

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.1  
第40卷 第1期

目次

|                                                     |                                               |       |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------|
| 2015~2016年北京市3次空气重污染红色预警PM <sub>2.5</sub> 成因分析及效果评估 | 吕喆, 魏巍, 周颖, 程水源, 王晓琦                          | (1)   |
| 长三角地区重点源减排对PM <sub>2.5</sub> 浓度的影响                  | 于燕, 王泽华, 崔雪东, 陈锋, 徐宏辉                         | (11)  |
| 上海市实施清洁空气行动计划的健康收益分析                                | 戴海夏, 安静宇, 李莉, 黄成, 严茹莎, 朱书慧, 马英歌, 宋伟民, 阚海东     | (24)  |
| 京津冀及周边地区PM <sub>2.5</sub> 时空变化特征遥感监测分析              | 陈辉, 厉青, 李莹, 张连华, 毛慧琴, 周伟, 刘伟汉                 | (33)  |
| MODIS C006气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性                  | 王海林, 刘琼, 陈勇航, 孙冉, 李霞, 张华, 魏刚, 胡俊, 刘统强         | (44)  |
| 气象因素对香港地区臭氧污染的影响                                    | 赵伟, 高博, 刘明, 卢清, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳            | (55)  |
| 天津夏季边界层低层大气中PAN和O <sub>3</sub> 的输送特征分析              | 姚青, 马志强, 林伟立, 刘敬乐, 王晓佳, 蔡子颖, 韩素芹              | (67)  |
| 成都冬季PM <sub>2.5</sub> 化学组分污染特征及来源解析                 | 吴明, 吴丹, 夏俊荣, 赵天良, 杨清健                         | (76)  |
| 郑州市冬季PM <sub>2.5</sub> 传输路径和潜在源分析                   | 段时光, 姜楠, 杨留明, 张瑞芹                             | (86)  |
| 常州春季PM <sub>2.5</sub> 中WSOC和WSN的污染特征与来源解析           | 李清, 黄雯倩, 马帅帅, 黄红缨, 叶招莲, 陈敏东                   | (94)  |
| 天津隧道机动车VOCs污染特征与排放因子                                | 孙露娜, 刘妍, 赵静波, 孙世达, 宋从波, 张静, 李悦宁, 林应超, 王婷, 毛洪钧 | (104) |
| 机动车源大气颗粒物粒径分布及碳组分特征                                 | 梅德清, 朱宗宁, 孙天硕, 王向丽, 梅丛蔚, 肖政臻                  | (114) |
| 超低排放路线下燃煤烟气可凝颗粒物在WFGD、WESP中的转化特性                    | 杨柳, 张斌, 王康慧, 麻丁仁, 盛重义                         | (121) |
| 超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性                                     | 阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 杜勇乐, 刘鹤欣, 萧嘉繁, 杨富鑫, 张朋         | (126) |
| 北京建筑施工裸地时空变化及扬尘污染排放                                 | 张立坤, 李令军, 姜磊, 赵文慧, 鹿海峰, 王新辉, 邱昀               | (135) |
| SCR装置对焦炉煤气燃烧废气中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的协同脱除               | 任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军            | (143) |
| 古浪河流域大气降水稳定同位素的时空特征及其环境意义                           | 桂娟, 李宗省, 冯起, 卫伟, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 张百娟           | (149) |
| 夏季闽江CDOM的空间分布与降解特征                                  | 程琼, 庄婉娥, 王辉, 陈葭, 杨丽阳                          | (157) |
| 亚热带河口陆基养虾塘水体CDOM三维荧光光谱平行因子分析                        | 朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 黄佳芳, 罗敏                         | (164) |
| 基于UV-vis及EEMs解析周村水库夏秋季降雨不同相对分子质量DOM的光谱特征及来源         | 周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 刘艳芳, 张磊, 李贵霞, 岳琳, 罗晓           | (172) |
| 分层型水源水库溶解性有机物性质及其膜污染特性                              | 李凯, 王晓东, 黄廷林, 李舒, 刘双                          | (185) |
| 重庆西部山区典型湖泊水-气界面CO <sub>2</sub> 交换通量及其影响因素           | 罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦                                 | (192) |
| 基于稀疏表达的水体遥感反射率高光谱重构及其应用                             | 李渊, 李云梅, 郭宇龙, 张运林, 张毅博, 胡耀躲, 夏忠               | (200) |
| 巢湖十五里河河床地貌单元沉积物硝化速率及污染特征                            | 李如忠, 阙凤翔, 熊鸿斌, 王莉                             | (211) |
| 特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例                         | 丁瑶, 欧阳莉莉, 石清, 高平川, 赖承钺, 陈舒平, 贾滨洋, 姚刚          | (219) |
| 黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量                         | 李琦路, 程相会, 赵祯, 郭萌然, 袁梦, 华夏, 方祥光, 孙红文           | (228) |
| 重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源                              | 苗迎, 孔祥胜, 李成展                                  | (239) |
| 沈抚新城地下水中PAHs的污染特征及健康风险评价                            | 张士超, 姚宏, 向鑫鑫, 刘殷佐, 刘明丽, 鲁根涛, 于晓华              | (248) |
| 多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险                           | 付璐婧, 李一兵, 乔梦, 赵旭                              | (256) |
| 原水性质对新型含Ca <sup>2+</sup> 复合混凝剂混凝过程的影响               | 曲江东, 徐慧, 徐建坤, 段晋明, 门彬, 王东升                    | (263) |
| 水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用                                     | 李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 石晓勇, 苏荣国                        | (273) |
| MoS <sub>2</sub> /BiOI复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能           | 张亮, 赵朝成, 高先瑶, 闫青云, 王帅军, 董培, 侯亚璐               | (281) |
| 纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星                                  | 倪永炯, 程永清, 徐梦苑, 邱春根, 马晓雁, 李军, 邓靖               | (293) |
| 不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能                          | 张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋          | (300) |
| 单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能                               | 邢明超, 谢强, 陈守慧, 吴德意                             | (310) |
| 新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化                                  | 唐立朋, 魏群山, 吕强, 张弛, 刘亚男, 柳建设                    | (318) |
| 不同外加电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应                      | 胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌                  | (327) |
| 碳源对O/A-F/F模式积累内源聚合物及反硝化的影响                          | 崔有为, 金常林, 王好韩, 李晶                             | (336) |
| 进水C/P对SNEDPR系统脱氮除磷性能的影响                             | 甄建园, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 都叶奇, 袁梦飞, 杜世明             | (343) |
| 不同污泥龄(SRT)对SNEDPR系统脱氮除磷影响                           | 王晓霞, 甄建园, 赵骥, 于德爽, 都叶奇, 杜世明, 袁梦飞, 张帆          | (352) |
| 后置短程反硝化AOA-SBR工艺实现低C/N城市污水的脱氮除磷                     | 巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 毕春雪, 都叶奇         | (360) |
| 缺氧-好氧连续流亚硝化颗粒污泥反应器的启动及稳定运行                          | 李冬, 郭跃洲, 劳会妹, 曹美忠, 张杰                         | (369) |
| 低温SNAD颗粒污泥工艺启动方式                                    | 李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰                         | (376) |
| 不同取样尺度和数量下针阔混交林土壤呼吸的空间异质性                           | 严俊霞, 孙琦, 李君剑, 李洪建                             | (383) |
| 轮作方式对冬水田温室气体排放的影响                                   | 冯夕, 江长胜, 彭小乐, 李彦沛, 郝庆菊                        | (392) |
| 紫色土N <sub>2</sub> O排放及氨氧化微生物群落结构对玉米秸秆与化肥减量配施的响应     | 黄容, 高明, 王莹燕, 黎嘉成, 徐国鑫, 罗梅, 徐畅                 | (401) |
| 岩溶地区不同土地利用方式土壤固碳细菌群落结构特征                            | 张双双, 靳振江, 贾远航, 李强                             | (412) |
| 丹江口库区库滨带植被土壤细菌群落多样性及PICRUSt功能预测分析                   | 孙峰, 田伟, 张菲, 陈彦, 任学敏, 庞发虎, 李玉英, 姚伦广, 陈兆进       | (421) |
| 硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化                                  | 贾欠欠, 李伟, 王亚男, 段晋明, 刘玉灿                        | (430) |
| 铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估                         | 王洋洋, 李方方, 王笑阳, 杨志伟, 韩科, 阮心玲                   | (437) |
| 新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响                              | 杨伟光, 王美娥, 陈卫平                                 | (445) |
| 九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价                                | 林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖                   | (453) |
| 草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征                                | 许议元, 何天容                                      | (461) |
| Cd、Zn交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响                       | 郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 李厚恩, 徐铁兵, 周小勇, 叶勇, 于豹      | (470) |
| 不同浓度镉处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响                             | 王起凡, 郭伟, 常青, 潘亮, 周昕南, 杨亮, 李娥                  | (480) |
| 广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物积累特性分析                              | 王俊能, 赵学敏, 胡国成, 钟松雄, 姚玲爱, 马千里, 许振成             | (488) |
| 6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响                           | 邹亚丹, 徐擎擎, 张智, 李富云, 李锋民                        | (496) |
| 一种负载功能微生物的营养缓释填料的制备及性能评价                            | 冯克, 徐丹华, 成卓韦, 於建明, 陈建孟                        | (504) |
| 《环境科学》征订启事(113)                                     |                                               |       |
| 《环境科学》征稿简则(238)                                     |                                               |       |
| 信息(93, 262, 342)                                    |                                               |       |

