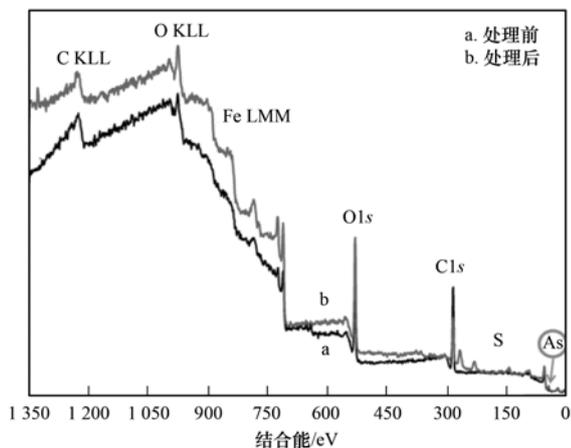
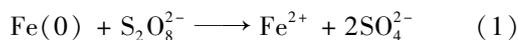


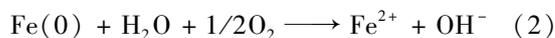
图 4 ZVI/PS 体系处理As(V)溶液前后的 XPS 图谱

Fig. 4 Kinetics of As(V) adsorption: pseudo-second-order with respect to the experimental factors

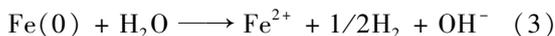
$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对As(V)溶液的去除能力远远大于PS,这是因为ZVI与PS反应持续释放 Fe^{2+} ,主要作用机制^[43]如式(1)~(4)所示.



好氧条件:



厌氧条件:



ZVI和PS的组合实现了高级氧化技术,在ZVI/PS体系中,过硫酸根离子可将ZVI氧化为 Fe^{2+} [方程式(1)],之后, Fe^{2+} 使得过硫酸根离子减少,生成具有强氧化性的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [方程式(5)]^[44]. ZVI将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , Fe^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反应又生成

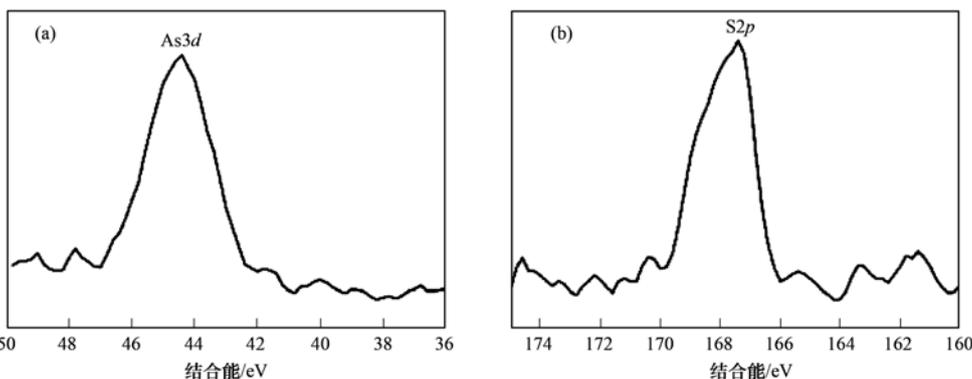


图 5 ZVI/PS 体系的窄轨道 XPS 图谱

Fig. 5 High-resolution XPS survey of As3d and S2p

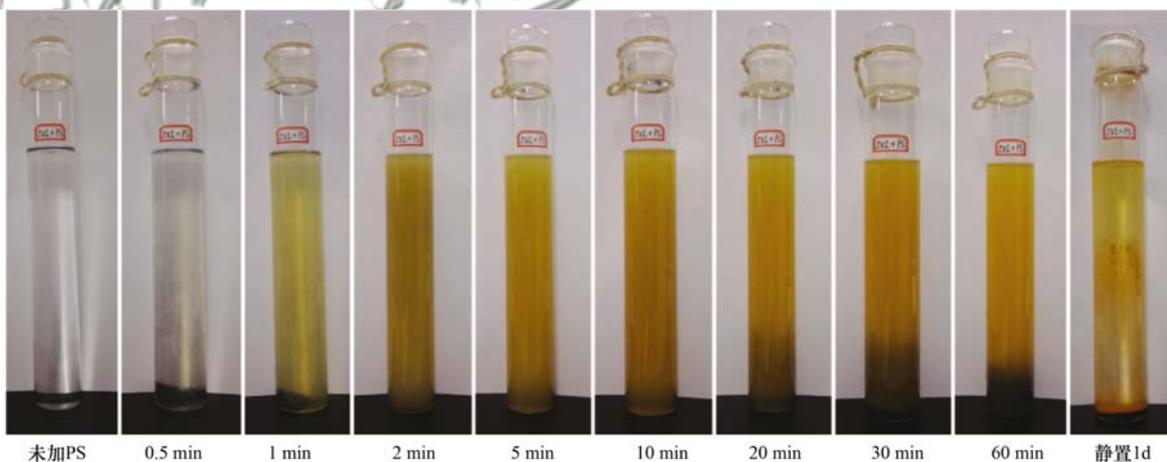
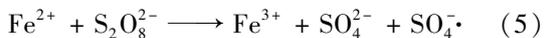


