

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征

陈其永, 郜允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年9月

第43卷 第9期

Vol.43 No.9

目次

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征 陈其永, 郇允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤(4413)

面向二/三维城市形态指标的PM_{2.5}浓度调控模拟 李莎, 邹滨, 刘宁, 冯徽徽, 陈军, 张鸿辉(4425)

减排背景下成都大气PM_{2.5}碳质组分特征 陈璐瑶, 于阳春, 黄小娟, 董贵明, 张军科(4438)

青岛秋冬季PM₁中金属元素污染特征及健康风险评估 刘子杨, 张宜升, 张厚勇, 马子轸, 陶文鑫, 王娇, 薛莲, 彭倩倩, 杜金花, 赵娇娇, 彭亮, 孙英杰(4448)

港口地区大气PM_{2.5}中多环芳烃污染特征及来源分析 王鹏程, 杨凌霄, 别淑君, 黄琦, 齐安安, 虞雄, 王滢铭, 徐鹏, 张天琪, 王文兴(4458)

天津市冬季道路颗粒物粒径分布及来源解析 张国涛, 殷宝辉, 白雯宇, 郭丽瑶, 王智宇, 张楠, 郑镇森, 张利文, 杨文, 韩斌, 白志鹏(4467)

北京市生物源一次气溶胶浓度变化特征及影响因素 梁林林, 刘畅, 刘旭艳, 徐婉筠, 张根, 程红兵, 刘雨思(4475)

北京市城区夏季VOCs变化特征分析与来源解析 孟祥来, 孙扬, 廖婷婷, 张琛, 张成影(4484)

东莞工业集中区夏季臭氧污染与非污染期间VOCs组分特征及其来源 周振, 肖林海, 费蕾蕾, 余纬, 林满, 黄筠钧, 张智胜, 陶俊(4497)

生活垃圾填埋场恶臭污染的时空变化与膜阻隔效果 何晶晶, 李健晨, 吕凡, 章骅, 邵立明(4506)

不同年份太湖水域全氟化合物健康风险源解析对比 武婷, 孙善伟, 樊境朴, 鲁富蕾, 郭昌胜, 徐建(4513)

沱江流域典型及新兴全氟/多氟化合物的污染特征及来源解析 宋娇娇, 汪艺梅, 孙静, 方淑红(4522)

白洋淀不同类型水体表层沉积物重金属的赋存形态及风险 许梦雅, 张超, 单保庆, 刘操(4532)

喹诺酮类抗生素在城市典型水环境中的分配系数及其主要环境影响因子 剧泽佳, 付雨, 赵鑫宇, 陈慧, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐(4543)

石家庄地下水中喹诺酮类抗生素生态风险及其与环境因子的相关性 陈慧, 剧泽佳, 赵鑫宇, 付雨, 崔建升, 张璐璐(4556)

不同淹水环境下湖泊沉积物DOM的特征与来源 陈佳, 李忠武, 金昌盛, 文佳骏, 聂小东, 王磊(4566)

晋城市沁河流域秋季浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系 高梦蝶, 李艳粉, 李艳利, 孙昂, 田爽, 张春晖, 耿亚平, 李林霞(4576)

不同配置绿色屋顶径流水质特征及综合评价 章孙逊, 张守红, 闫婧, 王任重远, 杨航(4587)

紫外活化过硫酸盐降解磷酸氯喹 李阳, 许玻琀, 邓琳, 罗伟(4597)

微气泡臭氧氧化预处理实际制药废水去除SS和有机性能 刘春, 陈蕊, 张静, 杨旭, 陈晓轩, 郭延凯, 武明泽, 庞勃(4608)

废水排放对近海环境中抗生素抗性基因和微生物群落的影响 陈嘉瑜, 苏志国, 姚鹏城, 黄备, 张永明, 温东辉(4616)

生物炭和秸秆还田对微咸水滴灌棉田土壤真菌群落结构多样性的影响 郭晓雯, 陈静, 鲁晓宇, 李远, 陶一凡, 闵伟(4625)

有机物料投入对喀斯特地区土壤磷素赋存形态与含 $phoD$ 基因细菌群落的影响 夏鑫, 乔航, 孙琪, 刘坤平, 陈香碧, 何寻阳, 胡亚军, 苏以荣(4636)

煤矿矿区复垦植被类型对土壤微生物功能基因和酶活的影响 宁岳伟, 刘勇, 张红, 李君剑(4647)

生物炭施用对黄壤土壤养分及酶活性的影响 袁访, 李开钰, 杨慧, 邓承佳, 梁红, 宋理洪(4655)

黄河源区斑块化退化高寒草甸土壤细菌群落多样性变化 孙华方, 李希来, 金立群, 赵玉蓉, 李成一, 张静, 宋梓涵, 苏晓雪, 刘凯(4662)

模拟氮沉降对三江平原小叶章湿地土壤微生物碳源利用能力的影响 翁晓虹, 隋心, 李梦莎, 刘赢男, 张荣涛, 杨立宾(4674)

石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素空间分布特征及其与微生物群落相关性 赵鑫宇, 剧泽佳, 陈慧, 付雨, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐(4684)

典型氧化还原环境中微塑料表面的微生物群落组成特征与构建机制 龚志伟, 马杰, 苏趋, 林亚楠, 董鑫磊, 周立昌, 王宗平, 郭刚(4697)

作物秸秆材料处理养殖废水中氮的周年去除效果及其对氮循环微生物丰度的影响 刘铭羽, 夏梦华, 蒋磊, 彭健, 陈坤, 赵聪芳, 李希, 孟岑, 曾睿, 王栋, 李裕元, 吴金水(4706)

不同外碳源对尾水极限脱氮性能及微生物群落结构的影响 王伟, 赵中原, 张鑫, 由志鹏, 黄子晋, 彭永臻(4717)

总氮提标改造工程的微生物群落结构分析 李海松, 王柯丹, 陈晓蕾, 阎登科, 许子聪, 胡培杰(4727)

IFAS工艺处理南方低碳源污水的泥膜微生物互作规律分析 赫俊国, 江伟勋, 何卓义, 刘新平, 吴世华, 储昭瑞, 冯杰(4736)

黄土高原土地利用方式对微塑料丰度和形态分布的影响 郝永丽, 胡亚鲜, 白晓雄, 郭胜利(4748)

南方丘陵区土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价 王玉, 辛存林, 于爽, 薛红蕾, 曾鹏, 孙平安, 刘凡(4756)

兰州市耕地“五毒”重金属的风险评价与归因分析 张利瑞, 彭鑫波, 马延龙, 康乐, 张妍娥, 王泉灵, 张松林(4767)

石家庄市栾城区农田土壤重金属分布特征及作物风险评价 孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 郑国砥, 陈同斌, 刘杰(4779)

典型城市土壤中重金属锑(Sb)的含量分布特征及风险评价 沈城, 叶文娟, 钱诗颖, 吴健, 朱旭东, 王敏(4791)

有色金属矿业城市典型村镇土壤重金属污染评价及来源解析 汪峰, 黄言欢, 李如忠, 吴鸿飞(4800)

柠檬酸及刈割强化象草修复镉污染土壤的效应 唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 周航, 曾鹏, 廖柏寒(4810)

稻田落干过程甲基化效率变化与关键影响因素分析 张玥, 李令仪, 文炯, 曾希柏, 苏世鸣(4820)

外源茉莉酸对水稻幼苗根系伸积及抗逆应答效应 李颜, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠(4831)

秸秆还田配施化肥对土壤养分及冬小麦产量的影响 宋佳杰, 徐郗阳, 白金泽, 于琦, 程伯豪, 冯永忠, 任广鑫(4839)

冬季绿肥对黄土高原旱作春玉米农田土壤温室气体排放的影响 张少宏, 王俊, 方震文, 付鑫(4848)

庞泉沟自然保护区土壤呼吸空间分异性影响因素探测 李晓敏, 严俊霞, 杜自强, 王琰(4858)

小型养殖塘水体中CH₄、CO₂和N₂O浓度的时空变化特征及影响因素 石婕, 张弥, 邱吉丽, 万梓文, 赵若男, 谢燕红, 陈明健, 赵佳玉, 肖薇, 刘寿东(4867)