# 纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星

倪永炯<sup>1</sup>, 程永清<sup>1</sup>, 徐梦苑<sup>1</sup>, 邱春根<sup>1</sup>, 马晓雁<sup>1</sup>, 李军<sup>2</sup>, 邓靖<sup>1\*</sup>

(1. 浙江工业大学建筑工程学院, 杭州 310014; 2. 浙江工业大学环境学院, 杭州 310014)

**摘要:** 采用纳米零价铜(nanoscale zero-valent copper, nZVC)活化分子氧对水中恩诺沙星(enrofloxacin, ENR)的去除进行了系统研究。通过表征可以发现, 纳米铜粉比表面积高于微米级铜粉, 无孔隙结构, 表面粗糙且容易团聚。纳米级 ZVC 活化分子氧的性能明显优于微米级 ZVC, 这主要归因于其较大的比表面积, 更容易被腐蚀。通过探究活化机制可以发现, 活化分子氧产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和表面腐蚀产生的  $\text{Cu}^+$  构成了新型类 Fenton 体系, 持续释放的羟基自由基是造成水中 ENR 高效去除的主导活性物种; 同时, 反应过程中产生的超氧自由基能够促进  $\text{Cu}^{2+}$  还原成  $\text{Cu}^+$ , 从而加速 ENR 的去除过程。反应条件对 nZVC 活化分子氧降解 ENR 有一定的影响, 较高的 nZVC 投加量、较低 ENR 浓度、较高的反应温度以及强酸性条件均有利于 ENR 的去除。

**关键词:** 纳米零价铜(nZVC); 分子氧; 降解; 羟基自由基; 恩诺沙星(ENR)

中图分类号: X131.2; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)01-0293-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201803215

## Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water

NI Yong-jiong<sup>1</sup>, CHENG Yong-qing<sup>1</sup>, XU Meng-yuan<sup>1</sup>, QIU Chun-gen<sup>1</sup>, MA Xiao-yan<sup>1</sup>, LI Jun<sup>2</sup>, DENG Jing<sup>1\*</sup>

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** Systematically studied the oxidation of enrofloxacin (ENR) in a nanoscale zero-valent copper (nZVC)-activated molecular oxygen system. The results show that nanoscale copper powder has a higher surface area than microscale copper powder, non-porous structure, and rough surface and exists in form of agglomerates. Nanoscale ZVC shows a superior activated performance toward molecular oxygen compared with microscale ZVC, which is due to its larger specific area and the fact that it corrodes easier. The  $\text{H}_2\text{O}_2$  generated from the activation of molecular oxygen and the  $\text{Cu}^+$  released from surface corrosion form a novel Fenton-like system in which hydroxyl radicals are continuously produced, resulting in high-efficiency removal of ENR from water. The superoxide radicals produced during the reaction promote the reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  to  $\text{Cu}^+$ , thus speeding up the removal of ENR. The reaction conditions have a certain effect on the ENR degradation in nZVC-activated molecular oxygen systems. A higher nZVC dosage, lower ENR concentration, higher reaction temperature, and strong acidic conditions are favorable for the ENR removal.

**Key words:** nanoscale zero-valent copper(nZVC); molecular oxygen; degradation; hydroxyl radicals; enrofloxacin(ENR)

作为典型的氟喹诺酮类抗生素(FQs), 恩诺沙星(enrofloxacin, ENR)是一种人工合成的广谱抗菌药, 其广泛用于治疗动物的呼吸系统疾病和细菌感染<sup>[1]</sup>。由于 ENR 的广泛使用及其在动物体内的不完全代谢, 大量残留的 ENR 通过动物排泄、畜牧业废水排放和垃圾渗滤等方式进入水环境<sup>[2-4]</sup>。水环境的自身规律决定了 ENR 将持续不断在水环境中进行迁移扩散, 从而增加细菌的耐药性, 对水生生态和人体健康构成潜在的危害<sup>[5]</sup>。目前在污水厂排水、地表水, 甚至地下水中均检测到了 ENR 的存在, 检出浓度从纳克级到微克级不等<sup>[6-8]</sup>。含 ENR 的废水稳定性高、毒性大、可生化性差, 很难通过传统的生物法去除, 因此, 寻求一种高效、安全、环保、节能的控制水中 ENR 的方法显得尤为重要。

分子氧是一种绿色环保、容易获取的氧化剂, 通过分子氧来降解有机污染物引起了国内外学者的广泛兴趣。然而, 分子氧结构稳定、氧化能力弱,

不足以直接氧化降解有机污染物。因此, 通过还原能力强的零价金属活化分子氧产生活性氧(ROS)降解有机污染物受到研究者的青睐。目前, 常用于活化分子氧的零价金属有零价铁(ZVI)<sup>[9]</sup>、零价铝(ZVAL)<sup>[10]</sup>和零价铜(ZVC)<sup>[11]</sup>等。Cao 等<sup>[12]</sup>考察了不同 pH 值对 nZVI/Air 体系去除四环素的影响, 结果表明, 在酸性条件下四环素的去除效果较好, 而在中性或碱性条件下, 四环素的去除效果显著下降。该体系中有机的去除主要依赖于类 Fenton 反应生成的 $\cdot\text{OH}$ , 其次与 ZVI 的吸附作用、还原作用及  $\text{Fe(IV)}$  的生成有一定的关系。虽然酸性条件下

