

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.5
第40卷 第5期

目次

2016年10~11月期间北京市大气颗粒物污染特征与传输规律	张晗宇,程水源,姚森,王晓琦,张俊峰(1999)
餐饮排放有机颗粒物的质量浓度、化学组成及排放因子特征	王红丽,景盛翱,乔利平(2010)
泰山顶(1534 m)夏季气溶胶粒径分布特征	沈利娟,王红磊,银燕,陈魁,陈景华,施双双(2019)
郑州-新乡冬季PM _{2.5} 中元素浓度特征及其源分析	闫广轩,张朴真,黄海燕,高雅,张靖雯,宋鑫,张佳羽,李怀刚,曹治国,姜继韶,樊静,王跃思,金彩霞(2027)
我国PM _{2.5} 浓度分阶段改善目标情景分析	贺晋瑜,燕丽,王彦超,雷宇,汪旭颖(2036)
安阳市典型工业源PM _{2.5} 排放特征及减排潜力估算	杜小申,燕丽,贺晋瑜,汪旭颖,王克,张瑞芹(2043)
郑州市典型工业炉窑细颗粒物排放特征及清单	赵庆炎,韩士杰,张铁舜,杨留明,张瑞芹,燕启社(2052)
2015年南京市城区挥发性有机物组成特征及大气反应活性	乔月珍,陈凤,赵秋月,刘倩(2062)
兰州市化石燃料燃烧源排放VOCs的臭氧及二次有机气溶胶生成潜势	刘镇,朱玉凡,郭文凯,刘晓,陈强(2069)
12种常见落叶果树BVOCs排放清单和排放特征	李双江,袁相洋,李琦,冯兆忠(2078)
我国典型陆地生态系统水化学离子特征及空间分布	黄丽,张心昱,袁国富,朱治林,唐新斋,孙晓敏(2086)
我国典型区域地表水环境中抗生素污染现状及其生态风险评价	刘昔,王智,王学雷,李珍,杨超,厉恩华,位慧敏(2094)
我国七大流域水体多环芳烃的分布特征及风险评价	范博,王晓南,黄云,李霖,高祥云,李雯雯,刘征涛(2101)
大连海域入海污染源中PFASs的赋存、输入通量和季节特征	陈虹,韩建波,张灿,程嘉熠(2115)
干旱内陆河流域降水稳定同位素的时空特征及环境意义	袁瑞丰,李宗省,蔡玉琴,邹海明(2122)
柳林泉域岩溶地下水区域演化规律及控制因素	黄奇波,覃小群,刘朋雨,程瑞瑞,李腾芳(2132)
崇左响水地区岩溶地下水主要离子特征及控制因素	周巾枚,蒋忠诚,徐光黎,覃小群,黄奇波,张连凯(2143)
三峡水库水体溶解磷与颗粒磷的输移转化特征分析	秦延文,韩超南,郑丙辉,马迎群,杨晨晨,刘志超,张雷,赵艳民(2152)
三峡水库蓄水至175 m后干流沉积物磷蓄积特征及释放潜力	黎睿,潘婵娟,汤显强,肖尚斌,李青云,杨文俊(2160)
不同水期洞庭湖水体中磷分布特征及影响因素	李莹杰,王丽婧,李虹,欧阳美凤(2170)
巢湖十五里河沉积物磷平衡浓度对外源磷的响应及释放风险	李如忠,鲍琴,戴源(2178)
闽江上游溪流沉积物有机磷空间分布及其环境意义分析	徐健,袁旭音,叶宏萌,张晓辉,周慧华,韩年(2186)
生态工程综合治理系统对农业小流域氮磷污染的治理效应	蒋倩文,刘锋,彭英湘,王华,姚燃,李红芳,罗沛,刘新亮,吴金水(2194)
太湖流域河流沉积物重金属分布及污染评估	张杰,郭西亚,曾野,邓建才(2202)
三峡水库支流汝溪河口水体汞的时空变化特征	马尉斌,陈秋禹,尹德良,孙涛,王永敏,王定勇(2211)
多功能型城市人工湿地水体汞分布特征及其量变分析	刘伟豪,王永敏,樊宇飞,吕东威,王定勇(2219)
不同类型城市人工湿地水体汞的分布特征	樊宇飞,刘伟豪,孙涛,苑萌,吕东威,李先源,王永敏,王定勇(2226)
微塑料对河口沉积物抗生素抗性基因的影响	黄福义,杨凯,张子兴,苏建强,朱永官,张娟(2234)
