

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第12期

Vol.38 No.12

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(卷终)

京津冀区域 PM _{2.5} 污染相互输送特征	王燕丽, 薛文博, 雷宇, 王金南, 武卫玲 (4897)
顾及尺度效应的多源遥感数据“源”“汇”景观的大气霾效应	许凯, 余添添, 孙姣姣, 袁兆祥, 秦昆 (4905)
基于多源数据的 PM _{2.5} 浓度时空分布预测与制图	肖璐, 郎艺超, 夏浪, 楼昭涵, 孙楠, 黄李童, George Christakos (4913)
华东区域 PM _{2.5} 变化背景下浙江省人口经济暴露水平评估	郁珍艳, 高大伟, 李正泉, 杨续超, 王阔, 马浩, 徐宏辉 (4924)
南京北郊不同大气污染程度下气溶胶化学组分特征	张程, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 林梦凡 (4932)
菏泽市 PM _{2.5} 碳组分季节变化特征	刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 梁丹妮, 马威, 刘保双, 冯银厂, 张勤勤 (4943)
辽宁典型城市道路扬尘 PM ₁₀ 、中水溶性无机离子组分特征及来源解析	张伟, 姬亚芹, 张军, 张蕾, 王伟, 王士宝 (4951)
天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征	姚青, 刘子锐, 韩素芹, 蔡子颖, 刘敬乐, 黄小娟, 刘景云, 王跃思 (4958)
高原城市昆明公路隧道大气中 PM _{2.5} 理化特征分析	王成辉, 闫琨, 韩新宇, 施择, 毕丽玫, 向峰, 宁平, 史建武 (4968)
2015 年中国近地面臭氧浓度特征分析	段晓瞳, 曹念文, 王潇, 张玉欣, 梁静舒, 杨思鹏, 宋秀瑜 (4976)
不同 CDPF 贵金属负载量对柴油公交车 VOCs 组分排放影响	楼狄明, 张子骏, 刘继凯, 谭丕强, 胡志远 (4983)
ENSO 事件对上海降水中氢氧同位素变化的影响	董小芳, 杨华玮, 张杰, 朱志鹏, 杨言, 郑祥民, 周立旻 (4991)
我国南方两个典型森林生态系统的硫、氮和汞沉降量	程正霖, 罗遥, 张婷, 段雷 (5004)
新安江水库二氧化碳排放的时空变化特征	杨乐, 李贺鹏, 孙滨峰, 岳春雷 (5012)
三峡库区表层沉积物营养盐时空变化及评价	卓海华, 邱光胜, 翟婉盈, 刘云兵, 兰静 (5020)
三门峡水库水体中不同形态汞的分布特征	程柳, 麻冰涓, 周伟立, 王力, 耿音, 刘清伟, 毛宇翔 (5032)
太子河流域中游地区河流硝酸盐来源及迁移转化过程	李艳利, 孙伟, 杨梓睿 (5039)
典型入湖河流水体氮素变化特征及其对降雨的响应: 以太湖乌溪港为例	连慧妹, 刘宏斌, 李旭东, 宋挺, 刘申, 雷秋良, 任天志, 武淑霞, 李影 (5047)
缙云山常绿阔叶林湿沉降过程中不同空间层次水质变化特征	马明, 孙涛, 李定凯, 王定勇 (5056)
基于 MIKE11 模型提高污染河流水质改善效果的方法	熊鸿斌, 陈雪, 张斯思 (5063)
北京市地下水典型抗生素分布特征与潜在风险	陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (5074)
深圳茅洲河下游柱状沉积物中碳氮同位素特征	凌郡鸿, 张依章, 王民浩, 周北海, 陶明, 陈惠明, 闫振广 (5081)
供水管网铁释放的影响因素相对重要性分析	刘莹, 于影, 石宝友, 刘书明, 吴雪 (5090)
低温高铁锰氨氮地下水生物同池净化	李冬, 曹瑞华, 杨航, 王刘煜, 张杰, 曾辉平 (5097)
臭氧预氧化强化混凝对二级出水中 DON 作用机制探讨	刘冰, 郑煜铭, 王大祥, 李清飞, 赵承美, 余国忠, 古励 (5106)
碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星	葛勇建, 蔡显威, 林翰, 徐梦苑, 沈一挺, 周丹, 钱梦洁, 邓靖 (5116)
MIL-88A@MIP 催化活化过硫酸盐靶向降解邻苯二甲酸二丁酯	王九妹, 关泽宇, 万金泉, 王艳, 马邕文, 闫志成, 张桂华 (5124)
常温下加装脱硫装置的 MCBMBR 处理高硫酸盐有机废水试验	徐婷, 金艳青, 李勇 (5132)
载镁天然沸石复合材料对污水中氮磷的同步回收	成雪君, 王学江, 王浩, 张志昊, 赵建夫 (5139)
不同运行模式下改良型 CAST 工艺处理生活污水的除磷性能	马娟, 王谨, 俞小军, 周猛, 孙洪伟, 王磊 (5146)
ABR-MBR 工艺处理生活污水实现短程硝化	吕亮, 赵诗惠, 韦佳敏, 张敏, 尤雯, 吴鹏, 沈耀良 (5154)
海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水的基质抑制及其动力学特性	周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (5162)
游离氨 (FA) 对氨氧化过程氨逃逸影响试验	孙洪伟, 于雪, 尤永军, 彭永臻, 王淑莹 (5169)
西安市典型景观水体水质及反硝化细菌种群结构	康鹏亮, 黄廷林, 张海涵, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾宽宇 (5174)
厌氧氨氧化启动过程及微生物群落结构特征	汪瑶琪, 张敏, 姜滢, 徐乐中, 陈重军, 沈耀良 (5184)
SBAF 单级自养脱氮快速启动、稳定运行及微生物群落演化	岳秀, 刘竹寒, 于广平, 吉世明, 唐嘉丽 (5192)
活性污泥中硝化螺菌 (Nitrospira) 的富集及其动力学参数	姚倩, 彭党聪, 赵俏迪, 王博 (5201)
pH 值对零价铁自养反硝化过程的影响	张宁博, 李祥, 黄勇 (5208)
接种单一/混合污泥对厌氧氨氧化反应器快速启动的影响	张泽文, 李冬, 张杰, 郭跃洲, 李帅 (5215)
活性污泥法和生物膜法 SBR 工艺亚硝化启动和稳定运行性能对比	孙艺齐, 卞伟, 王盟, 赵青, 王文啸, 梁东博, 李军 (5222)
长期暴露下纳米 TiO ₂ 对厌氧颗粒污泥体系稳定性的影响	李慧婷, 崔福义 (5229)
长三角典型城郊不同土地利用土壤抗生素组成及分布特征	赵方凯, 陈利顶, 杨磊, 方力, 孙龙, 李守娟 (5237)
不同有机肥中磷在土壤剖面中累积迁移特征与有效性差异	张田, 许浩, 茹淑华, 苏德纯 (5247)
有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征	何明靖, 杨婷, 杨志豪, 魏世强 (5256)
上海某生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价	郭彦海, 孙许超, 张士兵, 余广杰, 唐正, 刘振涛, 薛昱, 高品 (5262)
大庆市不同环境介质中多环芳烃污染特征对比及来源解析	宋宁宁, 冯嘉申, 于洋, 李迎霞 (5272)
工业区户外儿童游乐场地表灰尘重金属污染的磁学响应	杨孟, 李慧明, 李凤英, 王金花, 刁一伟, 钱新, 杨兆平, 王成 (5282)
上海市郊工业区附近蔬菜中重金属分布及其健康风险	周雅, 毕春娟, 周泉潇, 张焕焕, 陈振楼, 包新一 (5292)
基施硅肥对土壤微生物有效性及水稻镉累积效应的影响	高子翔, 周航, 杨文弢, 辜娇峰, 陈立伟, 杜文琪, 徐珺, 廖柏寒 (5299)
水稻对气态单质汞的吸收与挥发	尚帅, 田珮, 蒋煜, 武婧轩, 姜珊, 邓泓 (5308)
麦田 O ₃ 浓度的长期变化及其对冬小麦干物质和产量损失的估算	赵辉, 郑有飞, 李硕, 徐静馨, 曹嘉晨, 魏莉, 关清 (5315)
缓控释肥侧深施对稻田氨挥发排放的控制效果	侯朋福, 薛利祥, 俞映惊, 薛利红, 范立慧, 杨林章 (5326)
生物炭和有机肥对华北农田盐碱土 N ₂ O 排放的影响	石玉龙, 刘杏认, 高佩玲, 张晴雯, 张爱平, 杨正礼 (5333)
成都平原不同类型沟渠 CO ₂ 、CH ₄ 和 N ₂ O 排放通量特征及其影响因素	冯香荣, 邓欧平, 邓良基, 吴铭, 姚昆, 杨泽鹏 (5344)
河流 CO ₂ 与 CH ₄ 排放研究进展	王晓峰, 袁兴中, 陈槐, 何奕忻, 罗珍, 刘恋, 何宗茂 (5352)
《环境科学》第 38 卷 (2017 年) 总目录	(5367)
《环境科学》征稿简则 (4950) 《环境科学》征订启事 (5031) 信息 (4923, 5105, 5161)	