收稿日期: 2018-03-30; 修订日期: 2018-06-24

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY18E080036); 国家自然科学基金项目(51508509); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07201-003); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题项目(PCRRF16017)

作者简介: 倪永炯(1984~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: niyongjiong1984@163.com

\* 通信作者, E-mail: zjut\_djing@163.com

的 nZVI/Air 体系能广泛去除各种污染物,但由于表面容易形成钝化层等原因,ZVI 的反应活性不高,nZVAL/Air 体系也开发出来用于有机物的降解,Liu 等<sup>[13]</sup>发现在  $\text{pH} < 3.5$  的酸性溶液中,ZVAL 能快速去除双酚 A,其原因是由于体系中  $\text{O}_2$  被 ZVAL 还原生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,然后进一步转化成  $\cdot\text{OH}$ <sup>[10]</sup>.与 ZVAL 和 ZVI 的酸性体系类似,ZVC 表面氧化释放  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  是  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成的关键因素, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  循环则是活化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\cdot\text{OH}$  的有效方法<sup>[14]</sup>.

目前,nZVC 对分子氧的活化机制和以  $\text{Cu}^+$  为催化剂的类 Fenton 氧化体系对抗生素的降解过程尚不清楚.本实验首先采用一系列手段对 nZVC 进行了表征,以确保实验的准确性.以 ENR 为目标污染物,建立了 nZVC/Air 酸性体系降解 ENR 的动力学模型,并考察了 nZVC 投加量、ENR 初始浓度、初始 pH 值和反应温度对 ENR 降解效果的影响.最后,通过自由基和活性铜物种鉴定等提出了 nZVC 活化分子氧的机制,以期研发基于活化分子氧的水处理技术提供理论基础和技术支持.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

微米铜粉和溴化亚铜购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,纳米铜粉( $\geq 99.9\%$ ,  $10 \sim 30 \text{ nm}$ )、恩诺沙星(ENR,  $\geq 98\%$ )和二氧化硅( $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH)购自上海麦克林生化科技股份有限公司,浴铜灵二磺酸二钠盐水和乙腈(色谱纯)购自上海 Sigma-Aldrich 化学品有限公司;其他试剂包括硫酸、氢氧化钠、亚硫酸钠、双氧水、草酸钛钾、叔丁醇(TBA)和磷酸等购自上海国药集团化学试剂有限公司.

### 1.2 分析方法

ENR 浓度采用 Agilent1200 型高效液相色谱仪(HPLC)测定.测定条件为:①色谱柱为 XDB-C18 柱( $4.5 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$ );②流动相为  $\text{pH} = 2.5$  的磷酸溶液:乙腈 =  $82\%:18\%$  (体积比);③流速为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,柱温  $35^\circ\text{C}$ ;④检测波长为  $278 \text{ nm}$ ,进样体积为  $10 \mu\text{L}$ .

### 1.3 纳米铜粉表征

采用 X 射线衍射仪分析纳米铜粉的材料成分,X 射线衍射仪(XRD)由荷兰 PANalytical 公司生产,型号为 X'Pert PRO.采用 X 射线荧光谱仪确定纳米铜粉的元素组成,X 射线荧光谱仪(XRF)由美国 Thermo 公司生产,型号为 ARL ADVANTX.采用高分辨透射电子显微镜(TEM)观测纳米铜粉的微观形貌,TEM 由荷兰 FEI 公司生产,型号为 Tecnai G<sup>2</sup>

F30.采用比表面积分析仪测定纳米铜粉的比表面积、孔容及孔径分布,比表面积分析仪由美国 Micromeritics 公司生产,型号为 ASAP 2010.

### 1.4 实验方法

ENR 降解实验均在恒温水浴反应装置中进行.除了研究 ENR 初始浓度这一影响因素外,其它实验均采用  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 ENR 溶液作为初始浓度进行.反应之前使用  $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫酸或者氢氧化钠将 ENR 溶液的初始 pH 值调节至 3,然后取  $100 \text{ mL}$  加入一系列  $250 \text{ mL}$  广口棕色瓶并置于恒温水浴振荡器中,水温设定为  $25^\circ\text{C}$ .在一定的时间间隔内,用移液枪从各棕色瓶内取出  $1 \text{ mL}$  样品,立即用  $100 \mu\text{L}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液( $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )淬灭反应,然后使用  $0.22 \mu\text{m}$  醋酸纤维膜过滤,滤液用于进一步分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米铜粉表征

图 1 是纳米铜粉的 XRD 衍射图谱,衍射峰出现的位置为  $43.35^\circ$ 、 $50.51^\circ$ 、 $74.17^\circ$ 、 $89.97^\circ$  和  $95.21^\circ$ ,与标准 XRD 数据库中 Cu 的衍射图谱(JCPDS-PDF:04-0836)高度一致.XRD 衍射图谱中未检测到其它峰,可认为商用纳米铜粉主要成分是  $\text{Cu}^0$ .此外,还利用 XRF 分析了纳米铜粉的表面元素组成,结果见表 1.纳米铜粉表面 Cu 元素最多,质量分数达  $99.35\%$ ,其他的元素还有 Na、Mg、Ba、Ca、Cl 和 Cs 等,质量分数分别为  $0.256\%$ 、 $0.134\%$ 、 $0.068\%$ 、 $0.613\%$ 、 $0.058\%$  和  $0.036\%$ .因此,商用纳米铜粉几乎不含杂质,能保证本实验的准确性.

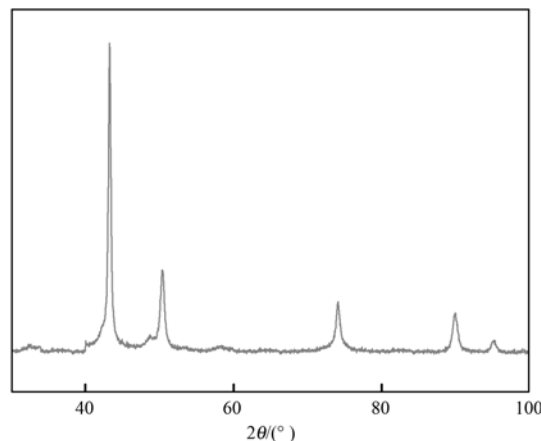


图 1 纳米零价铜的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of nZVC

采用 TEM 观测纳米铜粉的形貌,采用比表面积分析仪测定纳米铜粉的结构参数.由图 2 和表 2 可知,纳米铜粉的平均尺寸在  $10 \sim 30 \text{ nm}$ ,表面粗

糙呈条纹状，比表面积为  $9.268\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，几乎无孔隙结构。铜粉大部分都团聚在一起，不易与反应底物和活性点接触。而微米级铜粉的比表面积为  $0.692\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，远低于纳米铜粉。

表 1 纳米零价铜的表面元素组成

| Table 1 Surface element composition of nZVC |       |       |       |       |       |         |         |
|---------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|
| 元素                                          | Cu    | Na    | Mg    | Ba    | Ca    | Cl      | Cs      |
| 质量分数/%                                      | 99.35 | 0.256 | 0.134 | 0.068 | 0.613 | 0.057 9 | 0.036 1 |