图 6 ZVI 活化 PS 反应过程的颜色变化

Fig. 6 Color reaction of the ZVI activated PS reaction

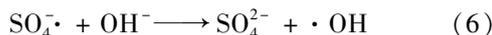
Fe^{3+} ,体系中形成一个 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的循环,以确保As(V)溶液被完全去除.



有研究表明,在碱性条件($\text{pH} > 8.5$)和所有 pH

的条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以与 OH^- 或 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$ ^[45],如式(6)、(7)所示, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 作为强氧化剂,均可有效去除As(V)溶液.

碱性条件:



所有 pH:



并在最佳实验条件中的取样时间点检测 pH 值, 0.5 min 时, pH 迅速降为 3.17, 20 min 时 pH 开始升高到 5.50. 可能是由于部分 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 H_2O 反应, 生成了 $\cdot\text{OH}$, 使得水溶液整体显酸性, 20 min 时基本进入平衡状态, 因此 pH 有所升高.

选择草酸、EDTA 和柠檬酸分别为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 这 3 种螯合剂用于调控体系中 Fe^{2+} 的浓度, 考察 pH = 7 的条件下加入螯合剂对 As(V) 溶液去除率的影响, 结果如图 7 所示. 加入 3 种螯合剂后, As(V) 溶液的去除率明显得到抑制. 60 min 时, 加入草酸、EDTA、柠檬酸 3 种螯合剂的实验中 As(V) 溶液的去除率分别为 40.70%、51.17%、68.12%, 且草酸的抑制作用最强, 在 20 min 后达到平衡状态. 在中性条件下, 草酸、EDTA、柠檬酸分别与 Fe^{2+} 络合后屏蔽亚铁离子, 使其失去原有游离金属离子的性质, 溶液中缺乏足量的亚铁离子活化过硫酸钠, 抑制了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成, 降低了体系中自由基浓度, 表现出抑制作用^[46].

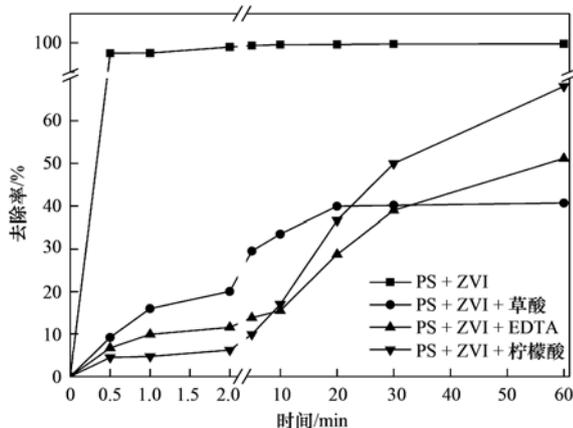


图 7 螯合剂对 As(V) 溶液去除率的影响

Fig. 7 Effect of the chelating agent on the removal rate of As(V)

氧化剂能快速、持续驱动零价铁腐蚀, 活化零价铁表面^[47]. 反应产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 使得 ZVI 发生腐蚀, 且酸性条件更有利用 ZVI 腐蚀^[23], 腐蚀后 As(V) 溶液被吸附在腐蚀层表面, ZVI 氧化形成的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 发生水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀^[48], 且沉淀与砷会发生共沉淀^[49]. 通过 XPS 图谱看出砷的价态没有发生变化, 所以反应过程物理吸附为主导. 因此, ZVI 活化 PS 去除 As(V) 溶液的机制主要包括吸附、沉淀和共沉淀作用. 其机制模型如图 8 所示.