MIL-88A@MIP 催化活化过硫酸盐靶向降解邻苯二甲酸二丁酯

王九妹¹, 关泽宇^{1*}, 万金泉^{1,2,3}, 王艳^{1,2,3}, 马邕文^{1,2,3}, 闫志成¹, 张桂华⁴

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 华南理工大学教育部工业聚集区域污染控制与修复重点实验室, 广州 510006; 3. 华南理工大学制浆造纸国家重点实验室, 广州 510006; 4. 惠州环境科学研究所, 惠州 516001)

摘要: 本实验首次合成了以金属有机骨架 MIL-88A 作为前驱体, 采用分子印迹法改性后的催化剂 MIL-88A@MIP, 并通过 X 射线衍射仪 (XRD), 扫描电镜 (SEM) 以及 EDS 能谱和氮气吸附对催化剂进行表征分析. 以造纸废水中邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 作为目标污染物, 探究该催化剂活化过硫酸盐 (PS) 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的能力. 对比前驱体 MIL-88A, 靶向改性有效地提高了 MIL-88A@MIP 的催化活性, 在反应 480 min 后, DBP 的去除率高达 80.4%. 影响因素实验表明该催化剂的最佳活化条件为: PS: DBP = 600: 1、MIL-88A@MIP 投加量 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、体系中 pH 为 3.26. 此外, 探究了 MIL-88A@MIP 对于催化 PS 降解不同污染物的能力, 其结果表明该催化剂对于邻苯二甲酸酯类 (PAEs) 物质均有降解效果, 体现了其靶向选择性.

关键词: MIL-88A@MIP; 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP); 催化降解; 过硫酸盐; 靶向

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)12-5124-08 DOI: 10.13227/j.hjks.201704004

MIL-88A @ MIP Activated Persulfate for Targeted Degradation of Dibutyl Phthalate

WANG Jiu-mei¹, GUAN Ze-yu^{1*}, WAN Jin-quan^{1,2,3}, WANG Yan^{1,2,3}, MA Yong-wen^{1,2,3}, YAN Zhi-cheng¹, ZHANG Gui-hua⁴

(1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 4. Environmental Science Institute of Huizhou, Huizhou 516001, China)

Abstract: MIL-88A@MIP was fabricated for the first time in this experiment with a metal-organic framework of MIL-88A as the precursor based on the molecular imprinting method. It was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), and N_2 adsorption. The catalytic performance of MIL-88A@MIP was tested to activate persulfate (PS) to generate $\text{SO}_4^{\cdot-}$ for the degradation of dibutyl phthalate (DBP), which was used as a target pollutant. Compared with the precursor MIL-88A, the catalytic activity of MIL-88A@MIP was improved effectively through targeted modification, and the DBP removal rate increased 80.4% after reacting for 480 min. An experiment determining the influencing factors showed that the optimum activation condition of the catalyst was PS: DBP = 600: 1, MIL-88A@MIP dosage of $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, and pH = 3.26. Furthermore, MIL-88A@MIP shows a high capability of removing different phthalic acid ester (PAE) contaminants that reflect its targeting selectivity.

Key words: MIL-88A@MIP; DBP; catalytic degradation; persulfate; target

基于硫酸根自由基的高级氧化技术 (AOTs) 是近年来发展起来的一门有效去除难降解污染物的新型技术. 该技术以过硫酸盐 (PS) 作为引发剂, 通过高温热解, 光催化, 过渡金属活化等方式活化解出硫酸根自由基, 应用于污染物的吸附降解反应过程中, 其中过硫酸盐包括过硫酸铵, 过硫酸钾和过硫酸钠. 硫酸根自由基 (E^0 为 2.5 ~ 3.1 V) 具有与羟基自由基 (E^0 为 1.8 ~ 2.7 V) 相当的氧化还原电位, 并且硫酸根自由基在中性的条件下也有较高的氧化能力以及针对某些污染物具有专一性, 这些优点使得其在环境方面的应用更加有优势^[1,2].

金属有机骨架 (MOFs) 是由过渡金属离子与有机配体组装而成的配位聚合物, 由于其独特的性能而使得各个学科的研究者对它充满了兴趣. MOFs 具有比表面积大, 可控制的孔径, 结构的多样性以及高的抗化学腐蚀性等物理化学性质^[3,4]. 正是由于

收稿日期: 2017-04-01; 修订日期: 2017-06-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31570568); 制浆造纸工程国家重点实验室项目 (201535); 广州市科技计划项目 (201607010079); 广东省科技计划项目 (2016A020221005)

作者简介: 王九妹 (1993 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染处理, E-mail: 1185212225@qq.com

* 通信作者, E-mail: guanzeyu1@126.com

MOFs 具有这些性能而使得其在气体储存、催化、分析化学、生物医学和光催化等方面的应用被挖掘出来^[5~8]。目前, MOFs 在 AOTs 领域的研究已取得了初步的进展。例如, MIL-88A 被成功应用于活化 PS 氧化降解染料罗丹明 B 和金橙 G^[9,10]; Du 等^[11]和 Ai 等^[12]将制备出的铁基 MIL-53 作为非均相催化剂用于 Photo-Fenton 中降解染料, Liu 等^[13]发现了 MIL-100 在吸附 RB 方面具有很好的效果, Bhattacharjee 等^[14]和 Vu 等^[15]分别制备了 Fe-MOF-74 和 MIL-101, 并将其应用在 Photo-Fenton 反应中降解难降解污染物苯酚。以上实例都说明金属有机骨架 MOFs 能作为一种高效的催化剂有效的降解污染物。

邻苯二甲酸酯类(PAEs)作为造纸废水中典型的难降解性污染物, 具有类雌激素作用, 影响生物体内激素的正常分泌, 可产生致畸、致癌、致突变作用, 近年来暴发的食品塑化剂事件, 使人们对其危害性更加重视。邻苯二甲酸二丁酯(DBP)更是被列入美国环保署(EPA)“优先监测污染物”和中国优先控制污染物黑名单中^[16,17]。所以寻找一种有效的方法来控制 and 去除环境中的 PAEs 是刻不容缓的, 因此本研究的目的是制备一种以金属有机骨架作为前驱体, 采用分子印迹法制备的具有靶向选择性的催化剂, 并将其用于活化 PS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 来高效的去除造纸废水中的 PAEs, 本实验中主要以 DBP 作为目标污染物。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、反丁烯二酸、去离子水、乙醇、甲基丙烯酸、正硅酸乙酯、乙酸、乙腈、甲醇、过硫酸钠、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)