丁基黄药对选矿区土壤吸附铅镉的影响 胡志浩, 郭朝晖, 冉洪珍, 肖细元, 彭驰, 李钰滢(4878)

秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚的机制及其位能分布特征 商岑尧, 顾若婷, 张强, 谢慧芳, 王冰玉(4888)

黄土高原地区生态脆弱性时空变化及其驱动因子分析 张良侠, 樊江文, 张海燕, 周德成(4902)

植物促生菌在重金属生物修复中的作用机制及应用 马莹, 王玥, 石孝均, 陈新平, 李振轮(4911)

《环境科学》征订启事(4512) 《环境科学》征稿简则(4735) 信息(4696, 4790, 4887)

微气泡臭氧化预处理实际制药废水去除 SS 和有机物性能

刘春, 陈蕊, 张静, 杨旭, 陈晓轩, 郭延凯, 武明泽, 庞勃

(河北科技大学环境科学与工程学院, 河北省污染防治生物技术重点实验室, 石家庄 050018)

摘要: 采用臭氧微气泡预处理实际制药废水, 并与氮气微气泡、臭氧普通气泡和氮气普通气泡处理过程比较, 考察悬浮固体(SS)和有机物去除过程和性能。结果表明, 臭氧微气泡存在强吸附-气浮-氧化作用, 显著增强 SS 去除能力, 60 min 时 SS 去除率可达到 81.67%, 同时 SS 粒径减小, SS 表面负电荷转变为正电荷。微气泡臭氧化具有强·OH 氧化作用, 显著增强有机物降解去除能力, 60 min 时溶解性 COD(SCOD) 去除率可达到 36.60%, 且 SS 去除可加速 SCOD 去除, UV₂₅₄ 去除率可达到 36.91%, 同时可生化性改善和生物毒性消除作用明显。三维荧光和 GC-MS 分析表明, 微气泡臭氧化可有效氧化破坏废水中复杂结构大分子有机物, 显著降低废水中有机物芳香性。微气泡臭氧化可为高浓度难降解实际制药废水提供高效可行的预处理手段。

关键词: 微气泡; 臭氧化; 实际制药废水; 预处理; 吸附-气浮-氧化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)09-4608-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202112172

Removal Performance of Suspended Solid (SS) and Organic Compounds in the Pre-treatment of Actual Pharmaceutical Wastewater by Microbubble Ozonation

LIU Chun, CHEN Rui, ZHANG Jing, YANG Xu, CHEN Xiao-xuan, GUO Yan-kai, WU Ming-ze, PANG Bo

(Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Actual pharmaceutical wastewater was pretreated with ozone microbubbles and compared with the treatment processes of nitrogen microbubbles, ozone common bubbles, and nitrogen common bubbles. The removal process and performance of suspended solids (SS) and organic compounds were investigated. The results showed that ozone microbubble treatment with strong adsorption-flotation-oxidation effects could enhance SS removal significantly, and the corresponding SS removal efficiency reached 81.67% at 60 min. The SS particle size was reduced, and the negative charge on the SS surface was simultaneously changed into a positive charge. Microbubble ozonation with a strong ·OH oxidation effect also significantly enhanced the degradation and removal of organic compounds. The removal efficiency of soluble COD (SCOD) reached 36.60% at 60 min, and the SCOD removal was accelerated after the SS removal. The removal efficiency of UV₂₅₄ also reached 36.91%. The biodegradability was improved, and the biological toxicity was obviously eliminated. The analysis of three-dimensional fluorescence and GC-MS showed that the macromolecular organic compounds with complex structure could be oxidized and decomposed efficiently with microbubble ozonation, resulting in the aromatic reduction in organic compounds in wastewater. Therefore, microbubble ozonation could be considered as an efficient and feasible pretreatment method for high concentration and refractory pharmaceutical wastewater.

Key words: microbubble; ozonation; actual pharmaceutical wastewater; pre-treatment; absorption-flotation-oxidation

制药废水具有污染物浓度高、成分复杂、生物毒性强和可生化性差等特征^[1-3], 常规生化处理效率偏低。为提高生化处理效果, 可对制药废水进行预处理, 使难生物降解或有毒有害污染物转化为可生物降解物质^[4,5], 改善废水可生化性并降低生物毒性, 有助于达到最终处理要求。

制药废水预处理方法包括吸附^[6]、化学絮凝^[7]、水解酸化^[8]和高级氧化^[9]等。臭氧高级氧化技术通过羟基自由基(·OH)氧化反应, 具有较强氧化能力^[10], 以及有机物氧化彻底、无二次污染等优势^[11-13], 在实际制药废水预处理中更具应用优势。然而, 传统臭氧化技术由于气-液传质速率慢、臭氧利用率低、氧化能力不足等问题^[14,15], 限制了其在实际制药废水预处理中的应用。

臭氧微气泡可显著强化臭氧传质过程^[16,17], 同时具有较强·OH产生能力^[18-20], 可有效氧化去除难

降解污染物, 并降低污染物生态风险, 对工业废水处理性能优于普通气泡臭氧化^[21-23]。此外, 微气泡对固体亲水界面具有较强附着能力, 因而对废水中悬浮固体(SS)具有宏观气浮去除效果^[24-27], 而去除 SS 有助于提高溶解性 COD(SCOD) 臭氧化降解效率^[28-30]。因此, 微气泡臭氧化预处理存在吸附-气浮-氧化过程, 有利于 SS 和 SCOD 协同去除, 但目前相关研究鲜有报道。

本研究采用氮气微气泡(N₂/MB)、氮气普通气泡(N₂/CB)、臭氧微气泡(O₃/MB)和臭氧普通气泡(O₃/CB)处理过程对实际制药废水进行预处理, 比较考察了 O₃/MB 处理过程对实际制药废水预处理去除 SS 和 SCOD 性能, 以期微气泡臭氧化技术在

收稿日期: 2021-12-18; 修订日期: 2022-01-15

基金项目: 河北省自然科学基金项目(E2019208418)

作者简介: 刘春(1976~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为废水高级氧化处理技术, E-mail: liuchun@hebut.edu.cn

实际制药废水预处理中的应用提供理论和技术支持.

1 材料与方法

1.1 实验装置

本实验装置如图 1 所示. 以纯氧为气源, 采用臭氧发生器(OZ-10G, 广州大环臭氧科技有限公司)产生臭氧气体, 通过流量计控制臭氧气体流量. 臭氧气体与反应器中循环废水混合后进入微气泡发生器(SFMB-8, 北京晟峰恒泰科技有限公司)产生臭氧微气泡, 气-液混合物由底部进入反应器. 反应器为密封不锈钢柱体(直径 16 cm, 高 97 cm), 有效容积为 16.5 L. 臭氧尾气由反应器顶部排出至吸收瓶.

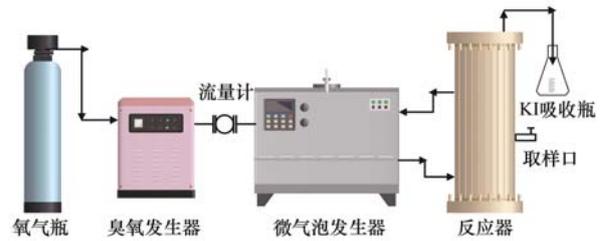


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Experimental apparatus

1.2 废水水质

本研究所用实际制药废水取自河北省石家庄市某制药集团废水集中处理设施集水池, 为生物发酵制药和化学合成制药混合废水. 废水水质如表 1 所示.