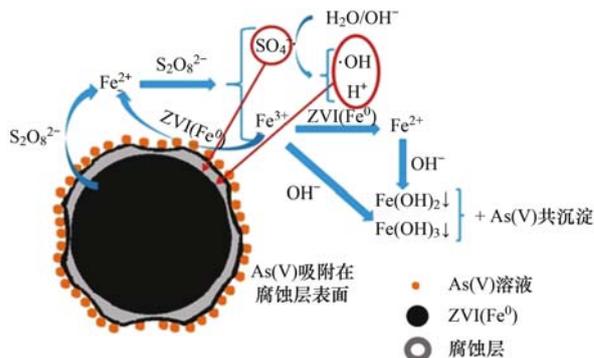


图 8 PS 活化 ZVI 去除水中 As(V) 溶液的机制模型

Fig. 8 A proposed mechanism for the reaction of As(V) reduction by ZVI/PS

3 结论

(1) 通过对照实验可知, 利用 ZVI 活化 PS 对 As(V) 溶液的去除能力远远大于 PS 或 ZVI 本身.

(2) 当 As(V) 溶液浓度为 $20 \sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, As(V) 溶液的去除率都大于 98%, 并且反应符合准二级动力学.

(3) 采用 ZVI 活化 PS 能有效地去除水中 As(V) 溶液污染物. 通过改变初始 pH 值、As(V) 溶液初始浓度、反应温度、PS 投加量、ZVI 投加量研究了去除 As(V) 溶液的效果和动力学的影响, 对于浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 As(V) 溶液最佳实验条件为: 反应温度 20°C 、初始 pH 值 7、PS 投加量 0.1 g , ZVI 投加量 0.5 g .

(4) ZVI 活化 PS 去除 As(V) 溶液的机制主要包括吸附、沉淀和共沉淀作用.

参考文献:

- [1] Jia X Y, Gong D R, Wang J N, *et al.* Arsenic speciation in environmental waters by a new specific phosphine modified polymer microsphere preconcentration and HPLC-ICP-MS determination[J]. *Talanta*, 2016, **160**: 437-443.
- [2] Singh R K. Lectotypification of four species of Indian *Trachyspermum* (apiaceae) [J]. *TELOPEA Journal of Plant Systematics*, 2015, **18**: 247-253.
- [3] Deng S B, Yu G, Xie S H, *et al.* Enhanced adsorption of arsenate on the aminated fibers: sorption behavior and uptake mechanism[J]. *Langmuir*, 2008, **24**(19): 10961-10967.
- [4] Bradley M M, Siperko L M, Porter M D. Colorimetric- solid phase extraction method for trace level determination of arsenite in water[J]. *Talanta*, 2011, **86**: 64-70.
- [5] Lee C G, Alvarez P J J, Nam A, *et al.* Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: kinetic, equilibrium, and regeneration studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **325**: 223-229.
- [6] Asmel N K, Yusoff A R M, Lakkaboyana S K, *et al.* High concentration arsenic removal from aqueous solution using nano-iron ion enrich material (NIEM) super adsorbent[J]. *Chemical*