等, 均为分析纯。实验过程中所有药品的配制均使用超纯水。高速离心机, pH 计, 烘箱, 真空干燥箱, 索氏提取器和高效液相色谱(HPLC)等。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 前驱体 MIL-88A 的制备

其制备方法是根据文献[10]并在其基础上做了一定修改。首先, 称取 0.974 4 g (8.4 mmol) 富马酸与 2.272 2 g (8.4 mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 42 mL 的去离子水中, 经过 1~2 h 的搅拌后, 将其转移到 100 mL 具聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 将反应釜放置在鼓风干燥箱中, 在 85℃ 下反应 2 h 后取出反应釜, 将反应釜置室温冷却。反应釜冷却后, 将其取出, 在 9 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下离心 10 min 分离得到淡黄色固体, 随后将其倒入烧杯中, 加入 100 mL 乙醇中速搅拌洗涤 3 h 后, 离心, 再用同等体积的去离子水洗涤 3 h, 重复两次, 离心后得到固体后, 放入真空干燥箱在 100℃ 干燥 10 h, 所得固体留作备用。

1.2.2 靶向材料 MIL-88A@MIP 的制备

其制备方法是根据文献[18], 采用分子印迹法制备的, 具体操作步骤如下: 量取 0.267 mL DBP 和 20.0 mL 乙腈混合后, 将 0.1 g MIL-88A 加入该溶液中, 再加入 1.7 mL 甲基丙烯酸, 在磁力搅拌器上中速搅拌 1 h 后, 加入 22.75 mL 正硅酸乙酯和 0.85 mL 乙酸, 将蓝瓶封闭后, 在 60℃ 温度下水浴加热 20 h, 之后离心得到固体干燥, 将干燥好的固体置于索式提取器中, 以乙醇: 乙酸 = 9: 1 (体积比) 的萃取剂提取模板分子 DBP, 每次 150 mL, 提取 6 次, 然后将固体置于真空干燥箱中 (60℃) 干燥 12 h 后所得固体即为 MIL-88A@MIP。作为对比, MIL-88A@NIP 是未加模板分子 DBP 其余步骤与之一致所制备的材料。其图解过程如图 1 所示。

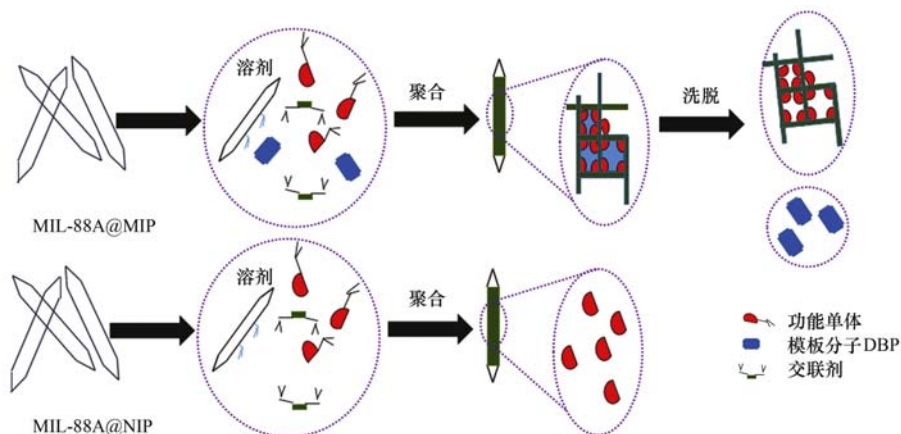


图 1 MIL-88A@MIP 和 MIL-88A@NIP 合成示意

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis of MIL-88A@MIP and MIL-88A@NIP

1.3 催化剂的表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD D8-Advance 德国 Bruker 公司)对催化剂进行物质的相分析,采用扫描电镜和其自带 EDS(FESEM, Quanta 200, 荷兰)对催化剂进行表面形貌特征和元素分析,采用氮气吸附对催化剂的孔容孔径以及比表面积进行测定分析.

1.4 催化降解 DBP 实验

先配制好 $360\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 过硫酸钠和 $0.018\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DBP 溶液备用,量取 $100\text{ mL } 0.018\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ DBP 于锥形瓶中,再加入一定量的过硫酸钠和一定量的催化剂,将该锥形瓶置于摇床中在转速为 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,温度为 25°C 条件下振荡,隔一定时间取样 0.5 mL 于离心管中,并同时加入 0.5 mL 的甲醇猝灭,混合均匀后,用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 的滤膜将固体催化剂过滤后转移至液相色谱瓶中,采用高效液相色谱仪 (Agilent 1100 USA)对 DBP 的剩余量进行分析.流动相采用甲醇-水溶液 (90:10, 体积比)流速 $0.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,紫外检测波长为 228 nm ,检出限最低 $30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 2 显示的是前驱体 MIL-88A 和靶向材料 MIL-88A@MIP、MIL-88A@NIP 的 XRD 谱图,从中可以看出在 $2\theta = 10.2^\circ$ 时, MIL-88A、MIL-88A@MIP 和 MIL-88A@NIP 均有峰值,但强度有所差异,说明其物相种类基本一致,只是其物相间的含量有差异.另外,前驱体 MIL-88A 在 $2\theta = 7.4^\circ$ 时具有一个较为明显的小峰,而在 MIL-88A@MIP 和 MIL-

88A@NIP 的图谱中并未显示出来,说明这两种材料晶形具有一定的差异,是两种不一样的材料,同时结合其 SEM 图像可以认为 MIL-88A@MIP 是在 MIL-88A 的基础上形成的,经过处理后,并未完全改变金属有机骨架的晶形结构.对比 MIL-88A@MIP 与 MIL-88A@NIP 的 XRD 图,可以发现其峰位置一致,但其峰强度具有较大的差异,这说明无模板分子参与合成会使得材料的结构发生一些细微的变化.

图 3(a)~3(c)分别显示的是前驱体 MIL-88A 和靶向材料 MIL-88A@MIP、MIL-88A@NIP 的局部放大扫描电镜图 (SEM),图 3(d)显示的是 MIL-88A@MIP 的整体扫描电镜图,从图 3(d)中可以看出 MIL-88A@MIP 的形貌与文献[9,10]中所报道的 MIL-88A 的相比并未发生改变,但相较于 MIL-88A 的 SEM 图 3(a),图 3(b)中的表面形成了一些大小不一的孔穴,其作用是将目标污染物吸附过来,同时表 1 中显示了改性前后材料的比表面积 S_{BET} ,相比于改性前 MIL-88A, MIL-88A@MIP 的 S_{BET} 明显提高,从文献[10]可知, S_{BET} 的升高可以增强催化剂的吸附能力,因此改性后材料表面能够吸附更多的污染物质.而 MIL-88A@NIP 的表面较为光滑,这现象正好说明了之后的吸附降解实验中它对于目标污染物的作用不强.由以上现象并结合 XRD 图谱,可以认为 MIL-88A@MIP 是基于金属有机骨架 MIL-88A 上合成的一种新的材料.图 4 是 MIL-88A@MIP 的 EDS 能谱图,从附表中可以看出 MIL-88A@MIP 材料中 C、O、Fe 元素的质量分数分别为 22.18%、43.34% 和 34.48%,其原子百分比分别是 35.70%、52.36% 和 11.93%.这说明该材料主要由 C、O、Fe 这 3 种元素组成,且 Fe 元素占有一定的百分比.