表 1 实际制药废水原水水质

Table 1 Quality of actual raw pharmaceutical wastewater

| 水质指标 | SS/mg·L ⁻¹ | SCOD/mg·L ⁻¹ | BOD ₅ /COD | UV ₂₅₄ | pH |
|------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------|-----------|
| 数值 | 480 ~ 500 | 2 700 ~ 3 000 | 0.212 | 6.53 | 7.6 ~ 8.5 |

1.3 实验过程

分别采用 N₂/MB、O₃/MB、N₂/CB 和 O₃/CB 处理过程批次实验, 对实际制药废水进行预处理. 处理水量为 16.5 L, 处理时间为 60 min, 气体流量为 0.3 L·min⁻¹ (在此流量下, 产生微气泡平均直径小于 50 μm), O₃/MB 和 O₃/CB 处理过程臭氧投加量稳定保持在 12.48 mg·min⁻¹. 处理过程中在一定时间从反应器中部取样口取样, 测定 SS 浓度及其粒径、Zeta 电位变化, SCOD、BOD₅ 浓度和 UV₂₅₄ 变化, 废水发光细菌抑制率变化以及 ·OH 信号强度. 对处理前后废水采用三维荧光光谱(3D-EEM)和 GC-MS 进行检测分析, 确定废水中主要有机污染物种类及其在处理过程中的变化.

1.4 检测方法

采用重量法测定废水中的 SS 浓度, 采用粒度计数仪(PSS LE400-05, 美国)测定 SS 中位径, 采用 Zeta 电位分析仪(NanoBrook 90plus Zeta, 美国)测定 SS 表面 Zeta 电位. 水样经 0.45 μm 膜过滤后, 采用重铬酸钾快速消解法测定 SCOD 浓度; 采用紫外-可见分光光度计(U3900, 上海天美)测定 UV₂₅₄ 值; 采用生物化学需氧量测定仪(LH-BOD601, 连华科技)测定 BOD₅ 浓度; 生物毒性采用发光细菌法测定^[31]. 以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为 ·OH 捕获剂, 采用电子顺磁共振波谱仪(ESR)(ADANI SPINSCAN X, 白俄罗斯)测定 DMPO-OH 信号及其强度. 采用荧光光谱仪(HORIBA FluoroMax-4, 日本)检测废水 3D-EEM 光谱. 以二氯甲烷为萃取剂, 在中性、酸性和碱性条件下分别萃

取 3 次. 萃取后样品采用气相色谱-质谱联用仪(Thermo DSQ II, 美国)进行 GC-MS 分析.

2 结果与讨论

2.1 SS 去除性能

N₂/MB、O₃/MB、N₂/CB 和 O₃/CB 处理过程对实际制药废水预处理过程中 SS 去除率随时间变化如图 2 所示. 可以看到, 处理 60 min 时, N₂/CB 对 SS 去除率仅为 8.94%; O₃/CB 存在氧化作用, 其对 SS 去除率可提高至 24.14%.

N₂/MB 处理过程对 SS 去除作用明显提高, 处理 20 min 时去除率为 38.10%, 处理 60 min 时去除率可达到 53.43%. O₃/MB 处理过程去除 SS 效率进一步提高, 处理 20 min 时去除率可达到 68.33%, 处理 60 min 时去除率可达到 81.67%.

可见与普通气泡处理过程相比, 微气泡处理过程去除 SS 能力显著提高, 且前 20 min 去除速率较快, 液面可明显观察到泡沫浮渣层. 因此, 微气泡处理存在吸附-气浮过程, 并在 SS 去除中具有关键作用. 同时, 微气泡处理过程去除 SS 性能与其氧化能力有关, O₃/MB 具有更强的同步吸附-气浮-氧化作用, 因此 SS 去除效率最高.

处理过程中 SS 中位径 D₅₀ 随时间变化如图 3 所示. 可以看到, N₂/CB 处理中 SS 中位径 D₅₀ 整体升高但波动明显. O₃/CB、N₂/MB 和 O₃/MB 处理中, SS 中位径 D₅₀ 整体呈现先升高后减小趋势. 各处理过程中 SS 中位径 D₅₀ 升高的原因可能与 SS 颗粒在水力扰动下的聚集有关; 而 O₃/CB、N₂/MB 和 O₃/

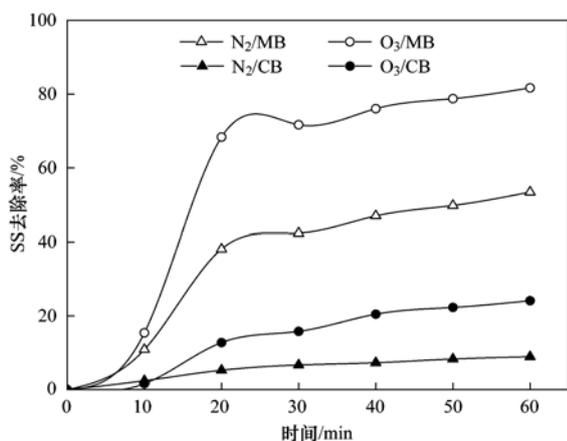


图2 4种不同处理过程预处理实际制药废水去除SS

Fig. 2 SS removal in pre-treatment of actual pharmaceutical wastewater in four different treatment processes

MB处理中SS中位径 D_{50} 升高幅度较小且随后下降是由于氧化作用使得SS颗粒解体;同时微气泡产生过程中的强水力剪切作用亦会阻碍SS颗粒聚集。O₃/MB处理中同时具有强水力剪切作用和强氧化作用,因此SS中位径 D_{50} 前期升高幅度最小而后期减小幅度最大。

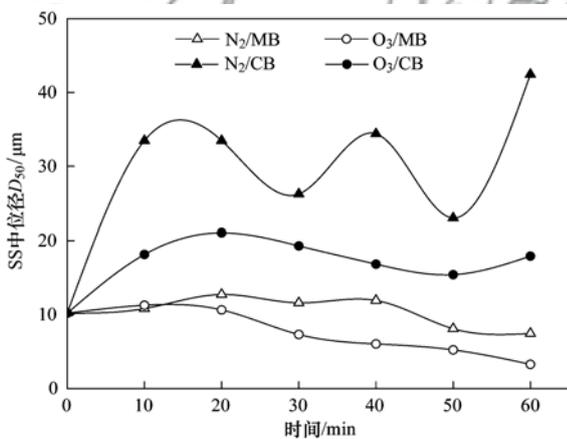


图3 4种不同处理过程预处理实际制药废水中SS中位径变化

Fig. 3 Variation in SS median diameter in pre-treatment of actual pharmaceutical wastewater in four different treatment processes

处理过程中SS表面Zeta电位随时间变化如图4所示。可以看到,N₂/CB处理中,SS表面Zeta电位整体保持负值。而在O₃/CB以及N₂/MB、O₃/MB处理中,SS表面Zeta电位均呈现从负值向正值转变的趋势,特别是在N₂/MB和O₃/MB处理中Zeta电位由负值向正值转变更快,转变幅度更大。SS表面Zeta电位负值可能是由其有机组分中的羧酸基团解离产生负电荷造成的,而处理过程中氧化作用可将负电荷基团氧化破坏,使得SS表面电荷性质发生变化,Zeta电位负值减小,并逐渐转变为正值。

N₂/MB和O₃/MB处理中10~20 min时SS去除速率最快,其原因可能是,10~20 min时SS表面

负电荷迅速减少或转变为正电荷,而微气泡在废水pH值(7.6~8.5)条件下表面呈负电荷^[32, 33],因此更有利于微气泡对SS的吸附。

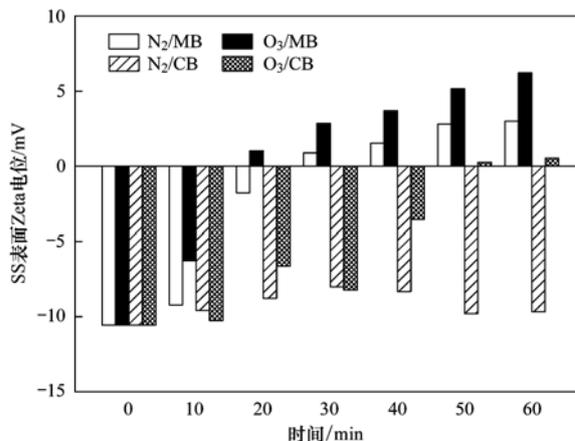


图4 4种不同处理过程预处理实际制药废水中SS表面Zeta电位变化

Fig. 4 Variation in Zeta potential on SS surface in pre-treatment of actual pharmaceutical wastewater in four different treatment processes