- Engineering Journal, 2017, **317**: 343-355.
- [7] Li Z Q, Yang J C, Sui K W, *et al.* Facile synthesis of metal-organic framework MOF-808 for arsenic removal[J]. Materials Letters, 2015, **160**: 412-414.
- [8] 陈忠林, 朱洪平, 邹洪波, 等. Fenton 试剂处理水中有机物的特性及其应用[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2005, **22**(2): 204-207, 212.
Chen Z L, Zhu H P, Zou H B, *et al.* Characteristic and application of Fenton's reagent in the removal of organic pollutants in water [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2005, **22**(2): 204-207, 212.
- [9] Ji Y F, Ferronato C, Salvador A, *et al.* Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics [J]. Science of the Total Environment, 2014, **472**: 800-808.
- [10] Huang K C, Zhao Z Q, Hoag G E, *et al.* Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation [J]. Chemosphere, 2005, **61**(4): 551-560.
- [11] Li H X, Wan J Q, Ma Y W, *et al.* New insights into the role of zero-valent iron surface oxidation layers in persulfate oxidation of dibutyl phthalate solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **250**: 137-147.
- [12] Bergendahl J A, Thies T P. Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron[J]. Water Research, 2004, **38**(2): 327-334.
- [13] Cuypers C, Grotenhuis T, Joziassse J, *et al.* Rapid persulfate oxidation predicts PAH bioavailability in soils and sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(10): 2057-2063.
- [14] Li H X, Wan J Q, Ma Y W, *et al.* Influence of particle size of zero-valent iron and dissolved silica on the reactivity of activated persulfate for degradation of acid orange 7 [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **237**: 487-496.
- [15] Gu X G, Lu S G, Guo X H, *et al.* Oxidation and reduction performance of 1, 1, 1-trichloroethane in aqueous solution by means of a combination of persulfate and zero-valent iron [J]. RSC Advances, 2015, **5**(75): 60849-60856.
- [16] 李欢旋, 万金泉, 马邕文, 等. 不同粒径零价铁活化过硫酸钠氧化降解酸性橙 7 的影响及动力学研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(9): 3422-3429.
Li H X, Wan J Q, Ma Y W, *et al.* Effects of particle size of zero-valent Iron on the reactivity of activating persulfate and kinetics for the degradation of acid orange 7 [J]. Environmental Science, 2014, **35**(9): 3422-3429.
- [17] 周欣, 张进忠, 邱昕凯, 等. 零价铁去除废水中的汞[J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4304-4310.
Zhou X, Zhang J Z, Qiu X K, *et al.* Removal of Hg in wastewater by zero-valent iron [J]. Environmental Science, 2013, **34**(11): 4304-4310.
- [18] Manning B A, Hunt M L, Amrhein C, *et al.* Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products[J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(24): 5455-5461.
- [19] Ghods P, Isgor O B, Brown J R, *et al.* XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties [J]. Applied Surface Science, 2011, **257**(10): 4669-4677.
- [20] Volgmann K, Voigts F, Maus-Friedrichs W. The interaction of H₂O molecules with iron films studied with MIES, UPS and XPS [J]. Surface Science, 2012, **606**(9-10): 858-864.
- [21] 吕国晓, 尹军, 刘蕾, 等. pH 值对零价铁还原降解模拟地下水硝基苯的影响[J]. 环境化学, 2009, **28**(3): 355-359.
Lv G X, Yin J, Liu L, *et al.* Effects of pH value on the reductive degradation of nitrobenzene in simulated groundwater by zero-valent iron [J]. Environmental Chemistry, 2009, **28**(3): 355-359.
- [22] Laat J D, Le G T, Legube B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ [J]. Chemosphere, 2004, **55**(5): 715-723.
- [23] Siedlecka E M, Więckowska A, Stepnowski P. Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **147**(1-2): 497-502.
- [24] 人民教育出版社化学室. 全日制普通高级中学教科书(必修加选修)化学(第二册)[M]. 北京: 人民教育出版社, 2003.
- [25] Mondal P, Balomajumder C, Mohanty B. A laboratory study for the treatment of arsenic, iron, and manganese bearing ground water using Fe³⁺ impregnated activated carbon; effects of shaking time, pH and temperature [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **144**(1-2): 420-426.
- [26] Yang S Y, Wang P, Yang X, *et al.* Degradation efficiencies of azo dye acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **179**(1-3): 552-558.
- [27] Ahn S, Peterson T D, Righter J, *et al.* Disinfection of ballast water with iron activated persulfate [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(20): 11717-11725.
- [28] Liang C J, Lai M C. Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated Persulfate oxidation [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **25**(7): 1071-1078.
- [29] Sankaramakrishnan N, Gupta A, Vidyarthi S R. Enhanced arsenic removal at neutral pH using functionalized multiwalled carbon nanotubes [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, **2**(2): 802-810.
- [30] El-Moselhy M M, Ates A, Çelebi A. Synthesis and characterization of hybrid iron oxide silicates for selective removal of arsenic oxyanions from contaminated water [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, **488**: 335-347.
- [31] 徐清艳. 零价铁活化过硫酸钠降解苯酚的研究[J]. 化学工程与装备, 2014, (12): 32-35.
Xu Q Y. Study on sodium persulfate activated by zero-valent iron for degradation of phenol [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2014, (12): 32-35.
- [32] Simonin J P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **300**: 254-263.
- [33] Body G E, Adamson A W, Myers Jr L S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics [J]. Journal of the American Chemical Society, 1947, **69**(11): 2836-2848.
- [34] Weber W J, Morris J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution [J]. Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963, **89**(2): 31-60.