上海市郊道路地表径流多环芳烃污染特征对比及源解析	吴杰,熊丽君,吴健,沙晨燕,唐浩,林匡飞,李大雁,沈城(2240)
异龙湖不同湖区浮游植物群落特征及其与环境因子的关系	王振方,张玮,杨丽,徐玉萍,赵凤斌,王丽卿(2249)
水库热分层期藻类水华与温跃层厌氧成因分析	刘雪晴,黄廷林,李楠,杨尚业,李扬,徐进,王涵玥(2258)
绿狐尾藻对铜绿微囊藻和羊角月牙藻的抑藻效应	毕业亮,吴诗敏,周思宁,吴尚华,宿辉,白志辉,徐圣君(2265)
紫外/亚硫酸钠还原降解三氯乙酰胺的效能	伏芝萱,郭迎庆,楚文海(2271)
UV降解水溶液中拉法辛的影响因素及机制	吕娟,许志伟,王言(2278)
铝代水铁矿协同吸附砷的机制	黄博,郭朝晖,肖细元,彭驰,朱惠文,史磊,阳安迪(2287)
新型材料磁性氧化铁的除氟效能	方文侃,李小娣,方菁,吴德意(2295)
羧基改性阴极对微生物电合成系统产乙酸性能的影响机制	祁家欣,曾翠平,骆海萍,刘广立,张仁铎,卢耀斌(2302)
基于分区供氧与溶解氧调控的低C/N比污水短程硝化反硝化	吴春雷,荣懿,刘晓鹏,史会欣,章武首,金鹏康,马文伟(2310)
不同COD浓度下低基质厌氧氨氧化的启动特征	马艳红,赵智超,安芳娇,黄利,师晓娟,慕浩,陈永志(2317)
15℃SBBR短程硝化快速启动和稳定运行性能	孙艺齐,卞伟,李军,赵青,王文啸,梁东博,吴耀东(2326)
长期低聚磷条件对AO-SBR系统Accumulibacter代谢特性的影响	王少坡,李柱,赵乐丹,于静洁,赵明,郑胜达,孙力平(2333)
厌氧氨氧化颗粒污泥EPS及其对污泥表面特性的影响	杨明明,刘子涵,周杨,祁菁,赵凡,郭劲松,方芳(2341)
HN-AD菌生物强化接触氧化工艺处理猪场沼液	刘向阳,张千,吴恒,李宸,唐健泓,封丽,肖芃颖,赵天涛(2349)
温度对自养型同步脱氮工艺处理猪场废水厌氧消化液性能及微生物群落的影响	黄方玉,邓良伟,杨红男,杨含,肖友乾,王兰(2357)
城市污水处理系统真核微生物群落特性与地域性差异	秦文韬,张冰,孙晨翔,陈湛,文湘华(2368)
三江平原湿地开垦对土壤微生物群落结构的影响	王娜,高婕,魏静,刘颖,庄绪亮,庄国强(2375)
亚高山湖群中真菌群落的分布格局和多样性维持机制	刘晋仙,李鑫,罗正明,王雪,暴家兵,柴宝峰(2382)
生物质炭对双季稻田土壤反硝化功能微生物的影响	刘杰云,邱虎森,王聪,沈健林,吴金水(2394)
地膜覆盖和施肥对菜地CH ₄ 排放的影响	倪雪,江长胜,陈世杰,李晓茜,石孝均,郝庆菊(2404)
亏缺灌溉对冬小麦农田温室气体排放的影响	王晓云,蔡焕杰,李亮,徐家屯,陈慧(2413)
不同施肥模式对热区晚稻田CH ₄ 和N ₂ O排放的影响	田伟,伍延正,汤水荣,胡玉麟,赖倩倩,文冬妮,孟磊,吴川德(2426)
周期性变温对紫色土有机碳矿化的影响	曾蔓蔓,慈恩,樊晶晶,李江文,翁昊璐,李松(2435)
广西高镉异常区水田土壤Cd含量特征及生态风险评价	宋波,王佛鹏,周浪,吴勇,庞瑞,陈同斌(2443)
超富集植物藿香薹(Ageratum conyzoides L.)对镉污染农田的修复潜力	张云霞,宋波,宾娟,周子阳,陈记玲,陈同斌(2453)
种植油菜麦评价多环芳烃污染土壤的农用风险	焦海华,郭佳佳,张婧旻,张晓霞,茹文明,白志辉(2460)
土壤重金属累积对土地利用与景观格局的响应	舒心,李艳,李锋,冯靖仪,沈嘉瑜,史舟(2471)
某区生活垃圾焚烧发电厂周边及厂区内土壤中重金属元素的污染特征及评价	吕占禄,张金良,陆少游,邹天森,刘凯,张晗,谷亚亚(2483)
《环境科学》征订启事(2018)	《环境科学》征稿简则(2042)
信息(2114, 2348, 2393)	