2.2 SCOD和UV₂₅₄去除性能

N₂/MB、O₃/MB、N₂/CB和O₃/CB预处理实际制药废水过程中,SCOD去除率随时间变化如图5所示。可以看到,除N₂/CB外,其他处理过程均表现出对SCOD的氧化去除效果。处理60 min时,N₂/MB、O₃/CB和O₃/MB处理过程SCOD去除率分别为11.49%、18.26%和36.60%。

计算N₂/MB和O₃/MB处理过程整体以及0~20 min和20~60 min的SCOD去除准一级反应动力学常数,N₂/MB处理中分别为0.002 1、0.001 4和0.002 4 min⁻¹,O₃/MB处理中分别为0.007 7、0.005 9和0.008 1 min⁻¹。可见,微气泡处理过程中,SCOD去除在20 min后均明显加快。其原因是20

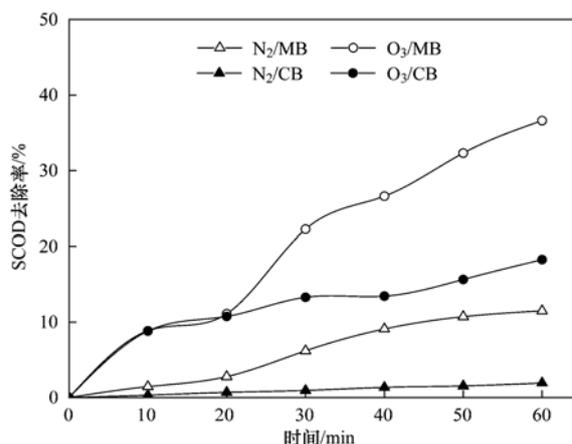


图5 4种不同处理过程预处理实际制药废水去除SCOD

Fig. 5 SCOD removal in pre-treatment of actual pharmaceutical wastewater in four different treatment processes

min 后 SS 得到有效去除,减小了其 对 臭 氧 化 作 用 的 不 利 影 响,从 而 改 善 了 SCOD 氧 化 去 除. 因 此,微 气 泡 臭 氧 化 在 预 处 理 中 存 在 SS 及 SCOD 协 同 去 除 作 用.

N_2/MB 、 O_3/MB 、 N_2/CB 和 O_3/CB 预 处 理 实 际 制 药 废 水 过 程 中, UV_{254} 去 除 率 随 时 间 变 化 如 图 6 所 示. 可 以 看 到,各 处 理 过 程 对 UV_{254} 的 去 除 性 能 与 SCOD 去 除 性 能 基 本 一 致. N_2/CB 对 UV_{254} 基 本 没 有 去 除; N_2/MB 和 O_3/CB 处 理 60 min 后 UV_{254} 去 除 率 分 别 为 14.24% 和 19.30%; O_3/MB 处 理 中 UV_{254} 去 除 率 最 高,可 达 到 36.91%. UV_{254} 通 常 用 来 指 示 废 水 中 有 机 物 分 子 不 饱 和 键 和 芳 香 环 结 构 特 征,其 去 除 表 明 N_2/MB 、 O_3/MB 和 O_3/CB 均 可 氧 化 破 坏 有 机 物 不 饱 和 键 和 芳 香 环 结 构,而 O_3/MB 氧 化 作 用 最 强.

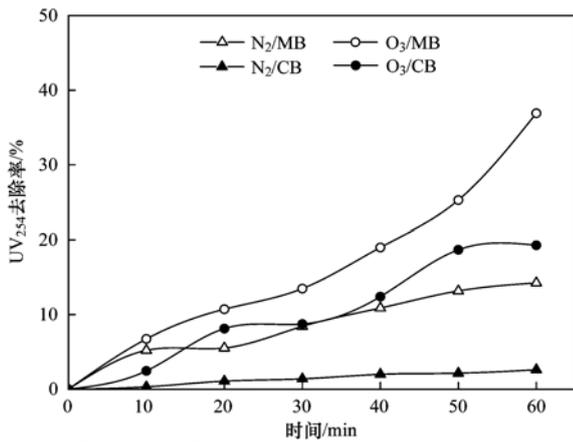


图 6 4 种不同处理过程预处理实际制药废水去除 UV_{254}

Fig. 6 UV_{254} removal in pre-treatment of actual pharmaceutical wastewater in four different treatment processes

采 用 ESR 检 测 DMPO-OH 信 号,分 析 N_2/MB 、 O_3/MB 、 N_2/CB 和 O_3/CB 处 理 过 程 中 $\cdot OH$ 产 生 情 况,如 图 7 所 示. 可 以 看 到, N_2/CB 处 理 中 未 检 测 到

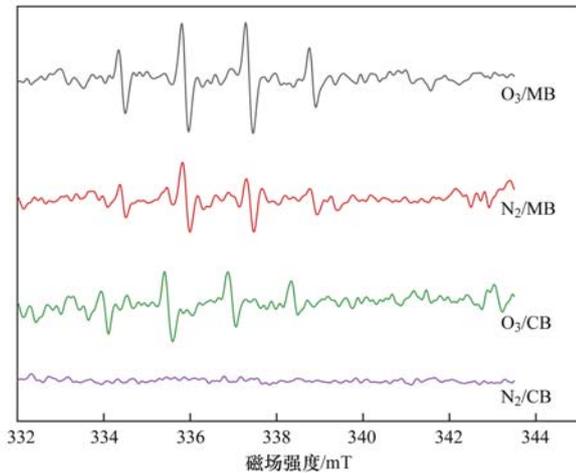


图 7 4 种不同处理过程 ESR 图谱

Fig. 7 ESR spectra of four different treatment processes

DMPO-OH 信 号,而 在 O_3/CB 以 及 N_2/MB 和 O_3/MB 处 理 中 均 可 检 测 到 较 强 DMPO-OH 信 号,其 中 O_3/MB 处 理 中 DMPO-OH 信 号 最 强. 可 见, O_3/CB 通 过 臭 氧 分 解 产 生 $\cdot OH$,存 在 臭 氧 直 接 氧 化 和 $\cdot OH$ 氧 化 作 用;而 N_2/MB 通 过 微 气 泡 收 缩 破 裂 产 生 $\cdot OH$,存 在 $\cdot OH$ 氧 化 作 用; O_3/MB 处 理 中 同 时 存 在 臭 氧 分 解 和 微 气 泡 收 缩 破 裂 产 生 $\cdot OH$ 作 用,因 而 $\cdot OH$ 产 生 能 力 最 强.

2.3 可生化性和生物毒性变化

N_2/MB 、 O_3/MB 、 N_2/CB 和 O_3/CB 预 处 理 实 际 制 药 废 水 过 程 中, BOD_5/COD 和 发 光 细 菌 抑 制 率 随 时 间 变 化 如 图 8 和 图 9 所 示. 处 理 前,实 际 制 药 废 水 BOD_5/COD 为 0.212,发 光 细 菌 抑 制 率 为 70.47%,可 生 化 性 较 差,生 物 毒 性 较 高. N_2/CB 对 可 生 化 性 改 善 和 生 物 毒 性 消 除 没 有 效 果. N_2/MB 、 O_3/CB 和 O_3/MB 处 理 60 min 后,废 水 BOD_5/COD 分 别 提 高 至 0.263、0.303 和 0.526,发 光 细 菌 抑 制 率 分 别 降 低 至 52.51%、41.29% 和 24.69%. 可 见, O_3/MB 预