- [35] Rudzinski W, Plazinski W. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces; on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models[J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(13): 5827-5840.
- [36] Chatterjee A, Schiewer S. Multi-resistance kinetic models for biosorption of Cd by raw and immobilized citrus peels in batch and packed-bed columns[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **244**: 105-116.
- [37] Simonin J P, Bouté J. Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics[J]. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2016, **15**(1): 161-173.
- [38] Mafu L D, Mamba B B, Msagati T A M. Synthesis and characterization of ion imprinted polymeric adsorbents for the selective recognition and removal of arsenic and selenium in wastewater samples[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016, **20**(5): 594-605.
- [39] Su F C, Zhou H J, Zhang Y X, *et al.* Three-dimensional honeycomb-like structured zero-valent iron/chitosan composite foams for effective removal of inorganic arsenic in water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, **478**: 421-429.
- [40] Liu C H, Chuang Y H, Chen T Y, *et al.* Mechanism of arsenic adsorption on magnetite nanoparticles from water; thermodynamic and spectroscopic studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(13): 7726-7734.
- [41] Zhao Z W, Song Y X, Min X B, *et al.* XPS and FTIR studies of sodium arsenate vitrification by cullet [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, **452**: 238-244.
- [42] ISG WEBMASTER. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database[DB/OL]. <https://srdata.nist.gov/xps/default.aspx>; 2012-09-15/2017-01-10.
- [43] Oh S Y, Kim H W, Park J M, *et al.* Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe^{2+} , and zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(1): 346-351.
- [44] Song K, Zhou X, Liu Y Q, *et al.* Improving dewaterability of anaerobically digested sludge by combination of persulfate and zero valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **295**: 436-442.
- [45] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(16): 6423-6428.
- [46] 钟燕清, 张永清, 陈宪方, 等. 不同螯合剂对零价铁活化过硫酸盐降解对氯苯胺的影响[J]. *环境化学*, 2015, **34**(4): 685-691.
- Zhong Y Q, Zhang Y Q, Chen X F, *et al.* Effect of chelating agents on the degradation of *p*-chloroaniline in Fe^0 -persulfate system[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34**(4): 685-691.
- [47] Guo X J, Yang Z, Dong H Y, *et al.* Simple combination of oxidants with zero-valent-iron (ZVI) achieved very rapid and highly efficient removal of heavy metals from water[J]. *Water Research*, 2016, **88**: 671-680.
- [48] Su C M, Puls R W. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(7): 1487-1492.
- [49] Wang J W, Bejan D, Bunce N J. Removal of arsenic from synthetic acid mine drainage by electrochemical pH adjustment and coprecipitation with Iron Hydroxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(19): 4500-4506.