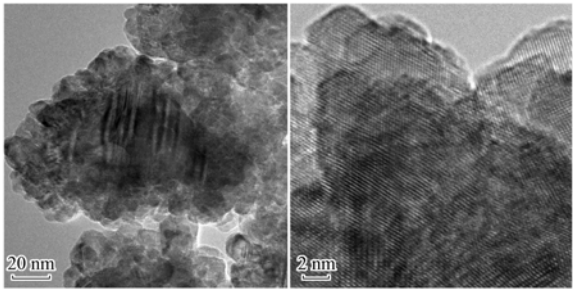


图 2 纳米铜粉的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of nZVC

表 2 纳米零价铜的结构参数

| Table 2 Structural parameters of ZVC and nZVC |                                         |                                        |         |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|---------|
| 样品                                            | 比表面积<br>$/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | 孔容<br>$/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ | 孔径/nm   |
| 纳米铜粉                                          | 9.268                                   | 0.029                                  | 14.255  |
| 微米铜粉                                          | 0.692                                   | 0.003                                  | 117.290 |

2.2 活化性能

图 3 呈现了在不同反应体系下，作为目标污染物的 ENR 随反应时间的浓度变化规律。其中， $[\text{ENR}]_0$  为 ENR 的初始浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $[\text{ENR}]$  为 ENR 在  $t$  时刻的浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $[\text{nZVC}]$  和  $[\text{ZVC}]$  为催化剂的投加量 ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )。将没有投加 nZVC 的酸性 ENR 溶液 ( $\text{pH} = 3$ ) 振荡 60 min，几乎没有 ENR 被去除，说明 ENR 结构稳定，不易被空气氧化。在 ZVC/Air 和 nZVC/Air 酸性体系中，60 min 内 ENR 的去除率分别为 16.6% 和 90.8%，其主要原因是 ZVC 和 nZVC 与  $\text{O}_2$  反应产生一系列的 ROS，如  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$  等，这些 ROS 能够氧化水中有机污染物<sup>[15]</sup>。

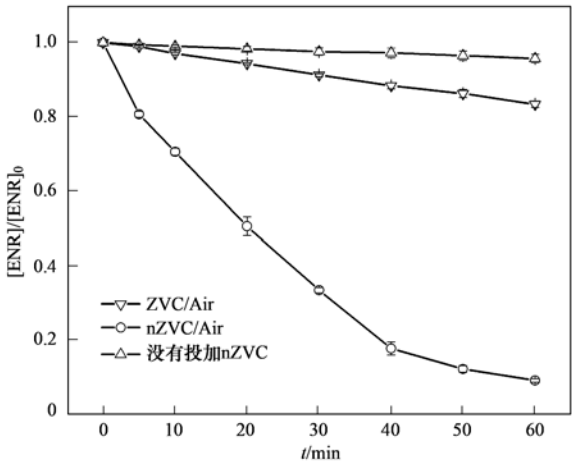
ENR 在零价铜活化分子氧体系中的降解符合拟一级反应动力学，可表示为：

$$\ln([\text{ENR}]/[\text{ENR}]_0) = -k_{\text{app}}t \quad (1)$$

式中， $k_{\text{app}}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 为拟一级动力学常数； $t$  ( $\text{min}$ ) 为反应时间。nZVC/Air 体系的  $k_{\text{app}}$  值为  $0.040\text{ min}^{-1}$ ，是 ZVC/Air 体系  $k_{\text{app}}$  值的 13.4 倍，其催化性能的大幅提高可归因于 nZVC 较大的比表面积，可以提供更多的活性位点，更容易活化分子氧，促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成及  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的释放<sup>[16]</sup>。

2.3 活化机制

为了探究 nZVC 对分子氧的活化机制，首先需



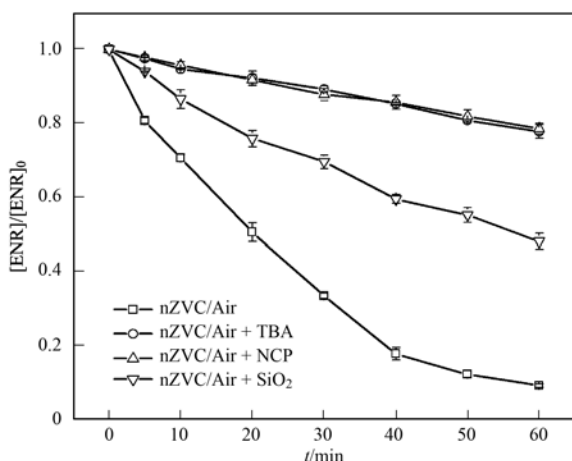
反应条件： $[\text{ENR}] = 5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $[\text{nZVC}] = [\text{ZVC}] = 0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{pH} = 3$ ， $T = 25^\circ\text{C}$

图 3 不同体系中 ENR 浓度随反应时间的变化

Fig. 3 Changes of the ENR concentrations with the reaction time in different systems

要鉴别该体系中的活性铜物种。如图 4 所示，将溶解状态的  $\text{SiO}_2$  和新亚铜试剂 (NCP) 分别用来确定 nZVC 和  $\text{Cu}^+$  在体系中的作用，其主要原因是  $\text{SiO}_2$  能吸附在 nZVC 表面，占据 nZVC 的活性位点，抑制 nZVC 的活化性能，而 NCP 能够选择性地螯合  $\text{Cu}^+$ ，抑制  $\text{Cu}^+$  的活化性能<sup>[17]</sup>。结果发现，ENR 的去除率由 90.8% 分别下降到 51.8% 和 21.4%，这说明 nZVC 和  $\text{Cu}^+$  都参与到了 nZVC/Air 体系的反应过程中，但分工有所不同， $\text{Cu}^+$  直接参与 ENR 降解，而 nZVC 可能对某些重要活性物质的生成起一定作用但并未直接参与 ENR 降解。此外，还需要进一步确定的是对降解反应起主导作用的 ROS<sup>[17]</sup>。实验通过分光光度法测定了 nZVC/Air 体系中不同反应时间产生的  $\text{Cu}^+$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度<sup>[18, 19]</sup>。如图 5 所示，反应体系中确实产生了  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，其浓度在  $0.1 \sim 0.7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  之间变化。通过向反应体系中加入  $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  叔丁醇 (TBA) 可以发现，ENR 的降解受到了显著抑制，其去除率仅为 22.2% (图 4)，这说明  $\cdot\text{OH}$  是 nZVC/Air 体系的主导 ROS。Zhang 等<sup>[20]</sup> 还发现，nZVC/Air 体系中还存在大量的超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ )，它能够间接参与反应过程。

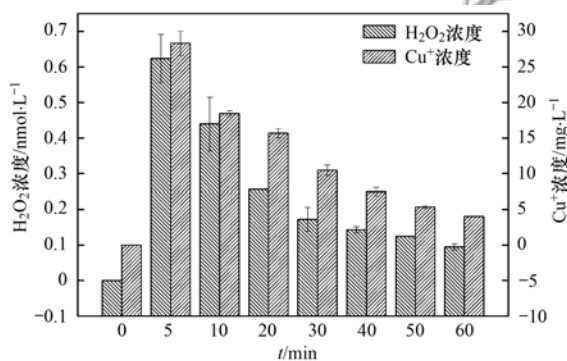
由以上结论并结合相关研究可分析出 nZVC 对分子氧的活化机制，其主要过程如图 6 所示。在有