表 1 MIL-88A、MIL-88A@MIP 的比表面积

Table 1 BET surface area of MIL-88A and MIL-88A@MIP		
催化剂	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	DBP 去除率/%
MIL-88A	31.98	39.4
MIL-88A@MIP	102.38	80.4

2.2 催化剂催化活化 PS 降解 DBP 性能探究

2.2.1 MIL-88A@MIP 催化性能与机制分析

为了测试 MIL-88A@MIP 的吸附和催化性能,采用 4 组对比实验分别说明,第 1 组是同时加入 PS 和 MIL-88A@MIP 以测试催化剂在有 PS 存在时对 DBP 的降解效果,第 2 组是单独加入催化剂 MIL-88A@MIP 以说明无 PS 存在时催化剂对 DBP 的吸

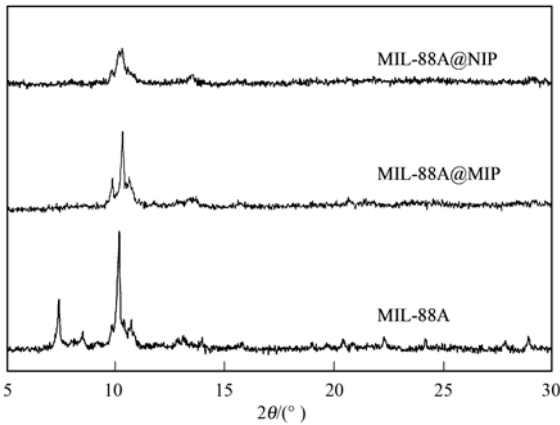


图 2 MIL-88A、MIL-88A@MIP 和 MIL-88A@NIP 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD of MIL-88A, MIL-88A@MIP, and MIL-88A@NIP

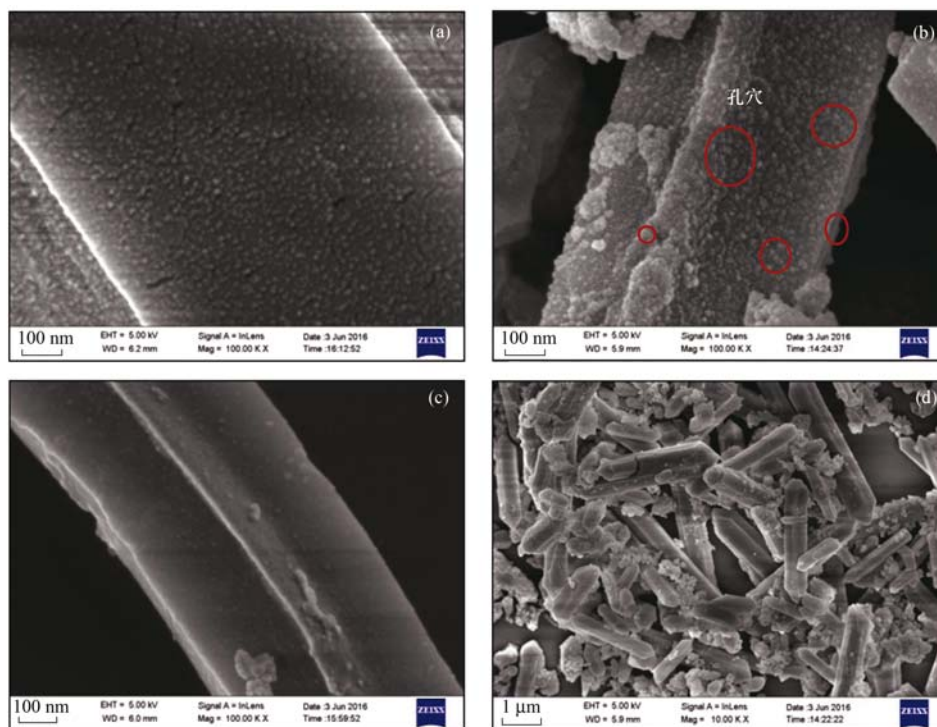


图3 MIL-88A、MIL-88A@MIP 和 MIL-88A@NIP 的 SEM 图

Fig. 3 SEM of MIL-88A, MIL-88A@MIP and MIL-88A@NIP

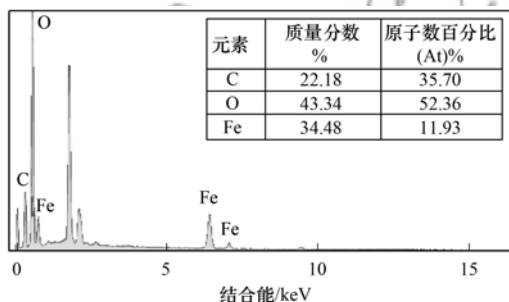
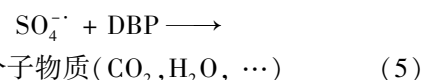
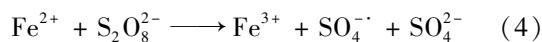
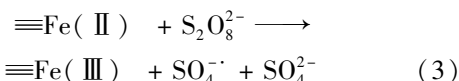
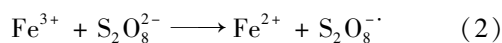
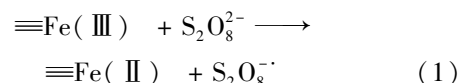


图4 MIL-88A@MIP 的 EDS 能谱图

Fig. 4 EDS of MIL-88A@MIP

附能力,第3组是单独加入 PS 于 DBP 溶液中以说明 PS 单独作用对污染物的作用效果,最后 1 组是先将催化剂和污染物混合在一起达到吸附平衡后再加入 PS 作为对比. 其结果如图 5(a) 所示,可以看出在反应进行 480 min 后,前 3 组体系 MIL-88A@MIP/PS/DBP、MIL-88A@MIP/DBP、PS/DBP 中 DBP 的去除率分别为 80.4%、33.5%、3.4%. 可见 PS 单独作用时并未使 DBP 的浓度减少, MIL-88A@MIP 单独作用时, DBP 的去除率虽较低但也具有一定的效果,这说明 MIL-88A@MIP 对 DBP 分子具有一定的吸附作用. 这一点在第 4 组实验中也可加以证实,只加入催化剂和污染物时,在反应经过 5 h 后,其 DBP 的去除率保持在 33% 左右,吸附脱附基本达到平衡,随后在体系中加入 PS,随着反应的

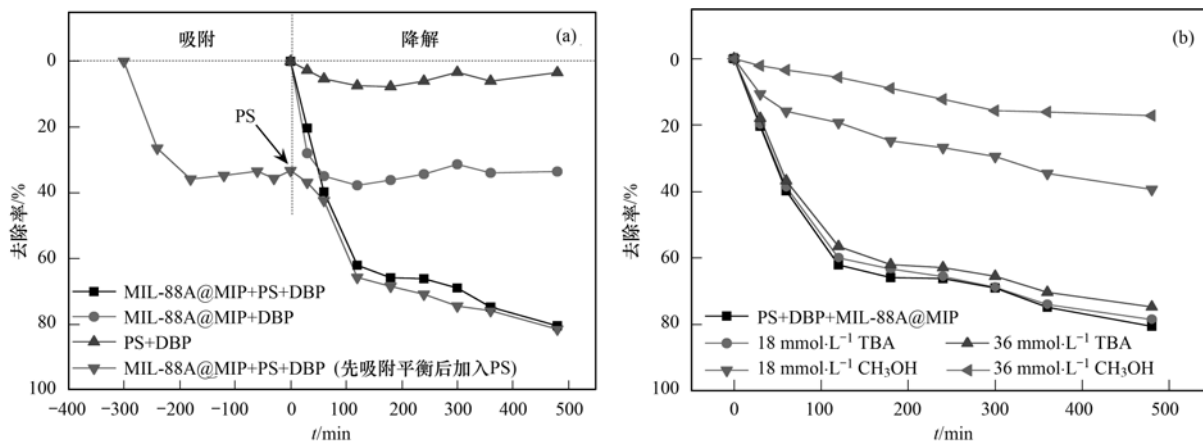
进行, DBP 的去除率逐渐升高并最终达到 81.4%, 而催化剂的吸附作用可以认为是其表面形成的孔穴对 DBP 的吸引所形成的. 在第 1 组实验中,同时加入 PS 和 MIL-88A@MIP 时, DBP 的去除率迅速上升,靶向材料对 DBP 分子的作用机制主要是由其表面的孔穴将目标污染物吸引过来,然后再利用其表面活性位点 $\equiv\text{Fe}(\text{III})$ 和溶解在体系中的 Fe^{3+} 转换为 $\equiv\text{Fe}(\text{II})$ 和 Fe^{2+} ,再由 $\equiv\text{Fe}(\text{II})$ 和 Fe^{2+} 催化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 将 DBP 分子分解,其反应式可由式(1)~(5)表示^[9,10,19]:



为了进一步说明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的作用,将一定含量的叔丁醇(TBA)与甲醇(CH_3OH)分别加入至该反应体系中, TBA 仅仅对羟基自由基($\text{OH}\cdot$)的产生具有抑制作用,而 CH_3OH 是对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{OH}\cdot$ 两者均有抑制作用的猝灭剂,其结果如图 5(b) 所示. 当 TBA 的

投加量从 0 上升至 $18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甚至到达 $36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, DBP 的去除率仅仅受到了很微小的抑制, 反应 480 min 后, 其去除率仍然能达到 74.6%, 这说明 $\text{OH} \cdot$ 在这个体系有微小存在但影响不大. 而当反应体系中加入 $36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 时, DBP 的去除率迅速降低至 17.1%, 这与正常情况 DBP 的

去除率为 80.4% 相差甚远, 可以认为 CH_3OH 的存在对催化反应的抑制作用非常大, 而 CH_3OH 会同时抑制 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\text{OH} \cdot$ 的产生. 综合以上实验结果, 可以进一步的证实该催化反应主要是以 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 发挥作用的, $\text{OH} \cdot$ 在降解体系中也有部分影响, 但作用微弱, 相比 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 可忽略不计.



(a) 不同体系对 DBP 的去除效果; (b) TBA 与 CH_3OH 对实验体系的作用; $[\text{DBP}] = 0.018 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,

PS: DBP = 600: 1, 催化剂用量: $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, 未调 pH

图 5 MIL-88A@MIP 催化性能研究与自由基淬灭实验

Fig. 5 Study on catalytic performance of MIL-88A@MIP and experiment of radicals quenching

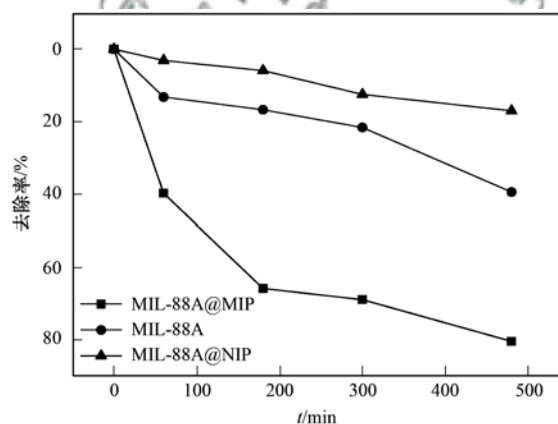
2.2.2 对比 MIL-88A@MIP, MIL-88A, MIL-88A@NIP 的催化降解性能

本实验主要对比了前驱体 MIL-88A 和 MIL-88A@MIP 以及未加入模板分子的催化剂 MIL-88A@NIP 催化活化 PS 降解 DBP 的效果. 其结果如图 6 所示, 表明在反应进行 480 min 后, 各催化剂降解 DBP 的效率依次为 80.4%、39.4%、17%, 催化能力如下: MIL-88A@MIP > MIL-88A > MIL-88A@NIP. 这说明采用分子印迹法对金属有机骨架 MIL-88A 进行改性能够大大地提高催化剂的催化能力. 对比 MIL-88A@MIP 和 MIL-88A@NIP 的催化效果, 可以发现如在制备过程中未使用模板分子, 其对于 DBP 的去除效果很低, 基本可以忽略, 而虽然 MIL-88A@MIP 在制备过程中使用了 DBP 作为模板分子, 但是其用量很小, 且在萃取过程中可将模板分子洗脱并收集起来, 对环境的污染较小, 而且材料制备完成后对 DBP 的去除效果也明显提高, 所以研究该靶向材料对造纸废水中典型污染物的去除具有重要的意义.

2.3 MIL-88A@MIP 催化活化 PS 降解 DBP 影响因素研究

2.3.1 过硫酸盐 (PS) 的投加量的影响

考虑到降解过程中过硫酸盐 (PS) 对 DBP 去除



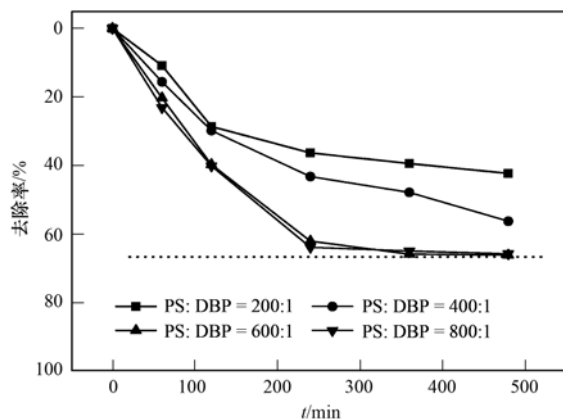
$[\text{DBP}] = 0.018 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, PS: DBP = 600: 1, 催化剂用量: $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, 未调 pH

图 6 MIL-88A@MIP、MIL-88A 和 MIL-88A@NIP 催化 PS 降解 DBP 的对比

Fig. 6 Activated PS for removing DBP by MIL-88A@MIP, MIL-88A, and MIL-88A@NIP

率的影响, 本实验探究了 MIL-88A@MIP 在 PS 与 DBP 之间的摩尔比分别为 200: 1、400: 1、600: 1、800: 1 时的催化效果. 结果如图 7 所示, PS 的投加量直接影响了 DBP 的去除率, 当其摩尔比从 200: 1 提高至 400: 1 再提升至 600: 1 时, 反应 480 min 后, DBP 的去除率从 60.2% 提高至 72.4% 再上升到 80.4%, 其催化效果明显提高, 而从 600: 1 提高至

800:1 时, 虽然其去除率进一步提高了, 但仅从 80.4% 升至 81.3%, DBP 的去除效果增加得不明显, 考虑到成本和去除率的因素, 因此实验选用的摩尔比为 600:1。



[DBP] = 0.018 mmol·L⁻¹, 催化剂用量:
0.5 g·L⁻¹, T = 25℃, 未调 pH

图 7 PS 的投加量对 DBP 去除率的影响

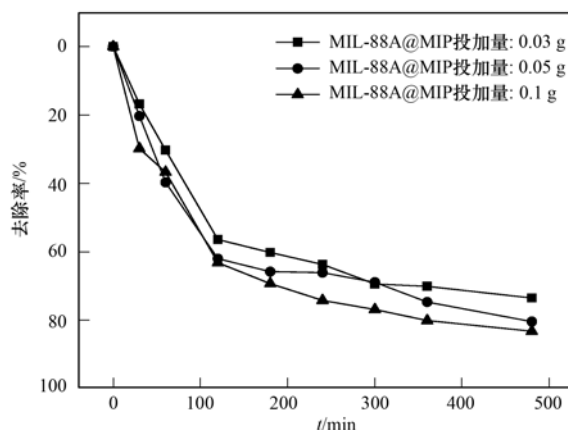
Fig. 7 Influence of PS dosages on DBP degradation