CONTENTS

Development of a Non-Road Mobile Source Emissions Inventory for Tianjin	ZHANG Yi, Andre Michel, LI Dong, <i>et al.</i> (4447)
Spatial Simulation of Black Carbon Concentrations Based on a Land Use Regression Model and Mobile Monitoring over Shanghai, China	PENG Xia, SHE Qian-nan, LONG Ling-bo, <i>et al.</i> (4454)
Characteristics and Sources of Elements of a PM ₁₀ Measurements from a Typical Industrial City in Eastern Hubei Province	ZHAN Chang-lin, ZHANG Jia-quan, ZHENG Jing-ru, <i>et al.</i> (4463)
Characteristics and Source Identification of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} Measurements During Summer and Fall in Changzhou	YE Zhao-lian, LIU Jia-shu, LI Qing, <i>et al.</i> (4469)
Characteristics and Sources of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter During Winter in Xuzhou	FAN Mei-yi, CAO Fang, ZHANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (4478)
Physicochemical Properties and Sources of Atmospheric Particulate Matter During Pollution Monitoring in Nanning, China	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, LI Hong-jiao, <i>et al.</i> (4486)
Concentration and Size Distribution Characteristics of Culturable Bioaerosols at Various Air Quality Levels During Fall and Winter in Xi'an, China	LI Wan-xin, LU Rui, XIE Zheng-sheng, <i>et al.</i> (4494)
Distribution Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter and Nutrients from the Yellow Sea and Bohai Sea in Autumn	TANG Yong, SUN Yu-yan, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (4501)
Characteristics and Risks of Heavy Metals Content in Surface Sediment of Tidal Flat Areas in Eastern China	ZHANG Ming, BAO Zhen-yu, CHEN Guo-guang, <i>et al.</i> (4513)
Heavy Metals in Sediments from the Haizhou Bay Marine Ranching Based on Geochemical Characteristics	LI Da-peng, ZHANG Shuo, ZHANG Zhong-fa, <i>et al.</i> (4525)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Water of the Niyang River Basin	ZHANG Tao, CAI Wu-tian, LI Ying-zhi, <i>et al.</i> (4537)
Vertical Distribution Characteristics of Fe and Mn in Subtropical Reservoirs During Summer	YANG Si-yuan, ZHAO Jian, YU Hua-zhang, <i>et al.</i> (4546)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water in the Liaohe River Basin, China	ZHANG Xiao-jiao, BAI Yang-wei, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4553)
Effects of Optimized Fish Farming on the Sediment Nutrients of Eastern Lake Taihu	HE Xiao-wei, CHU Yu, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4562)
Responses of the Benthic Diatom Community to Nutrients and the Identification of Nutrient Thresholds in Three Aquatic Ecoregions of the Huntai River, Northeast China	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4570)
Impacts of Environmental Conditions on the Soaking Release of Nitrogen and Phosphorus from <i>Cynodon dactylon</i> (Linn.) Pers. in the Water-level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region	XIAO Li-wei, ZHU Bo (4580)
Effects of Soil Microbial Diversity on the Phosphate Fraction in the Rhizosphere of <i>Phragmites communis</i> in the Yeyahu Wetland in Beijing, China	TENG Ze-dong, LI Min, ZHU Jing, <i>et al.</i> (4589)
Nitrification and Denitrification Potential of Benthic Sediments in a Suburban Stream under Intense Human Disturbance Scenarios	LI Ru-zhong, ZHENG Xia, GAO Su-di, <i>et al.</i> (4598)
Distribution of External Phosphorus in the Sedimentary Phosphorus forms Under Different Disturbances	CAI Shun-zhi, LI Da-peng, TANG Xin-yu, <i>et al.</i> (4607)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on the Mechanism of Nitrogen Removal in Polluted River Water	WANG Hao, LI Zheng-kui, ZHANG Yi-pin, <i>et al.</i> (4617)
Zero-Valent Iron (ZVI) Activation of Persulfate (PS) for Oxidation of Arsenic (V) Form Aqueous Solutions	ZHOU Zi-mai, DENG Wen-na, YANG Yi-lin, <i>et al.</i> (4623)
Removal of Antimony from Water by Nano Zero-Valent Iron/Activated Carbon Composites	JIANG Ting, BAO Yue, LI Wei, <i>et al.</i> (4632)
Effect of the Flow Patterns of Main-stream Reactors on the Efficiency of Nitrification Enhancement with Bioaugmentation	YU Li-fang, DU Qian-qian, ZHANG Ru, <i>et al.</i> (4641)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance and the Extracellular Polymeric Substance (EPS) in a Sequencing Batch Reactor (SBR)	SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, <i>et al.</i> (4648)
Effects of Temperature on Shortcut Nitrification and Nitrification Activity of Nitrification in an Intermittent Aeration Sequencing Batch Reactor	LIU Hong, PENG Yong-zhen, LU Jiong-yuan, <i>et al.</i> (4656)