反应条件:  $[\text{ENR}] = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{nZVC}] = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
 $[\text{TBA}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{NCP}] = [\text{SiO}_2] = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
 $\text{pH} = 3$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

图4 不同自由基或铜离子抑制剂对 ENR 降解的影响

Fig. 4 Effect of different radical or copper scavengers on the ENR degradation



反应条件:  $[\text{ENR}] = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{nZVC}] = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
 $\text{pH} = 3$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

图5 nZVC/Air 体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Cu}^+$  浓度随时间的变化

Fig. 5 Variation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Cu}^+$  with the reaction time in an nZVC/air system

氧环境中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成过程主要存在 2 种方式: ① nZVC 与  $\text{O}_2$  反应直接产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 同时释放大量的  $\text{Cu}^+$  [式(2)]; ② nZVC 失电子释放  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{O}_2$  得到 2 个电子生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  [式(3)]<sup>[21]</sup>. 2 种方式生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  与释放的  $\text{Cu}^+$  构成类 Fenton 体系, 产生大量  $\cdot\text{OH}$  氧化降解水中有机污染物 [式(4)], 在其它零价金属活化分子氧体系中 (ZVI/Air 和 ZVAL/Air 等) 也有类似的机制被报道<sup>[9, 10]</sup>.  $\text{Cu}^+$ -类 Fenton 体系的机制可这样表述<sup>[22]</sup>:  $\text{Cu}^+$  直接参与 ENR 降解, nZVC 含氧水介质中发生腐蚀反应生成  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  等重要活性物质间接参与 ENR 降解; 生成的  $\text{Cu}^{2+}$  可以继续和  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应, 生成  $\text{Cu}^+$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ , 同时  $\text{H}_2\text{O}_2$  淬灭  $\cdot\text{OH}$  也能产生  $\cdot\text{O}_2^-$  [式(5)~(6)]. Zhang 等<sup>[20]</sup> 的研究发现,  $\cdot\text{O}_2^-$  不直接参与反应,

但促进了  $\text{Cu}^{2+}$  还原成  $\text{Cu}^+$  这一过程 [式(7)]. 反应系统中  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}^+$  的循环确保了  $\cdot\text{OH}$  的持续产生.  $\cdot\text{OH}$  直接攻击 ENR 分子, 产生一系列的中间体和降解产物 [式(8)].

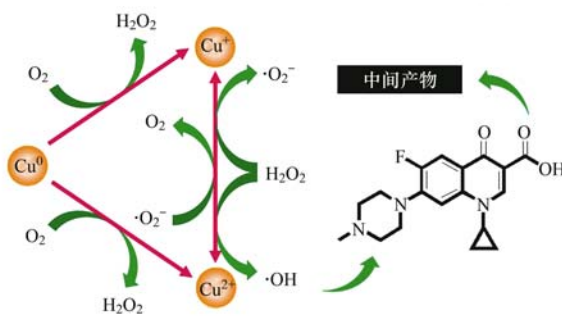
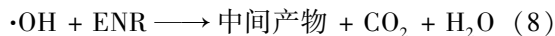
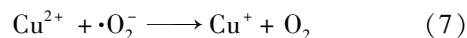
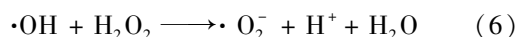
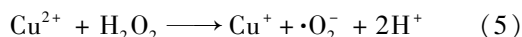
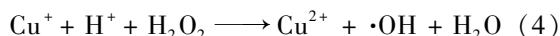
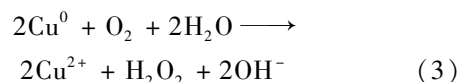
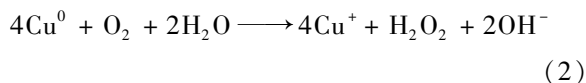


图6 nZVC/Air 体系活化反应机制

Fig. 6 Proposed activation mechanism in an nZVC/air system

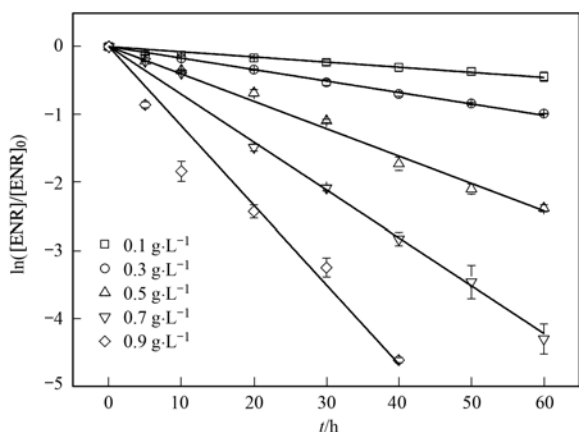
## 2.4 影响因素

### 2.4.1 nZVC 投加量

通过设定 nZVC 投加量分别为 0.1、0.3、0.5、0.7 和 0.9  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在其他基准条件相同的情况下考察 nZVC 投加量对 nZVC/Air 体系降解 ENR 的影响. 如图 7 所示, ENR 的去除率随 nZVC 投加量的增加而提高. 当 nZVC 投加量为 0.1  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 反应 60 min 后 ENR 的去除率仅为 35.7%; 但当 nZVC 投加量增加到 0.9  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 反应 40 min 后 ENR 就能够完全去除. 从动力学角度看, 随着 nZVC 投加量从 0.1 增加到 0.9  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 相应地  $k_{\text{app}}$  值也从 0.008 提高至 0.117  $\text{min}^{-1}$ . 当更多的 nZVC 加入到反应体系中, 会有更多的分子氧被活化, 产生的更多  $\text{H}_2\text{O}_2$  并释放大量的  $\text{Cu}^+$ , 因此, 生成的大量 ROS 能够显著提高 ENR 的降解速率<sup>[20]</sup>.

### 2.4.2 ENR 浓度

通过设定目标污染物 ENR 的浓度为初定浓度 ( $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的 0.2、0.4、1、2 和 4 倍, 在其他条件相同的情况下考察不同 ENR 浓度对 nZVC/Air 体系降解 ENR 的影响, 实验结果见图 8. 显然, 随着 ENR 浓度的增加, ENR 降解受到的抑制作用增强.  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 ENR 只需 40 min 就能被完全去除, 相

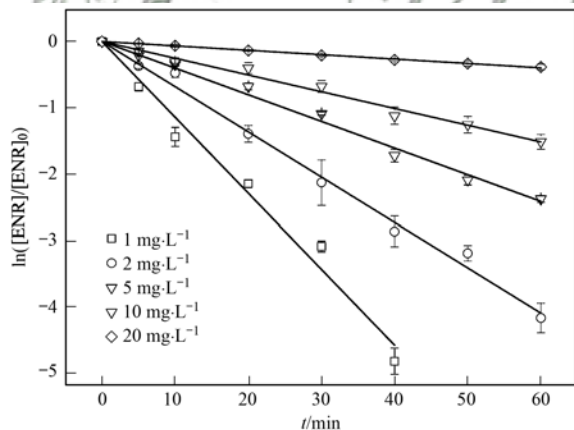


反应条件:  $[ENR] = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[nZVC] = 0.1\text{--}0.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
 $\text{pH} = 3$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

图7 nZVC投加量对ENR降解的影响

Fig. 7 Effect of the nZVC dosage on the ENR degradation

应地  $k_{\text{app}}$  值为  $0.115 \text{ min}^{-1}$ . 而当 ENR 浓度升至  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 30 min 内 ENR 的去除率仅为 31.8%, 同时  $k_{\text{app}}$  值降至  $0.007 \text{ min}^{-1}$ . 在 nZVC 投加量和反应环境相同的情况下, nZVC/Air 体系中产生的 ROS 数量是相同且有限的, 当 ENR 浓度增加到超过体系降解能力时就会限制部分 ENR 的去除, 从而使去除率和  $k_{\text{app}}$  值降低. 此外, ENR 降解产生的有机中间体会与 ENR 分子竞争有限的 ROS, 因此, 降低了高浓度 ENR 的反应速率<sup>[23]</sup>.