2.3.2 催化剂(MIL-88A@MIP)投加量的影响

催化剂的投加量是影响催化效果的一个重要因素, 为了探究其影响, 本实验分别在 MIL-88A@MIP 的投加量为 0.3、0.5 和 1 g·L⁻¹ 时对 DBP 的去除效果进行了对比。其结果如图 8 所示, 可以看出催化剂的投加量并没有像 PS 的投加量一样对催化效果的影响那么明显, 但也是呈现上升趋势, 反应 480 min 后, 其去除率分别为 73.5%、80.4% 和 83.2%。从 0.3 g·L⁻¹ 升至 1 g·L⁻¹, 其投加量增加了 3 倍多, 而 DBP 的去除率仅仅从 73.5% 升高到 83.2%, 这说明少量的催化剂就能得到较高的催化效果, 而并非是去除率能随着投加量呈现正比例上升。究其原因, 一方面是催化剂本身的特性所在, 另一方面可能是由于催化剂本身是由 DBP 作为模板分子制备的, 虽然对催化剂进行了多次索式提取, 但是催化剂中仍然会存在一些不可避免的少量 DBP, 在降解过程中, 随着反应的进行, 反应体系在摇床中不停地振荡, 催化剂中残留的 DBP 逐渐分散在体系中, 取样后将其溶于甲醇中可以使 DBP 的含量上升, 取样后将其溶于甲醇中会导致 DBP 的含量上升, 投加量多的自然会有更多的 DBP 溶于溶液中, 这也是导致其提升效果不明显的原因之一。综合成本和降解效果考虑, 选用 0.5 g·L⁻¹ 作为实验的催化剂投加量。

2.3.3 反应体系中 pH 的影响

pH 是影响反应速率和反应效果的决定性因素,

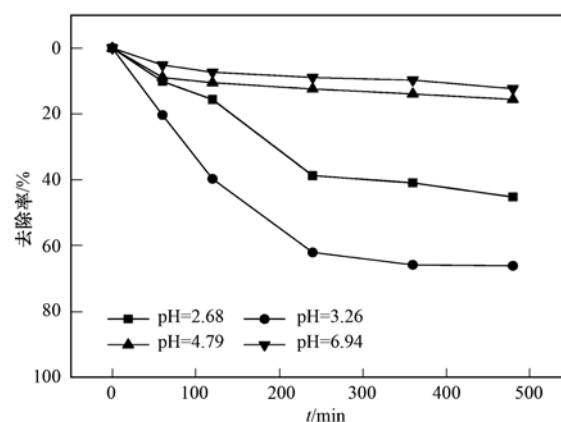


[DBP] = 0.018 mmol·L⁻¹, PS: DBP = 600:1, T = 25℃, 未调 pH

图 8 不同 MIL-88A@MIP 投加量对 DBP 去除率的影响

Fig. 8 Influence of MIL-88A@MIP dosage on DBP degradation

尤其在金属有机骨架作为催化剂的高级氧化中, Lin 等^[9]和 Wang 等^[10]的研究表明 pH 对 MIL-88A 催化活化 PS 降解 RB 和 OG 的影响非常明显。本实验开始前将催化体系 MIL-88A@MIP/PS/DBP 的 pH 分别调至 2.68、3.26、4.79、6.94 以对比 pH 影响催化效果的能力。结果如图 9 所示, pH 从 2.68 调至 3.26 时, 反应 480 min 后, DBP 的去除率有所上升, 从 68.2% 上升至 80.4%, 而当 pH 从 3.26 上升至 4.79 时, 其催化 PS 降解 DBP 的效果急速下降, 降至 25.6%。这种现象可认为是在一个相对高的 pH 条件下, PS 能够进行自我分解使得一部分的 S₂O₈²⁻ 失去效应, 而在较低的 pH 条件下, PS 能保持足够的稳定性并进一步地被催化剂催化产生 SO₄^{·-}^[20,21]。本实验结果说明该体系中存在一个最适 pH, 在这个 pH 条件下能使催化剂发挥最佳的催化能力来催化 PS 产生 SO₄^{·-} 降解 DBP。



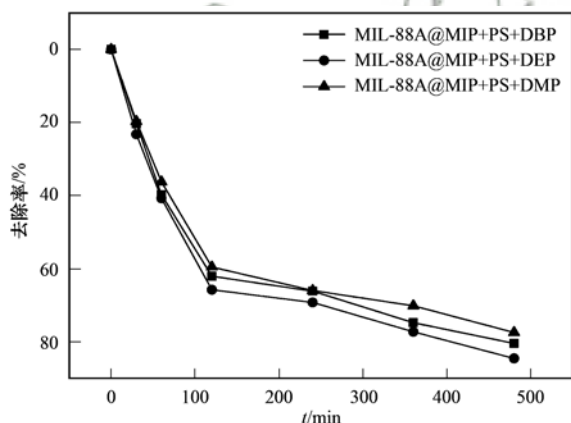
[DBP] = 0.018 mmol·L⁻¹, PS: DBP = 600:1,
催化剂用量: 0.5 g·L⁻¹, T = 25℃

图 9 体系中不同 pH 条件对 DBP 去除率的影响

Fig. 9 Influence of pH on DBP degradation

2.4 MIL-88A@MIP 催化 PS 降解 PAEs 的研究

为了证明 MIL-88A@MIP 的靶向选择性并且验证其对 PAEs 这一类物质的降解效果,而并非仅仅对于邻苯二甲酸二丁酯(DBP)这一种物质具有去除效果,本实验配制了同浓度的邻苯二甲酸二甲酯(DMP),邻苯二甲酸二乙酯(DEP)溶液,在同样的实验条件下进行去除降解.其结果如图 10 所示,可以看出该催化剂对于这 3 种污染物的去除效果依次为 DEP > DBP > DMP,虽然对于这 3 种污染物的去除率有所差异,但差异非常小,并且最低在反应 480 min 后去除率可达到 77.4%.反应时间从 0 ~ 120 min 时,可以明显看到,这 3 种污染物含量均迅速降低,去除率可达到 60% 以上,而在 120 ~ 480 min 时,反应速率逐渐缓慢,这说明在前 120 min 时,催化剂在降解目标污染物的同时将分散在溶液中的污染物富集于表面,而在之后的 360 min 里,催化剂主要是对富集在表面的污染物进行降解过程.由本实验结果可知催化剂 MIL-88A@MIP 可催化活化 PS 降解 PAEs 这一类物质,体现了该催化剂的靶向选择性.



[DBP] = 0.018 mmol·L⁻¹, PS: DBP = 600:1,
催化剂用量: 0.5 g·L⁻¹, T = 25℃, 未调 pH

图 10 MIL-88A@MIP 催化 PS 降解不同种污染物的对比

Fig. 10 Activated PS for removing different pollutants
by MIL-88A@MIP

3 结论

(1) 采用 XRD, SEM, EDS 仪器以及氮气吸附对 MIL-88A@MIP 进行表征分析,证实 MIL-88A@MIP 是基于金属有机骨架 MIL-88A 的基础上合成的一种新的材料,并且在催化剂的表面形成了新的孔穴可将污染物富集去除.

(2) MIL-88A@MIP 在反应过程中表现出吸附性能和催化性能,将 DBP 分子吸附富集于催化剂

的表面,并通过其金属活性位点催化 PS 产生 SO₄^{·-} 将其分解去除.通过前驱体 MIL-88A 与靶向材料 MIL-88A@MIP 和 MIL-88A@NIP 的催化实验可知,反应 480 min 后,DBP 的去除率分别为 39.4%, 80.4%, 17%.