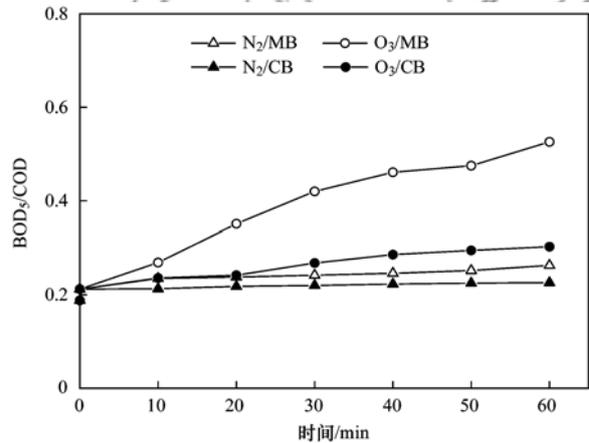


图 8 4 种不同处理过程预处理实际制药废水中 BOD_5/COD 变化

Fig. 8 Variation in BOD_5/COD in pre-treatment of actual pharmaceutical wastewater in four different treatment processes

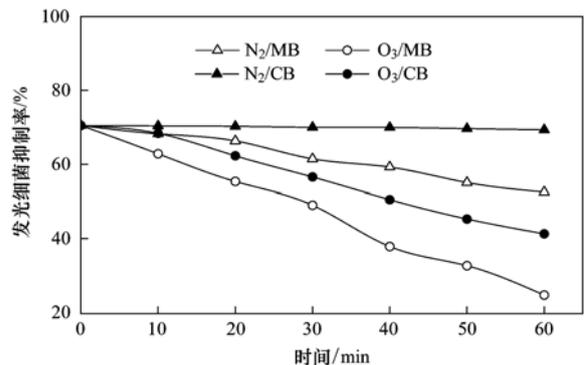


图 9 4 种不同处理过程预处理实际制药废水中 发光细菌抑制率变化

Fig. 9 Variation in inhibition rate of luminescent bacteria in pre-treatment of actual pharmaceutical wastewater in four different treatment processes

处理后可显著改善废水可生化性,并明显降低生物毒性,可为后续生化处理创造良好条件.

2.4 有机污染物氧化降解

2.4.1 三维荧光光谱(3D-EEM)分析

原水及 N_2/MB 、 O_3/MB 、 N_2/CB 和 O_3/CB 处理后废水 3D-EEM 光谱经平行因子分析法解析,可得到 3 种物质模型,如图 10 所示. C1 物质 E_x/E_m 为 375 nm/450 nm,为类腐殖质^[34]; C2 物质 E_x/E_m 为 400 nm/470 nm,为类腐殖酸^[35]; C3 物质 E_x/E_m 为 430 nm/520 nm,为类富里酸^[36]. C1 ~ C3 物质 E_x 和 E_m 呈现连续增加趋势,表明 C1 ~ C3 物质共轭芳环增大,芳香性增强.

原水及 N_2/MB 、 O_3/MB 、 N_2/CB 和 O_3/CB 处理后,C1 ~ C3 物质峰荧光强度变化如图 11 所示. 可以

看到,氧化能力较弱的 N_2/MB 和 O_3/CB 处理后,C1 物质峰荧光强度有所下降,但 C2 和 C3 物质峰荧光强度基本不变;氧化能力强的 O_3/MB 处理后,C1 ~ C3 物质峰荧光强度均显著下降,其降低率分别为 66.28%、44.88% 和 29.26%. 可见,芳香性越强的有机物,降解所要求的氧化能力越高, O_3/MB 氧化能力显著高于其他处理过程.

根据废水 3D-EEM 光谱计算废水荧光指数 FI 值,其为激发波长 370 nm 时,发射波长分别为 450 nm 和 500 nm 处的荧光强度之比,大小与废水中物质芳香性呈反比^[37]. 原水 FI 值为 1.6,在 N_2/MB 、 O_3/CB 和 O_3/MB 处理后,FI 值均有所提高,提高幅度分别为 9.38%、12.50% 和 40.63%,同样表明氧化作用使得废水中有机物的芳香性下降,

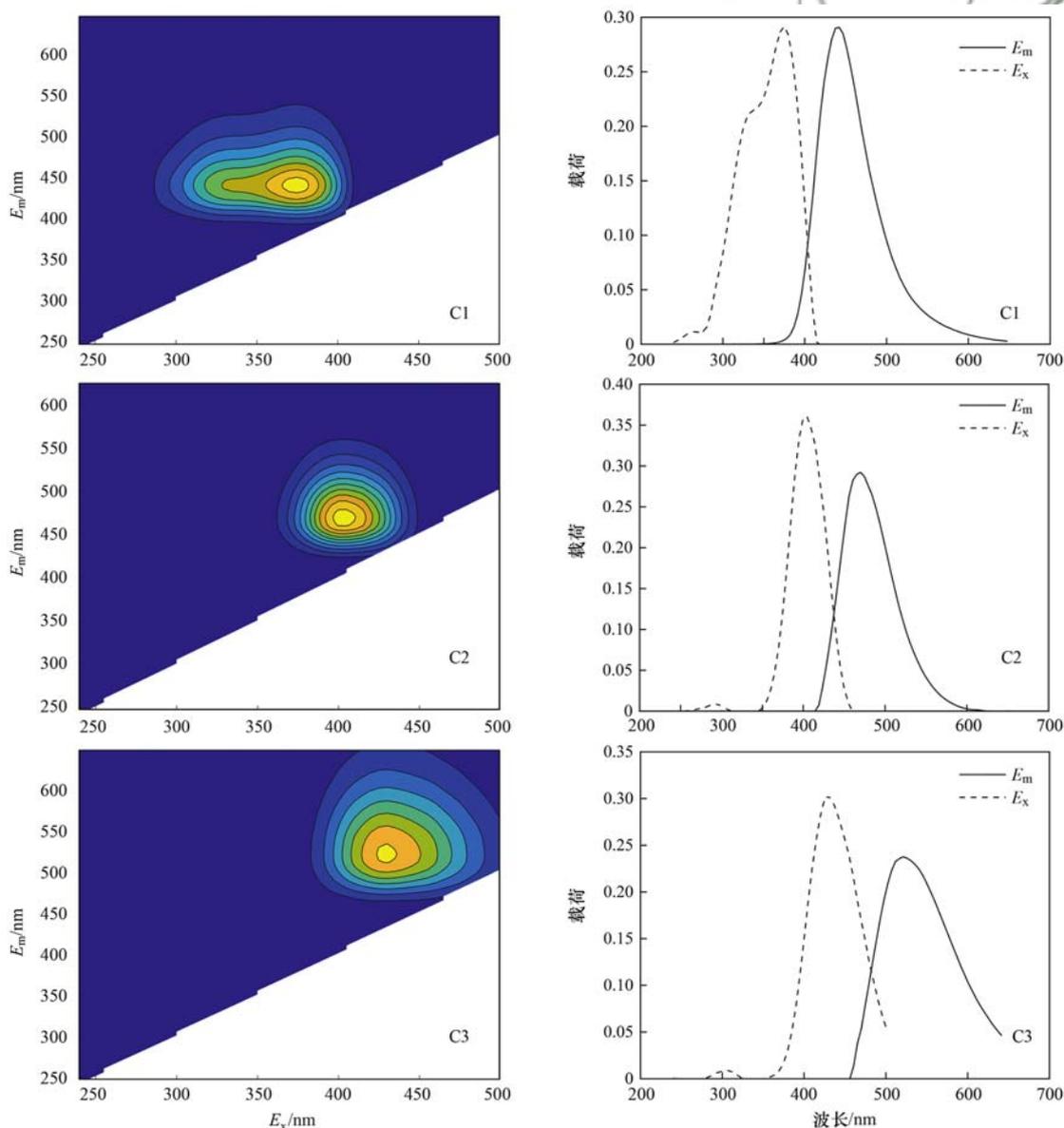


图 10 平行因子分析得出的 3 组分荧光光谱图及其 E_x 和 E_m 对应载荷值

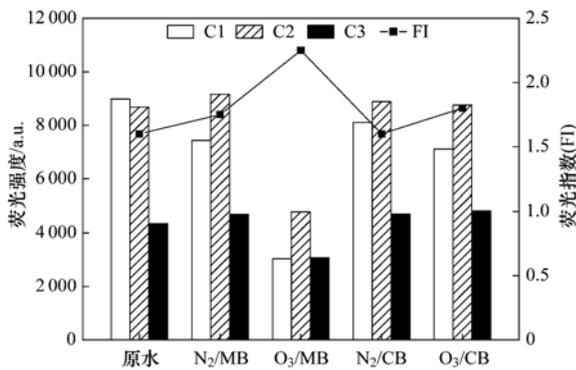


图 11 制药废水处理前后物质峰荧光强度和荧光指数

Fig. 11 Fluorescence intensity of substance peak and fluorescence index of pharmaceutical wastewater before and after treatment

而 O_3/MB 强氧化能力对有机物芳香性破坏作用最强.