Nitrite Type Denitrifying Phosphorus Removal Capacity of Cycle Activated Sludge Technology Processes Under Different Inducing Patterns	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (4664)
Laboratory-scale CANON Processes Applied to Wastewater Treatment Plants	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (4673)
Effects of Magnetic Activated Carbon with Different Particle Sizes on Sludge Granulation in a SBR System	XIN Xin, GUAN Lei, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (4679)
Storage and Reactivation of Anaerobic Ammonium Oxidation (ANAMMOX) Sludge at Room Temperature	HUANG Jia-lu, WANG Xiao-long, GAO Da-wen (4687)
Microbial Population Dynamics During Sludge Granulation in a Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal System	GAO Jing-feng, WANG Shi-jie, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (4696)
Anaerobic Reduction Process Characteristics and Microbial Community Analysis for Sulfate and Fe(II)/EDTA-NO ₃ ⁻ /Fe(III) EDTA	ZHANG Yu, WAN Fang, ZHOU Ji-ti (4706)
Treatment Efficiency and Microbial Community Diversity in a Magnetic Field Enhanced Sequencing Batch Reactor (SBR)	GENG Shu-ying, FU Wei-zhang, WANG Jing, <i>et al.</i> (4715)
Molecular Research of Acid-Generating Microbial Communities in Abandoned Ores in the Waste Dump of an Iron Mine in Anhui Province	DU Ze-rui, HAO Chun-bo, PEI Li-xin, <i>et al.</i> (4725)
Microbial Community Diversity and Differences in Cellar water of Typical Rainwater Harvesting Area	YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (4733)
Impact of the Biodegradation of 6:2 Fluorotelomer Alcohol on the Bacterial Community Structure of Surface Sediment	WANG Dan, HOU Zhen, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4747)
Degradation Process of Exogenous Naphthenic Acids and Their Effects on Microbial Community Structure in Soil	LIU Yan-qiu, ZHAO Yan-ran, LIU Meng-jiao, <i>et al.</i> (4756)
Identification and Nitrogen Removal Characteristics of the Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacterial Strain DK1	MU Dong-yang, JIN Peng-fei, PENG Yong-zhen, <i>et al.</i> (4763)
Mercury Release Flux and Its Influencing Factors Under Four Typical Vegetation Covers at Jinyun Mountain, Chongqing	YANG Guang, SUN Tao, AN Si-wei, <i>et al.</i> (4774)
Short-term Effects of Nitrogen Deposition on CO ₂ and CH ₄ Fluxes from Wetlands in the Minjiang River Estuary	LI Dong-dong, TONG Chuan, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (4782)
Effects of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from a Rice-Rapeseed Crop Rotation	SHI Jiang-lai, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i> (4790)
Assessment of Pollution, Sources, and Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil from Urban Parks in Xi'an City, China	ZHOU Yan, LU Xin-wei (4800)
Spatial Distribution of Soil Particles and Heavy Metals Under Different Psammophilic Shrubs in the Ulan Buh Desert	DAI Yu-jie, GUO Jian-ying, DONG Zhi, <i>et al.</i> (4809)
Effects of UV-B Radiation on Soil Carbon and Nitrogen Transformation under Different Soil Moisture Contents from Two Paddy Fields	JIANG Meng-die, WANG Qiu-min, XU Peng, <i>et al.</i> (4819)
Various effects on the Abundance and Composition of Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Soils in Karst Shrub Ecosystems	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (4828)
Remediation of Cd/Ni Contaminated Soil by Biochar and Oxalic Acid Activated Phosphate Rock	DUAN Ran, HU Hong-qing, FU Qing-ling, <i>et al.</i> (4836)
Effects of Repeated Freezing and Thawing and High Temperature Aging on the Solidification and Stabilization of Arsenic Contaminated Soil	YANG Jie, QIAN Zhao-qiu, WANG Jing (4844)
Evaluation of the Combined Removal of Heavy Metals by Saponin and Citric Acid from Municipal Sewage Sludges and Metal Stability Features	YE Tao, HUANG Li, ZHANG Ke-qiang, <i>et al.</i> (4850)
Interactions between Goethite and Humic Acid and the Stability of Goethite-Humic Acid Complex	WANG Rui, ZHU Chao-ju, XIANG Wen-jun, <i>et al.</i> (4860)
Contents and Health Risks of Organic Phosphorus Esters in Plastic Runway Products	YIN Hong-ling, LIU Qin, LIAO Lin-qun, <i>et al.</i> (4868)
Effects on Physico-chemical Parameters of Glycoside Hydrolase Family 6 Genes During Composting of Agricultural Waste	CHEN Yao-ning, GOU Yu, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4874)
Effect of the Food to Mass Ratio and Hydraulic Retention Time on Hydrogen Production from Fruit and Vegetable Waste	LI Biao, KONG Xiao-ying, LI Lian-hua, <i>et al.</i> (4882)
Comment on Sensitivity Analysis Methods for Environmental Models	CHEN Wei-ping, TU Hong-zhi, PENG Chi, <i>et al.</i> (4889)