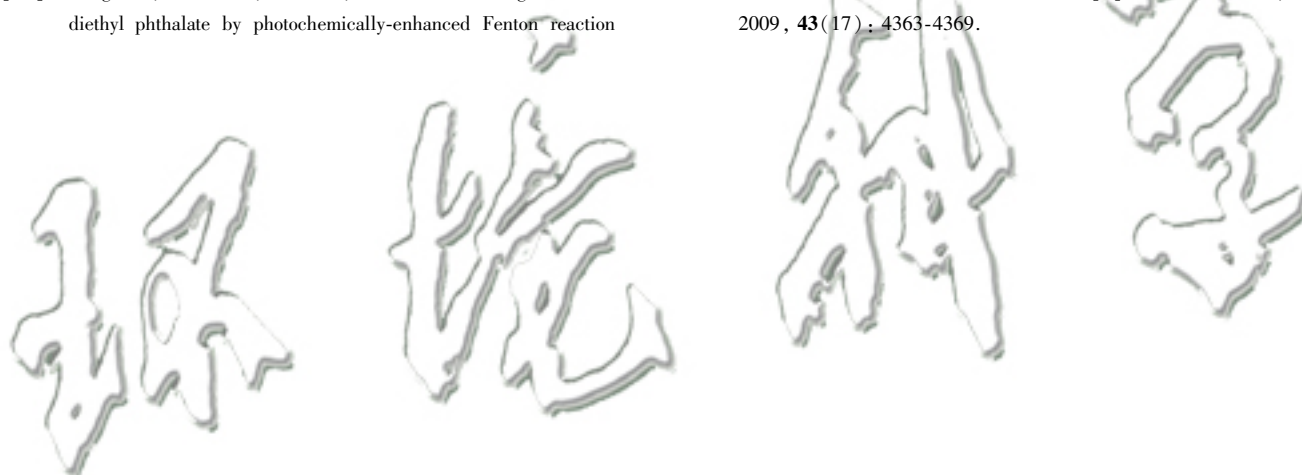
(3) 通过对反应过程中影响因素的分析可以得出该催化反应的最佳反应条件是:PS 与 DBP 的摩尔比为 600:1, MIL-88A@MIP 投加量为 0.5 g·L⁻¹ 和 pH = 3.26.

(4) 对比催化剂催化降解邻苯二甲酸酯类物质的能力,污染物的去除率 DEP > DBP > DMP,但其差异很小,可以认为 MIL-88A@MIP 能有效地催化 PS 降解 PAEs 这一类污染物,体现了催化剂的靶向选择性.

参考文献:

- [1] Yang Q J, Choi H, Al-Abed S R, *et al.* Iron-cobalt mixed oxide nanocatalysts: heterogeneous peroxymonosulfate activation, cobalt leaching, and ferromagnetic properties for environmental applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **88** (3-4): 462-469.
- [2] Lin H, Zhang H, Hou L W. Degradation of C. I. acid orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe₃O₄/PDS process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **276**: 182-191.
- [3] Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites[J]. *Chemical Reviews*, 2012, **112**(2): 933-969.
- [4] Janiak C, Vieth J K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs)[J]. *New Journal of Chemistry*, 2010, **34**(11): 2366-2388.
- [5] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**(5): 1477-1504.
- [6] Lee J, Farha O K, Roberts J, *et al.* Metal-organic framework materials as catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38** (5): 1450-1459.
- [7] Qiu L G, Li Z Q, Wu Y, *et al.* Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines[J]. *Chemical Communications*, 2008, (31): 3642-3644.
- [8] Cui Y J, Yue Y F, Qian G D, *et al.* Luminescent functional metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, **112** (2): 1126-1162.
- [9] Lin K Y A, Chang H A, Hsu C J. Iron-based metal organic framework, MIL-88A, as a heterogeneous persulfate catalyst for decolorization of rhodamine B in water[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(41): 32520-32530.
- [10] Wang J M, Wan J Q, Ma Y W, *et al.* Metal-organic frameworks MIL-88A with suitable synthesis conditions and optimal dosage for effective catalytic degradation of Orange G through persulfate activation[J]. *RSC Advances*, 2016, **6** (113): 112502-112511.

- [11] Du J J, Yuan Y P, Sun J X, *et al.* New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1-3): 945-951.
- [12] Ai L H, Zhang C H, Li L L, *et al.* Iron terephthalate metal-organic framework: revealing the effective activation of hydrogen peroxide for the degradation of organic dye under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **148-149**: 191-200.
- [13] Liu H C, Ren X H, Chen L G. Synthesis and characterization of magnetic metal-organic framework for the adsorptive removal of rhodamine b from aqueous solution[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, **34**: 278-285.
- [14] Bhattacharjee S, Choi J S, Yang S T, *et al.* Solvothermal synthesis of Fe-MOF-74 and its catalytic properties in phenol hydroxylation[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, **10**(1): 135-141.
- [15] Vu T A, Le G H, Dao C D, *et al.* Isomorphous substitution of Cr by Fe in MIL-101 framework and its application as a novel heterogeneous photo-Fenton catalyst for reactive dye degradation[J]. *RSC Advances*, 2014, **4**(78): 41185-41194.
- [16] Yang G P, Zhao X K, Sun X J, *et al.* Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **126**(1-3): 112-118.
- [17] Li H X, Wan J Q, Ma Y W, *et al.* Degradation of refractory dibutyl phthalate by peroxymonosulfate activated with novel catalysts cobalt metal-organic frameworks: mechanism, performance, and stability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **318**: 154-163.
- [18] Qian K, Fang G Z, Wang S. A novel core-shell molecularly imprinted polymer based on metal-organic frameworks as a matrix[J]. *Chemical Communications*, 2011, **47**(36): 10118-10120.
- [19] Liu H, Bruton T A, Doyle F M, *et al.* In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides and aquifer materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(17): 10330-10336.
- [20] Guo W L, Su S N, Yi C L, *et al.* Degradation of antibiotics amoxicillin by Co_3O_4 -catalyzed peroxymonosulfate system[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2013, **32**(2): 193-197.
- [21] Sun J H, Li X Y, Feng J L, *et al.* Oxone/ Co^{2+} oxidation as an advanced oxidation process: comparison with traditional fenton oxidation for treatment of landfill leachate[J]. *Water Research*, 2009, **43**(17): 4363-4369.