2.4.2 GC-MS 分析

原水及 O_3/MB 处理后废水 GC 图谱如图 12 所示. 通过 GC-MS 分析可以看到, 原水中主要有有机污染物种类包括 2-氨基甲基-1,3-二氧戊环(保留时间 4.58 min)、1,3-二甲基-苯(保留时间 6.48 min)、2,4-双(1,1-二甲基乙基)-苯酚(保留时间 15.82 min)、丁噻隆(保留时间 16.09 min)和甲基苯磺酰胺(保留时间 17.77 min 和 18.23 min). 上述有机物在 N_2/MB 和 O_3/CB 处理后仍然存在, 相对丰度有不同程度降低. O_3/MB 处理后, 2-氨基甲基-1,3-二氧戊环、1,3-二甲基苯和丁噻隆仍有

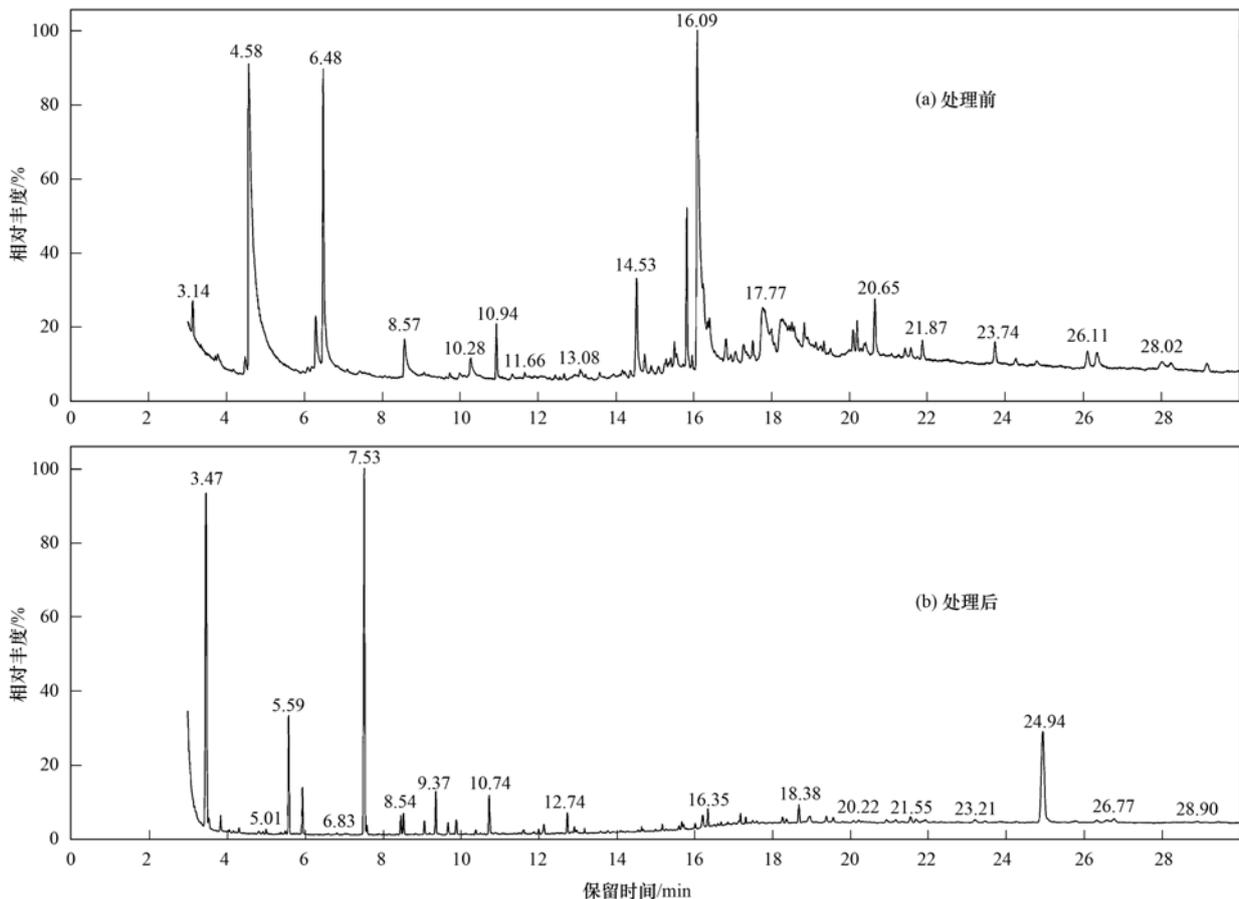


图 12 臭氧微气泡 (O_3/MB) 处理前后制药废水气相色谱图

Fig. 12 Gas chromatogram of pharmaceutical wastewater before and after treatment by ozone microbubble (O_3/MB)

存留, 同时, 2,4-双(1,1-二甲基乙基)苯酚和甲基苯磺酰胺基本消失.

3 结论

(1) 在实际制药废水处理中, 臭氧微气泡处理存在强吸附-气浮-氧化作用, 显著增强 SS 去除能力, 60 min 时 SS 去除率可达到 81.67%, 并减小 SS 粒径, 同时将 SS 表面负电荷转变为正电荷.

(2) 微气泡臭氧化具有强 $\cdot OH$ 氧化作用, 显著增强有机物降解去除能力, 60 min 时 SCOD 去除率可达到 36.60%, 且 SS 去除可加速 SCOD 去除, UV_{254} 去除率可达到 36.91%, 同时可生化性改善和生物毒性消除作用明显.

(3) 微气泡臭氧化可有效氧化破坏废水中复杂结构大分子有机物, 显著降低废水中有机物芳香性.

参考文献:

- [1] Shi Y F, Li S N, Wang L Y, *et al.* Compositional characteristics of dissolved organic matter in pharmaceutical wastewater effluent during ozonation[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **778**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146278.
- [2] Ma K, Qin Z, Zhao Z Q, *et al.* Toxicity evaluation of wastewater collected at different treatment stages from a pharmaceutical industrial park wastewater treatment plant [J]. *Chemosphere*, 2016, **158**: 163-170.
- [3] Zhao F Z, Ju F, Huang K L, *et al.* Comprehensive insights into the key components of bacterial assemblages in pharmaceutical wastewater treatment plants [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **651**: 2148-2157.
- [4] Yu X, Zuo J N, Tang X Y, *et al.* Toxicity evaluation of pharmaceutical wastewaters using the alga *Scenedesmus obliquus* and the bacterium *Vibrio fischeri* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **266**: 68-74.
- [5] Sui Q, Huang J, Deng S B, *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China [J]. *Water Research*, 2010, **44**(2): 417-426.
- [6] Gur-Reznik S, Katz I, Dosoretz C G. Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents [J]. *Water Research*, 2008, **42**(6-7): 1595-1605.
- [7] Neffa M, Hanine H, Lekhlif B, *et al.* Improvement of biological process using biocoagulation-flocculation pretreatment aid in olive mill wastewater detoxification [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, **52**(13-15): 2893-2902.
- [8] Tian X M, Zhou Y X, Wang K J. Chloroacetaldehyde removal by zero valent iron enhanced hydrolytic acidification pretreatment [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2020, **15**, doi: 10.1016/j.scp.2020.100215.
- [9] Wang J L, Zhuang R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: an overview [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **701**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135023.
- [10] Gao G Y, Shen J M, Chu W, *et al.* Mechanism of enhanced diclofenac mineralization by catalytic ozonation over iron silicate-loaded pumice [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, **173**: 55-62.
- [11] Ahmadi M, Kakavandi B, Jaafarzadeh N, *et al.* Catalytic ozonation of high saline petrochemical wastewater using PAC@Fe^{II}Fe₂O₄: optimization, mechanisms and biodegradability studies[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, **177**: 293-303.
- [12] 侯瑞, 金鑫, 金鹏康, 等. 污水厂二级出水中难凝聚有机物的臭氧氧化特性[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 844-851.
Hou R, Jin X, Jin P K, *et al.* Ozonation characteristics of low coagulability organic matter from the secondary effluent of WWTPs [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 844-851.
- [13] 张静, 张守敬, 刘春, 等. 工业废水水质对微气泡臭氧氧化深度处理影响[J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1752-1760.
Zhang J, Zhang S J, Liu C, *et al.* Influence of industrial wastewater quality on advanced treatment of microbubble ozonation [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1752-1760.
- [14] 张静, 杜亚威, 刘晓静, 等. 臭氧微气泡处理酸性大红 3R 废水特性研究[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 584-589.
Zhang J, Du Y W, Liu X J, *et al.* Characteristics of acid red 3R wastewater treatment by ozone microbubbles [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(2): 584-589.
- [15] 孙文静, 王亚旻, 卫皇璽, 等. Fe-MCM-41 催化臭氧氧化间甲酚废水[J]. *环境科学*, 2015, **36**(4): 1345-1351.
Sun W J, Wang Y M, Wei H J, *et al.* Degradation of *m*-cresol with Fe-MCM-41 in catalytic ozonation [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(4): 1345-1351.
- [16] Shin W T, Mirmiran A, Yiacoumi S, *et al.* Ozonation using microbubbles formed by electric fields [J]. *Separation and Purification Technology*, 1999, **15**(3): 271-282.
- [17] Chu L B, Xing X H, Yu A F, *et al.* Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles [J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(10): 1854-1860.
- [18] Khuntia S, Majumder S K, Chosh P. Quantitative prediction of generation of hydroxyl radicals from ozone microbubbles [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, **98**: 231-239.
- [19] Zhang J, Huang G Q, Liu C, *et al.* Synergistic effect of microbubbles and activated carbon on the ozonation treatment of synthetic dyeing wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, **201**: 10-18.
- [20] Khuntia S, Majumder S K, Ghosh P. Catalytic ozonation of dye in a microbubble system: hydroxyl radical contribution and effect of salt [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, **4**(2): 2250-2258.
- [21] Wu C, Li P, Xia S J, *et al.* The role of interface in microbubble ozonation of aromatic compounds[J]. *Chemosphere*, 2019, **220**: 1067-1074.
- [22] Tentscher P R, Bourgin M, von Gunten U. Ozonation of *Para*-substituted phenolic compounds yields *p*-benzoquinones, other cyclic α,β -unsaturated ketones, and substituted catechols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(8): 4763-4773.
- [23] Li C J, Yuan S F, Jiang F, *et al.* Degradation of fluopyram in water under ozone enhanced microbubbles; kinetics, degradation products, reaction mechanism, and toxicity evaluation [J]. *Chemosphere*, 2020, **258**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127216.
- [24] Yang C. Observation of microbubble attachment onto a hydrophilic glass surface [J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, **57**(8): 1485-1488.
- [25] Malysa K, Krasowska M, Krzan M. Influence of surface active substances on bubble motion and collision with various interfaces [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2005, **114-115**: 205-225.
- [26] Liu C, Tanaka H, Ma J, *et al.* Effect of microbubble and its generation process on mixed liquor properties of activated sludge using Shirasu porous glass (SPG) membrane system [J]. *Water Research*, 2012, **46**(18): 6051-6058.
- [27] Liu S, Wang Q H, Ma H Z, *et al.* Effect of micro-bubbles on coagulation flotation process of dyeing wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, **71**(3): 337-346.
- [28] Ekblad M, Juárez R, Falás P, *et al.* Influence of operational conditions and wastewater properties on the removal of organic micropollutants through ozonation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, **286**, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112205.
- [29] Zucker I, Lester Y, Avisar D, *et al.* Influence of wastewater particles on ozone degradation of trace organic contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(1): 301-308.
- [30] Wert E C, Gonzales S, Dong M M, *et al.* Evaluation of

- enhanced coagulation pretreatment to improve ozone oxidation efficiency in wastewater[J]. *Water Research*, 2011, **45**(16): 5191-5199.
- [31] 李瑞霞. 利用发光细菌法对制药废水生物急性毒性的研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
- Li R X. Acute toxicity evaluation of pharmaceutical wastewater using luminescent bacteria[D]. Beijing: Tsinghua University, 2013.
- [32] Zheng T L, Wang Q H, Zhang T, *et al.* Microbubble enhanced ozonation process for advanced treatment of wastewater produced in acrylic fiber manufacturing industry[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **287**: 412-420.
- [33] Takahashi M. ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(46): 21858-21864.
- [34] Pan H W, Lei H J, Liu X, *et al.* Assessment on the leakage hazard of landfill leachate using three-dimensional excitation-emission fluorescence and parallel factor analysis method[J]. *Waste Management*, 2017, **67**: 214-221.
- [35] Cawley K M, Butler K D, Aiken G R, *et al.* Identifying fluorescent pulp mill effluent in the Gulf of Maine and its watershed[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, **64**(8): 1678-1687.
- [36] Stedmon C A, Markager S, Bro R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 2003, **82**(3-4): 239-254.
- [37] 宁成武, 包妍, 黄涛, 等. 夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化[J]. *环境科学*, 2021, **42**(8): 3743-3752.
- Ning C W, Bao Y, Huang T, *et al.* Sources and spatial variation of dissolved organic matter in summer water of inflow rivers along Chaohu lake watershed[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(8): 3743-3752.