反应条件:  $[ENR] = 1\text{--}20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[nZVC] = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
 $\text{pH} = 3$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

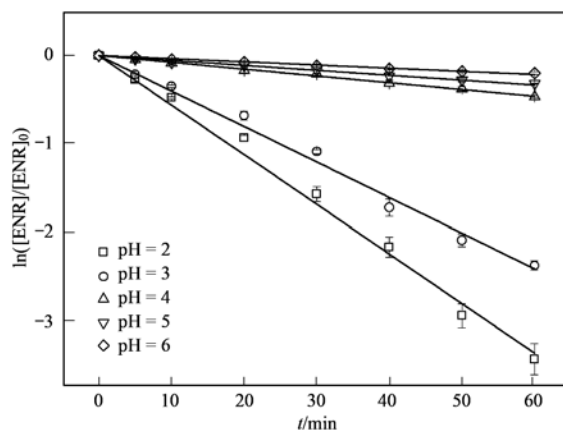
图8 ENR浓度对ENR降解的影响

Fig. 8 Effect of the ENR concentration on the ENR degradation

#### 2.4.3 初始 pH 值

调节溶液初始 pH 值分别为 2、3、4、5 和 6, 在其他条件相同情况下进行实验研究, 考察不同初始 pH 值对 nZVC/Air 体系降解 ENR 的影响 (图 9). 随着初始 pH 值的增加, ENR 去除率和  $k_{\text{app}}$  值均出现了不同程度地下降, 这种趋势与 Wen 等<sup>[11]</sup>的研究结果相似. 当初始 pH 值在 2~3 之间时, ENR 能够被迅速去除, 相应地去除率分别为 96.8% 和

90.8%. 当初始 pH 值在 4~6 之间时, ENR 的降解受到的抑制作用急剧增强, 相应地去除率仅有 37.3%、27.3% 和 18.1%. 反应溶液的酸性越强, nZVC/Air 体系的氧化能力越强, 其原因可以归因于以下 3 个方面: ① 反应过程会不断消耗  $\text{H}^+$ , 用于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的形成和氧化反应的进行<sup>[24]</sup>; ② 高浓度的  $\text{H}^+$  可以促进 nZVC 表面氧化层的腐蚀, 从而促进铜离子的释放<sup>[11]</sup>; ③ 体系中  $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  氧化还原电子对的氧化电动势随 pH 值的提升而减弱, 这意味着在酸性条件下会生成更多的  $\cdot\text{OH}$ <sup>[25]</sup>. 因此, nZVC/Air 体系在应用于有机污染物的去除时需要严格的酸性条件以保证反应的高效性.



反应条件:  $[ENR] = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[nZVC] = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
 $\text{pH} = 2\text{--}6$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

图9 初始 pH 值对 ENR 降解的影响

Fig. 9 Effect of the initial pH on the ENR degradation

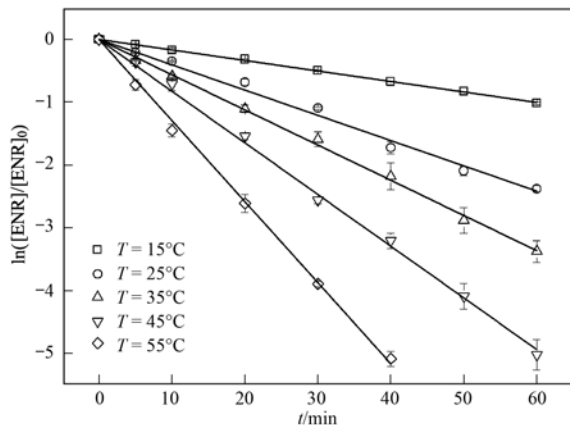
#### 2.4.4 反应温度

在其他反应条件相同的情况下, 调节 nZVC/Air 体系的反应温度分别为 15、25、35、45 和  $55^\circ\text{C}$ , 考察不同反应温度对 ENR 降解速率的影响, 结果如图 10 所示. 随着反应温度的升高, nZVC 的催化活性迅速增强. 当反应温度从  $15^\circ\text{C}$  增加到  $55^\circ\text{C}$  时, ENR 的去除率从 60 min 内的 63.9% 增加到 40 min 内几乎完全去除, 相应的  $k_{\text{app}}$  值也从  $0.017 \text{ min}^{-1}$  提高到  $0.129 \text{ min}^{-1}$ . 此外,  $\ln k_{\text{app}}$  和  $1/T$  存在着线性关系, 且这种线性关系可以用阿伦尼乌斯方程描述 (图 11)<sup>[26]</sup>:

$$\ln k_{\text{app}} = -\frac{1}{RT} E_a + \ln A \quad (8)$$

式中,  $k_{\text{app}}$  为降解速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ),  $R$  为理想气体常数 [ $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ],  $T$  为温度 ( $^\circ\text{C}$ ),  $E_a$  为活化能 ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). 从拟合方程的斜率可以计算出  $E_a = 37.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 高温条件可以为反应物分子提供大量能量, 使分子的动能增加, 溶液中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的碰撞更剧烈, 从而产生更多的  $\cdot\text{OH}$ ,

对 ENR 的去除有利<sup>[27]</sup>。综上所述,高温条件能促进反应,但综合 ENR 降解速率和成本来看,在常温下进行 ENR 去除实验是合适的。



反应条件:  $[ENR] = 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[nZVC] = 0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
 $\text{pH} = 3$ ,  $T$  为  $15 \sim 55^\circ\text{C}$

图 10 反应温度对 ENR 降解的影响

Fig. 10 Effect of the reaction temperature on the ENR degradation

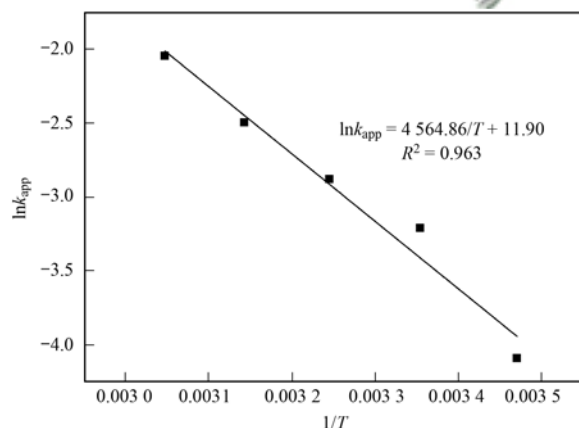


图 11  $\ln k_{\text{app}}$  和  $1/T$  的拟合曲线

Fig. 11 Fitting curve for  $\ln k_{\text{app}}$  and  $1/T$

### 3 结论

(1) 采用 XRD、XRF、TEM 和 BET 等方法对纳米铜粉进行表征。测试结果表明,纳米铜粉比表面积高于微米级铜粉,无孔隙结构,表面粗糙且容易团聚。

(2) nZVC 活化分子氧的效果优于 ZVC, 其原因是 nZVC 具有较大的比表面积,更容易被腐蚀,释放出大量的  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$ , 促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成,增加  $\cdot\text{OH}$  的产量。