CONTENTS

Regional Transport Matrix Study of PM _{2.5} in Jingjinji Region, 2015	WANG Yan-li, XUE Wen-bo, LEI Yu, <i>et al.</i> (4897)
Effect of Atmospheric Haze Based on Multi-source Remote Sensing Data Considering the Size Effect of Landscape Sources and Sinks	XU Kai, YU Tian-tian, SUN Jiao-jiao, <i>et al.</i> (4905)
Space-Time Estimations and Mapping of PM _{2.5} Fine Particulates Based on Multi-source Data	XIAO Lu, LANG Yi-chao, XIA Lang, <i>et al.</i> (4913)
Exposure Level of Population and Economy in Zhejiang Province Considering the Background of PM _{2.5} in East China	YU Zhen-yan, GAO Da-wei, LI Zheng-quan, <i>et al.</i> (4924)
Aerosol Chemical Characteristics for Different Air Pollution Levels in North Suburban Nanjing	ZHANG Cheng, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (4932)
Seasonal Variation of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Heze	LIU Ze-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (4943)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust PM _{2.5} in Selected Cities in Liaoning Province	ZHANG Wei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4951)
Characteristics of the Size Distribution of Water-soluble Ions During a Heavy Pollution Episode in the Winter in Tianjin	YAO Qing, LIU Zi-rui, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4958)
Physico-chemical Characteristic Analysis of PM _{2.5} in the Highway Tunnel in the Plateau City of Kunming	WANG Cheng-hui, YAN Kun, HAN Xin-yu, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics Analysis of the Surface Ozone Concentration of China in 2015	DUAN Xiao-tong, CAO Nian-wen, WANG Xiao, <i>et al.</i> (4976)
Effects of Different Precious Metal Loads of CDPF on Characteristics of VOCs Emissions from a Diesel Bus	LOU Di-ming, ZHANG Zi-jun, LIU Ji-yue, <i>et al.</i> (4983)
Influence of ENSO Events on the Hydrogen ($\delta^2\text{H}$) and Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) Isotopic Values of Precipitation in Shanghai	DONG Xiao-fang, YANG Hua-wei, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (4991)
Deposition of Sulfur, Nitrogen and Mercury in Two Typical Forest Ecosystems in Southern China	CHENG Zheng-lin, LUO Yao, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (5004)
Spatial and Temporal Variability of CO ₂ Emissions from the Xin'anjiang Reservoir	YANG Le, LI He-peng, SUN Bin-feng, <i>et al.</i> (5012)
Evaluation of Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nutrients in Surface Sediment in the Three Gorges Reservoir Area	ZHUO Hai-hua, QIU Guang-sheng, ZHAI Wan-ying, <i>et al.</i> (5020)
Distribution of Different Mercury Species in the Waterbody at Sanmenxia Reservoir	CHENG Liu, MA Bing-juan, ZHOU Wei-li, <i>et al.</i> (5032)
Identification of Nitrate Sources and Transformation Processes in Midstream Areas; A Case in the Taizi River Basin	LI Yan-li, SUN Wei, YANG Zi-rui (5039)
Characteristics of Nitrogen Variation and Its Response to Rainfall; A Case Study in Wuxi Port at Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (5047)
Dynamics of the Water Quality in a Broad-leaf Evergreen Forest at Different Spatial Levels on Jinyun Mountain	MA Ming, SUN Tao, LI Ding-kai, <i>et al.</i> (5056)
Method of Improving the Water Quality of Polluted Rivers Based on the MIKE11 Model	XIONG Hong-bin, CHEN Xue, ZHANG Si-si (5063)
Distribution Characteristics and Risk Analysis of Antibiotic in the Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (5074)
Characteristics of Carbon and Nitrogen in the Downstream Columnar Sediment of Maozhou River, Shenzhen	LING Jun-hong, ZHANG Yi-zhang, WANG Min-hao, <i>et al.</i> (5081)
Relative Importance of Factors Influencing Iron Release in Drinking Water Distribution Systems	LIU Ying, YU Ying, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (5090)
Removal of High Concentration of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen from Low Temperature Groundwater Using Single Bio-filter	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> (5097)
Mechanism of Pre-ozonation Enhanced Coagulation on DON in the Secondary Effluent	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, WANG Da-xiang, <i>et al.</i> (5106)
Base Activation of Peroxymonosulfate for the Degradation of Ciprofloxacin in Water	GE Yong-jian, CAI Xian-wei, LIN Han, <i>et al.</i> (5116)
MIL-88A@MIP Activated Persulfate for Targeted Degradation of Dibutyl Phthalate	WANG Jiu-mei, GUAN Ze-yu, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (5124)
Methane Cycle Anaerobic Membrane Bioreactor with Desulfurization for Treating High Sulfate Organic Wastewater at Normal Temperature	XU Ting, JIN Yan-qing, LI Yong (5132)
Simultaneous Recovery of Nutrients from Wastewater by Mesoporous MgO-loaded Natural Zeolite	CHENG Xue-jun, WANG Xue-jiang, WANG Hao, <i>et al.</i> (5139)
Phosphorus Removal Capacity of Domestic Wastewater Treated by a Modified CAST Process Under Different Operating Modes	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (5146)
Realization of Shortcut Nitrification in the ABR-MBR Process Treating Domestic Wastewater	LÜ Liang, ZHAO Shi-hui, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (5154)
Substrate Inhibition and Kinetic Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (5162)
Effect of Free Ammonia on Ammonia Escape During an Ammonia Oxidation Process	SUN Hong-wei, YU Xue, YOU Yong-jun, <i>et al.</i> (5169)
Water Quality and Diversity of Denitrifier Community Structure of Typical Scenic Water Bodies in Xi'an	KANG Peng-liang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (5174)
Start-up and Characteristics of the Microbial Community Structure of ANAMMOX	WANG Yao-qi, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i> (5184)
Fast Start-up and Performance of the CANON Process Based on a SBAF System and Evolution Properties of Microorganisms	YUE Xiu, LIU Zhu-han, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (5192)
Enrichment of <i>Nitrospira</i> in Activated Sludge and Kinetic Characterization	YAO Qian, PENG Dang-cong, ZHAO Qiao-di, <i>et al.</i> (5201)
Effect of pH Value on Autotrophic Denitrification Process of Zero Valent Iron Substrate	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong (5208)
Effect of Seeding Single/Mixed Sludge on Rapid Start-up of an ANAMMOX Reactor	ZHANG Ze-wen, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (5215)
Comparison of Start-up and Stable Performance of Nitrification in Activated Sludge and Biofilm Processes in a SBR	SUN Yi-qi, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (5222)
Long-term Impacts of TiO ₂ Nanoparticles on the Stability of an Anaerobic Granular Sludge Bioreactor	LI Hui-ting, CUI Fu-yi (5229)
Composition and Distribution of Antibiotics in Soils with Different Land Use Types in a Typical Peri-urban Area of the Yangtze River Delta	ZHAO Fang-kai, CHEN Li-ding, YANG Lei, <i>et al.</i> (5237)
Distribution of Phosphorus in Soil Profiles after Continuous Application of Different Fertilizers	ZHANG Tian, XU Hao, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (5247)
Occurrence of Organophosphate Esters in Soils of the Three Gorges Reservoir	HE Ming-jing, YANG Ting, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5256)
Pollution Characteristics, Source Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils Surrounding a Municipal Solid Waste Incineration Plant in Shanghai	GUO Yan-hai, SUN Xu-chao, ZHANG Shi-bing, <i>et al.</i> (5262)
Comparison of Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media in the Urban Area of Daqing City	SONG Ning-ning, FENG Jia-shen, YU Yang, <i>et al.</i> (5272)
Magnetic Response of Heavy Metal Pollution in Playground Dust of an Industrial Area	YANG Meng, LI Hui-ming, LI Feng-ying, <i>et al.</i> (5282)
Distribution Characteristics and Health Risk for Heavy Metals in Vegetables Near the Industrial Areas in Shanghai	ZHOU Ya, BI Chun-juan, ZHOU Xiao-xiao, <i>et al.</i> (5292)
Impacts of Silicon Fertilizer as Base Manure on Cadmium Bioavailability in Soil and on Cadmium Accumulation in Rice Plants	GAO Zi-xiang, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (5299)
Uptake and Volatilization of Gaseous Elemental Mercury by Paddy Rice	SHANG Shuai, TIAN Pei, JIANG Yu, <i>et al.</i> (5308)
Long Term Variations of Ozone Concentration of in a Winter Wheat Field and Its Loss Estimate Based on Dry Matter and Yield	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, LI Shuo, <i>et al.</i> (5315)
Control Effect of Side Deep Fertilization with Slow-release Fertilizer on Ammonia Volatilization from Paddy Fields	HOU Peng-fu, XUE Li-xiang, YU Ying-liang, <i>et al.</i> (5326)
Effects of Biochar and Organic Fertilizer on Saline-alkali Soil N ₂ O Emission in the North China Plain	SHI Yu-long, LIU Xing-ren, GAO Pei-ling, <i>et al.</i> (5333)
Flux Characteristics of CO ₂ , CH ₄ , and N ₂ O and their Influencing Factors in Different Types of Ditches on the Chengdu Plain	FENG Xiang-rong, DENG Ou-ping, DENG Liang-ji, <i>et al.</i> (5344)
Review of CO ₂ and CH ₄ Emissions from Rivers	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, CHEN Huai, <i>et al.</i> (5352)