CONTENTS

| | | |
|--|--|--------|
| Temporal and Spatial Variation Characteristics of Heavy Metal in Atmospheric Deposition in China from 2000 to 2018 | CHEN Qi-yong, GAO Yun-bing, NI Run-xiang, <i>et al.</i> | (4413) |
| Simulation of PM _{2.5} Concentration Based on Optimized Indexes of 2D/3D Urban Form | LI Sha, ZOU Bin, LIU Ning, <i>et al.</i> | (4425) |
| Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Chengdu Under the Background of Emission Reduction | CHEN Lu-yao, YU Yang-chun, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> | (4438) |
| Characteristics and Health Risk Assessment of Trace Elements in Atmospheric PM ₁ During Autumn and Winter in Qingdao | LIU Zi-yang, ZHANG Yi-sheng, ZHANG Hou-yong, <i>et al.</i> | (4448) |
| Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric PM _{2.5} -bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Port Area | WANG Peng-cheng, YANG Ling-xiao, BIE Shu-jun, <i>et al.</i> | (4458) |
| Size Distribution and Source Apportionment of Road Particles During Winter in Tianjin | ZHANG Guo-tao, YIN Bao-hui, BAI Wen-yu, <i>et al.</i> | (4467) |
| Characteristics and Impact Factors of Number Concentration of Primary Biological Aerosol Particles in Beijing | LIANG Lin-lin, LIU Chang, LIU Xu-yan, <i>et al.</i> | (4475) |
| Characteristic Analysis and Source Apportionment of VOCs in Urban Areas of Beijing in Summer | MENG Xiang-lai, SUN Yang, LIAO Ting-ting, <i>et al.</i> | (4484) |
| Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in a Typical Industrial Area in Dongguan During Periods of Ozone and Non-ozone Pollution in Summer | ZHOU Zhen, XIAO Lin-hai, FEI Lei-lei, <i>et al.</i> | (4497) |
| Temporal and Spatial Variation in Odor Pollution and Membrane Barrier Effect in Municipal Solid Waste Landfill | HE Pin-jing, LI Jian-chen, LÜ Fan, <i>et al.</i> | (4506) |
| Comparison of Health Risk from Sources of Perfluoroalkyl Substances in Taihu Lake for Different Years | WU Ting, SUN Shan-wei, FAN Jing-pu, <i>et al.</i> | (4513) |
| Pollution Characteristics and Source Apportionment of Typical and Emerging Per- and Polyfluoroalkylated Substances in Tuojiang River Basin | SONG Jiao-jiao, WANG Yi-mei, SUN Jing, <i>et al.</i> | (4522) |
| Speciation and Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Different Types of Water Bodies in Baiyangdian Lake | XU Meng-ya, ZHANG Chao, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> | (4532) |
| Distribution Coefficient of QNs in Urban Typical Water and Its Main Environmental Influencing Factors | JU Ze-jia, FU Yu, ZHAO Xin-yu, <i>et al.</i> | (4543) |
| Ecological Risk Assessment of Quinolones Antibiotics and the Correlation Analysis Between QNs and Physical-Chemical Parameters in Groundwater, Shijiazhuang City | CHEN Hui, JU Ze-jia, ZHAO Xin-yu, <i>et al.</i> | (4556) |
| Characteristics and Sources of DOM in Lake Sediments Under Different Inundation Environments | CHEN Jia, LI Zhong-wu, JIN Chang-sheng, <i>et al.</i> | (4566) |
| Characteristics of Phytoplankton Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Autumn in Qinhe River Basin of Jincheng Region | GAO Meng-die, LI Yan-fen, LI Yan-li, <i>et al.</i> | (4576) |
| Integrated Assessment of Runoff Quality from Green Roofs with Different Configurations | ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, YAN Jing, <i>et al.</i> | (4587) |
| Degradation of Chloroquine Phosphate by UV-activated Persulfate | LI Yang, XU Bo-hui, DENG Lin, <i>et al.</i> | (4597) |
| Removal Performance of Suspended Solid (SS) and Organic Compounds in the Pre-treatment of Actual Pharmaceutical Wastewater by Microbubble Ozonation | LIU Chun, CHEN Rui, ZHANG Jing, <i>et al.</i> | (4608) |
| Effects of Wastewater Discharge on Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in a Coastal Area | CHEN Jia-yu, SU Zhi-guo, YAO Peng-cheng, <i>et al.</i> | (4616) |
| Effects of Biochar and Straw Returning on Soil Fungal Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Brackish Water Irrigation | GUO Xiao-wen, CHEN Jing, LU Xiao-yu, <i>et al.</i> | (4625) |
| Effects of Organic Materials on Phosphorus Fractions and <i>phoD</i> -harboring Bacterial Community in Karst Soil | XIA Xin, QIAO Hang, SUN Qi, <i>et al.</i> | (4636) |
| Effects of Different Vegetation Types on Soil Microbial Functional Genes and Enzyme Activities in Reclaimed Coal Mine | NING Yue-wei, LIU Yong, ZHANG Hong, <i>et al.</i> | (4647) |
| Effects of Biochar Application on Yellow Soil Nutrients and Enzyme Activities | YUAN Fang, LI Kai-yu, YANG Hui, <i>et al.</i> | (4655) |
| Changes in Soil Bacterial Community Diversity in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Area of the Yellow River | SUN Hua-fang, LI Xi-lai, JIN Li-qun, <i>et al.</i> | (4662) |
| Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Soil Microbial Carbon Metabolism in <i>Calamagrostis angustifolia</i> Wetland in Sanjiang Plain | WENG Xiao-hong, SUI Xin, LI Meng-sha, <i>et al.</i> | (4674) |
| Spatial Distribution of Quinolone Antibiotics and Its Correlation Relationship with Microbial Community in Soil of Shijiazhuang City | ZHAO Xin-yu, JU Ze-jia, CHEN Hui, <i>et al.</i> | (4684) |
| Composition Characteristics and Construction Mechanism of Microbial Community on Microplastic Surface in Typical Redox Environments | GONG Zhi-wei, MA Jie, SU Qu, <i>et al.</i> | (4697) |
| Annual Nitrogen Removal Efficiency and Change in Abundance of Nitrogen Cycling Microorganisms in Swine Wastewater Treated by Crop Straw Materials | LIU Ming-yu, XIA Meng-hua, JIANG Lei, <i>et al.</i> | (4706) |
| Effects of External Carbon Sources on Ultimate Nitrogen Removal Performance and Microbial Community in Secondary Effluent Treating Process | WANG Wei, ZHAO Zhong-yuan, ZHANG Xin, <i>et al.</i> | (4717) |
| Microbial Community Structure of Activated Sludge for Total Nitrogen Upgrading Project | LI Hai-song, WANG Ke-dan, CHEN Xiao-lei, <i>et al.</i> | (4727) |
| Analysis of Microbial Interaction Law of Mud Membrane in IFAS Process for Treating Low Carbon Source Sewage in South China | HE Jun-guo, JIANG Wei-xun, HE Zhuo-yi, <i>et al.</i> | (4736) |
| Abundances and Morphology Patterns of Microplastics Under Different Land Use Types on the Loess Plateau | HAO Yong-li, HU Ya-xian, BAI Xiao-xiong, <i>et al.</i> | (4748) |
| Evaluation of Heavy Metal Content, Sources, and Potential Ecological Risks in Soils of Southern Hilly Areas | WANG Yu, XIN Cun-lin, YU Shi, <i>et al.</i> | (4756) |
| Risk Assessment and Attribution Analysis of "Five Toxic" Heavy Metals in Cultivated Land in Lanzhou | ZHANG Li-rui, PENG Xin-bo, MA Yan-long, <i>et al.</i> | (4767) |
| Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils and Crops in Luancheng, Shijiazhuang City | MENG Xiao-fei, GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> | (4779) |
| Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antimony in Typical Urban Soil | SHEN Cheng, YE Wen-juan, QIAN Shi-ying, <i>et al.</i> | (4791) |
| Contamination Assessment and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Typical Villages and Towns in a Nonferrous Metal Mining City | WANG Feng, HUANG Yan-huan, LI Ru-zhong, <i>et al.</i> | (4800) |
| Effect of Citric Acid and Mowing on Enhancing the Remediation of Cadmium Contaminated Soil by Napier Grass (<i>Pennisetum purpureum</i> Schum) | TANG Qi, WU Gang-fan, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> | (4810) |
| Arsenic Methylation Efficiency Changes During Paddy Soil Drying and Its Key Influencing Factors Analysis | ZHANG Yue, LI Ling-yi, WEN Jiong, <i>et al.</i> | (4820) |
| Effects of Exogenous Jasmonic Acid on Arsenic Accumulation and Response to Stress in Roots of Rice Seedlings | LI Yan, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i> | (4831) |
| Effects of Straw Returning and Fertilizer Application on Soil Nutrients and Winter Wheat Yield | SONG Jia-jie, XU Xi-yang, BAI Jin-ze, <i>et al.</i> | (4839) |
| Effect of Winter Cover Cropping on Soil Greenhouse Gas Emissions in a Dryland Spring Maize Field on the Loess Plateau of China | ZHANG Shao-hong, WANG Jun, FANG Zhen-wen, <i>et al.</i> | (4848) |
| Detection of Influencing Factors of Spatial Variability of Soil Respiration in Pangqiangou Nature Reserve | LI Xiao-min, YAN Jun-xia, DU Zi-qiang, <i>et al.</i> | (4858) |
| Temporal and Spatial Variation Characteristics of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide Concentrations and the Influencing Factors in Small Aquaculture Pond | SHI Jie, ZHANG Mi, QIU Ji-li, <i>et al.</i> | (4867) |
| Effect of Butyl Xanthate on Pb ²⁺ and Cd ²⁺ Adsorption by Soil Around a Dressing Plant | HU Zhi-hao, GUO Zhao-hui, RAN Hong-zhen, <i>et al.</i> | (4878) |
| Sorption Mechanism and Site Energy Distribution of Acetaminophen on Straw-derived Biochar | SHANG Cen-yao, GU Ruo-ting, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> | (4888) |
| Spatial-temporal Variations and Their Driving Forces of the Ecological Vulnerability in the Loess Plateau | ZHANG Liang-xia, FAN Jiang-wen, ZHANG Hai-yan, <i>et al.</i> | (4902) |
| Mechanism and Application of Plant Growth-Promoting Bacteria in Heavy Metal Bioremediation | MA Ying, WANG Yue, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> | (4911) |