(3) 较高的 nZVC 投加量、较低 ENR 浓度、较高的反应温度以及酸性条件有利于 ENR 的降解。

(4) nZVC 能与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 并释放大量的  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  构成类 Fenton 体系,生产出大量  $\cdot\text{OH}$  直接参与 ENR 降解;而体系中产生的  $\cdot\text{O}_2^-$  不直接参与反应,但促进了  $\text{Cu}^{2+}$  还原成

$\text{Cu}^+$  这一过程。

### 参考文献:

- [1] Xu Y P, Liu S Y, Guo F, *et al.* Evaluation of the oxidation of enrofloxacin by permanganate and the antimicrobial activity of the products[J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 113-121.
- [2] Huang M J, Zhou T, Wu X H, *et al.* Distinguishing homogeneous-heterogeneous degradation of norfloxacin in a photochemical Fenton-like system ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UV}/\text{oxalate}$ ) and the interfacial reaction mechanism[J]. *Water Research*, 2017, **199**: 47-56.
- [3] Jiang C L, Ji Y F, Shi Y Y, *et al.* Sulfate radical-based oxidation of fluoroquinolone antibiotics: Kinetics, mechanisms and effects of natural water matrices[J]. *Water Research*, 2016, **106**: 507-517.
- [4] 崔亚丰, 何江涛, 苏思慧, 等. 某市典型地段地表水及地下水中氟喹诺酮类抗生素分布特征[J]. *环境科学*, 2015, **36** (11): 4060-4067.
- [5] Cui Y F, He J T, Su S H, *et al.* Distribution characteristics of fluoroquinolones antibiotics in surface water and groundwater from typical areas in a city[J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (11): 4060-4067.
- [6] Riaz L, Mahmood T, Khalid A, *et al.* Fluoroquinolones (FQs) in the environment: a review on their abundance, sorption and toxicity in soil[J]. *Chemosphere*, 2018, **191**: 704-720.
- [7] Feng M B, Wang X H, Chen J, *et al.* Degradation of fluoroquinolone antibiotics by ferrate (VI): effects of water constituents and oxidized products[J]. *Water Research*, 2016, **103**: 48-57.
- [8] Guo H G, Gao N Y, Yang Y, *et al.* Kinetics and transformation pathways on oxidation of fluoroquinolones with thermally activated persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **292**: 82-91.
- [9] Amorim C L, Maia A S, Mesquita R B R, *et al.* Performance of aerobic granular sludge in a sequencing batch bioreactor exposed to ofloxacin, norfloxacin and ciprofloxacin[J]. *Water Research*, 2014, **50**: 101-113.
- [10] 张永祥, 常杉, 李飞, 等. 稳定型纳米零价铁去除地下水中 2, 4-二氯苯酚[J]. *环境科学*, 2017, **38** (6): 2385-2392.
- [11] Zhang Y X, Chang S, Li F, *et al.* Removal of 2, 4-dichlorophenol in underground water by stabilized nano zero-valent iron[J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (6): 2385-2392.
- [12] Nidheesh P V, Khatri J, Singh T S A, *et al.* Review of zero-valent aluminium based water and wastewater treatment methods [J]. *Chemosphere*, 2018, **200**: 621-631.
- [13] Wen G, Wang S J, Ma J, *et al.* Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **275**: 193-199.
- [14] Cao J Y, Xiong Z K, Lai B. Effect of initial pH on the tetracycline (TC) removal by zero-valent iron: adsorption, oxidation and reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **343**: 492-499.
- [15] Liu W P, Zhang H H, Cao B P, *et al.* Oxidative removal of bisphenol A using zero valent aluminum-acid system[J]. *Water Research*, 2011, **45** (4): 1872-1878.
- [16] Zhou P, Zhang J, Zhang Y L, *et al.* Activation of hydrogen peroxide during the corrosion of nanoscale zero valent copper in acidic solution[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, **424**: 115-120.

- [15] 杨世迎, 任腾飞, 张艺萱, 等. 水环境中 ZVI/氧化剂体系及其电子迁移作用机制[J]. 化学进展, 2017, **29**(4): 388-399.  
Yang S Y, Ren T F, Zhang Y X, *et al.* ZVI/oxidant systems applied in water environment and their electron transfer mechanisms[J]. Progress in Chemistry, 2017, **29**(4): 388-399.
- [16] Lee H S, Lee H J, Kim H E, *et al.* Oxidant production from corrosion of nano-and microparticulate zero-valent iron in the presence of oxygen: a comparative study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **265**: 201-207.
- [17] 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.
- [18] Moffett J W, Zika R G, Petasne R G. Evaluation of bathocuproine for the spectro-photometric determination of copper (I) in copper redox studies with applications in studies of natural waters[J]. Analytica Chimica Acta, 1985, **175**: 171-179.
- [19] Sellers R M. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate [J]. Analyst, 1980, **105**(1255): 950-954.
- [20] Zhang Y F, Fan J H, Yang B, *et al.* Copper-catalyzed activation of molecular oxygen for oxidative destruction of acetaminophen: the mechanism and superoxide-mediated cycling of copper species [J]. Chemosphere, 2017, **166**: 89-95.
- [21] Guan X H, Sun Y K, Qin H J, *et al.* The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014) [J]. Water Research, 2015, **75**: 224-248.
- [22] Ma X Y, Cheng Y Q, Ge Y J, *et al.* Ultrasound-enhanced nanosized zero-valent copper activation of hydrogen peroxide for the degradation of norfloxacin [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, **40**: 763-772.
- [23] Nguyen A T, Juang R S. Photocatalytic degradation of *p*-chlorophenol by hybrid  $H_2O_2$  and  $TiO_2$  in aqueous suspensions under UV irradiation [J]. Journal of Environmental Management, 2015, **147**: 271-277.
- [24] Lin K D, Cai J J, Sun J Q, *et al.* Removal of 2, 4-dichlorophenol by aluminium/ $O_2$ /acid system [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013, **88**(12): 2181-2187.
- [25] Khataee A, Gholami P, Sheydaei M, *et al.* Preparation of nanostructured pyrite with  $N_2$  glow discharge plasma and the study of its catalytic performance in the heterogeneous Fenton process [J]. New Journal of Chemistry, 2016, **40**(6): 5221-5230.
- [26] 魏建平, 王政锦, 戴俊. Fenton 试剂氧化降解瓦斯的反应动力学[J]. 中国矿业大学学报, 2013, **42**(5): 741-746.  
Wei J P, Wang Z J, Dai J. Kinetics of methane degradation with Fenton reagent [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2013, **42**(5): 741-746.
- [27] 尹鹏, 陈海, 杨慧, 等.  $Fe_3O_4/CeO_2-H_2O_2$  非均相类 Fenton 体系下降解 TCE 的研究 [J]. 环境科学学报, 2018, **38**(2): 467-474.  
Yin P, Chen H, Yang H, *et al.* Degradation of TCE by  $Fe_3O_4/CeO_2-H_2O_2$  heterogeneous Fenton-like system [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(2): 467-474.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Cause and Effect Evaluation of PM <sub>2.5</sub> During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016 .....                                                                                                                              | LÜ Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, <i>et al.</i> ( 1 )                           |
| Effects of Emission Reductions of Key Sources on the PM <sub>2.5</sub> Concentrations in the Yangtze River Delta .....                                                                                                                   | YU Yan, WANG Ze-hua, CUI Xue-dong, <i>et al.</i> ( 11 )                   |
| Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai .....                                                                                                                                                    | DAI Hai-xia, AN Jing-yu, LI Li, <i>et al.</i> ( 24 )                      |
| Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the PM <sub>2.5</sub> Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing .....                                        | CHEN Hui, LI Qing, LI Ying, <i>et al.</i> ( 33 )                          |
| Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region .....                                                                                                                   | WANG Hai-lin, LIU Qiong, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> ( 44 )             |
| Impact of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong .....                                                                                                                                                               | ZHAO Wei, GAO Bo, LIU Ming, <i>et al.</i> ( 55 )                          |
| Transport Characteristics of PAN and O <sub>3</sub> in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer .....                                                                                                             | YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i> ( 67 )                  |
| Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM <sub>2.5</sub> Chemical Components in Chengdu in Winter .....                                                                                                                    | WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, <i>et al.</i> ( 76 )                       |
| Transport Pathways and Potential Sources of PM <sub>2.5</sub> During the Winter in Zhengzhou .....                                                                                                                                       | DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, <i>et al.</i> ( 86 )            |
| Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in PM <sub>2.5</sub> During Spring in Changzhou .....                                                                                                               | LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i> ( 94 )             |
| Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel .....                                                                                                                                | SUN Lu-na, LIU Yan, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> ( 104 )                   |
| Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles .....                                                                                                                       | MEI De-qing, ZHU Zong-ning, SUN Tian-shuo, <i>et al.</i> ( 114 )          |
| Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP .....                                                                                                                                      | YANG Liu, ZHANG Bin, WANG Kang-hui, <i>et al.</i> ( 121 )                 |
| Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant .....                                                                                                                                                   | RUAN Ren-hui, TAN Hou-zhang, DUAN Yu-feng, <i>et al.</i> ( 126 )          |
| Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing .....                                                                                                                          | ZHANG Li-kun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i> ( 135 )               |
| Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning Using Selective Catalytic Reduction Equipment ..... | REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, <i>et al.</i> ( 143 )                   |
| Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin .....                                                                                                        | GUI Juan, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i> ( 149 )                    |
| Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer .....                                                                                                                                                       | CHENG Qiong, ZHUANG Wan-e, WANG Hui, <i>et al.</i> ( 157 )                |
| Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary .....                                                                      | ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, <i>et al.</i> ( 164 )                    |
| Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on UV-Vis and EEMs .....                                  | ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> ( 172 )         |
| Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir .....                                                                                                                           | LI Kai, WANG Xiao-dong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> ( 185 )             |
| Water-Air Interface CO <sub>2</sub> Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing Factors .....                                                                                    | LUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue ( 192 )                               |
| Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application .....                                                                                                                | LI Yuan, LI Yun-mei, GUO Yu-long, <i>et al.</i> ( 200 )                   |
| Nitrification Rates and Pollution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiuli Stream, Chaohu Lake Basin .....                                                                                          | LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, <i>et al.</i> ( 211 )        |
| Distribution and Bioavailability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu .....                                                                                                                        | DING Yao, OUYANG Li-li, SHI Qing, <i>et al.</i> ( 219 )                   |
| Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section) .....                                                                                      | LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, <i>et al.</i> ( 228 )               |
| Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City .....                                                                                                           | MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan ( 239 )                        |
| Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin .....                                                                                   | ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, <i>et al.</i> ( 248 )            |
| Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing .....                                                                                               | FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, <i>et al.</i> ( 256 )                  |
| Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics .....                                                                                       | QU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, <i>et al.</i> ( 263 )                 |
| Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water .....                                                                                                                                                                             | LI Cong-he, CHE Xiao-wei, BAI Ying, <i>et al.</i> ( 273 )                 |
| Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS <sub>2</sub> /BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities .....                                                                              | ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, <i>et al.</i> ( 281 )         |
| Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water .....                                                                                                                               | NI Yong-jiong, CHENG Yong-qing, XU Meng-yuan, <i>et al.</i> ( 293 )       |
| Adsorption of Cr(VI) in Water by Malfanite Modified with Different LDHs Coatings .....                                                                                                                                                   | ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, <i>et al.</i> ( 300 )       |
| Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water .....                                                                                                    | XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, <i>et al.</i> ( 310 )           |
| Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese .....                                                                                                                                      | TANG Li-peng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> ( 318 )               |
| Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage .....                                                                                                                      | HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> ( 327 )           |
| Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitrification in the O/A-F/F Mode .....                                                                                                                        | CUI You-wei, JIN Chang-lin, WANG Hao-han, <i>et al.</i> ( 336 )           |
| Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System .....                                                                                                                                      | ZHEN Jian-yuan, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> ( 343 )        |
| Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System .....                                                                                                              | WANG Xiao-xia, ZHEN Jian-yuan, ZHAO Ji, <i>et al.</i> ( 352 )             |
| Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Urban Sewage Based on a Post-Partial Denitrification AOA-SBR Process .....                                                                                                           | GONG Xiu-zhen, YU De-shuang, YUAN Meng-fei, <i>et al.</i> ( 360 )         |
| Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules .....                                                                                                                                | LI Dong, GUO Yue-zhou, LAO Hui-mei, <i>et al.</i> ( 369 )                 |
| Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature .....                                                                                                                                                         | LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> ( 376 )                 |
| Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest .....                                                                                                               | YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, <i>et al.</i> ( 383 )                   |
| Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields .....                                                                                                                                                         | FENG Xi, JIANG Chang-sheng, PENG Xiao-le, <i>et al.</i> ( 392 )           |
| Response of the Soil N <sub>2</sub> O Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil .....                                                                     | HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, <i>et al.</i> ( 401 )                |
| Community Structure of CO <sub>2</sub> -fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas .....                                                                                                                          | ZHANG Shuang-shuang, JIN Zhen-jiang, JIA Yuan-hang, <i>et al.</i> ( 412 ) |
| Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Danjiangkou Reservoir, China .....                                                                                  | SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, <i>et al.</i> ( 421 )                      |
| Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria .....                                                                                                                                             | JIA Qian-qian, LI Wei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i> ( 430 )                 |
| Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter .....                                                                                                      | WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, <i>et al.</i> ( 437 )       |
| Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang .....                                                                                                                       | YANG Wei-guang, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping ( 445 )                         |
| Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin .....                                                                                                                             | LIN Cheng-qi, HUANG Hua-bin, HU Gong-ren, <i>et al.</i> ( 453 )           |
| Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake .....                                                                                                                                         | XU Yi-yuan, HE Tian-rong ( 461 )                                          |
| Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in <i>Sedum aizoon</i> .....                                                                                                                     | GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i> ( 470 )               |
| Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress .....                                                                                                          | WANG Qi-fan, GUO Wei, CHANG Qing, <i>et al.</i> ( 480 )                   |
| Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region .....                                                                                              | WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, <i>et al.</i> ( 488 )          |
| Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity .....                                                                                                 | ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, <i>et al.</i> ( 496 )                 |
| Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation .....                                                                                                         | FENG Ke, XU Dan-hua, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i> ( 504 )                |