UV 降解水溶液中文拉法辛的影响因素及机制

吕娟, 许志伟, 王言

(上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 采用 UV 工艺处理水体中的抗抑郁药物文拉法辛, 分别考察了初始浓度、pH 值、水质等因素对文拉法辛降解的影响。结果表明, 文拉法辛的降解过程符合伪一级动力学模型, 其降解速率常数随着药物浓度的降低而增加。pH 为 10 时, 文拉法辛降解速率最快。其降解过程包括直接光解、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 参与的自敏化反应, 其中直接光解贡献较大。水体中常见无机阴离子 Br^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 NO_2^- 均抑制文拉法辛降解, 其中 NO_2^- 的抑制作用最强。天然有机物腐殖酸和富里酸也会影响文拉法辛的降解。相比超纯水, 文拉法辛在二级出水中的降解速率明显降低。经超高效液相色谱质谱联用仪 (UPLC-MS/MS) 对文拉法辛降解产物的全扫描分析, 推测出 5 种主要的转化途径: ①芳香环的顺序羟基化; ②去甲基化; ③去胺基化; ④环己烷的断链; ⑤小分子有机酸的转化。此外, 文拉法辛中 87% 的 N 元素转化成无机离子 (NH_4^+ 和 NO_3^-)。

关键词: 文拉法辛; 抗抑郁药; UV; 降解机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)05-2278-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201810153

Influencing Factors and Transformation Mechanism of Venlafaxine Degradation by UV

LÜ Juan, XU Zhi-wei, WANG Yan

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: As a member of antidepressants, venlafaxine degradation by UV was investigated in this study. The influence of initial concentration of venlafaxine, pH value, and water quality on venlafaxine removal were studied. The results showed that venlafaxine degradation fitted the pseudo-first-order kinetics model. The reaction rate increased with the decrease of venlafaxine concentration. It was found that the highest removal rate of venlafaxine occurred at pH 10. The degradation of venlafaxine involves direct photolysis and self-sensitized photolysis caused by hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) and singlet oxygen ($^1\text{O}_2$). Moreover, the direct photolysis played a dominant role in the venlafaxine removal. Water matrix also affected venlafaxine degradation. The results indicated that the degradation rate of venlafaxine in the secondary effluent was lower than that in the ultrapure water. Inorganic anions (Br^- , Cl^- , NO_3^- , and NO_2^-) impacted venlafaxine removal, and the inhibition of NO_2^- was stronger than others'. Both humic acid and fulvic acid also inhibited venlafaxine decomposition. UPLC-MS/MS was used to perform full scan to identify intermediates of venlafaxine degradation. Five degradation pathways were proposed: ①demethylation; ②deamination; ③sequential hydroxylation of aromatic rings; ④ring opening of cyclohexane; ⑤low-molecular-weight acid transformation. In addition, 87% of the N element in the molecules were transformed into inorganic ions (ammonium ions and nitrate ions).

Key words: venlafaxine; antidepressants; UV; transformation mechanism

文拉法辛, 即(±)-1-[2-(二甲氨基)-1-(4-甲氧基苯基)乙基]环己醇盐酸盐, 是一种口服抗抑郁药, 属于选择性 5-羟色胺和去甲肾上腺素再摄取抑制剂 (SNRIs) 类药物, 该药品具有独特的化学结构 (表 1) 和神经药理作用^[1, 2]。由于其处方量较大, 且经人体摄入后, 大部分未经人体吸收而排出体外^[3], 进而随着污水进入水环境。目前, 文拉法辛已经在污水处理厂、河流、海洋等水体中频繁检出, 检出浓度高达 $(2\,010 \pm 50) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 明显高于水体中已检测出的其他药物浓度^[4~9]。文拉法辛因缺乏水解条件 (pH 为 5~9) 的官能团, 在天然水体中难以发生水解, 且易于在生物体内积蓄^[10]。研究表明水体中的文拉法辛会干扰鲈鱼体内血清浓度^[11], 可导致软体动物和甲壳类动物足部分离^[12], 这种潜在性的亚致死效应会对水生生物造成危害。然而有研究表明常见的污水处理技术 (如活性污泥

法^[13] 和生物膜法^[14]) 难以有效去除水体中的文拉法辛, 其将随污水厂出水一同再次进入水环境。因此, 有必要研究如何稳定有效地去除水体中的文拉法辛。

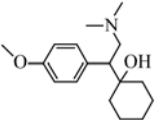
UV 光化学降解是去除水体中痕量污染物常见的有效处理手段^[15~17], 且不会产生具有潜在危害的副产物^[18], 成本较低, 利用 UV 工艺降解水体中有机物的研究已逐渐深入^[19]。本文采用 UV 降解水溶液中的文拉法辛, 考察了其降解动力学及影响因素, 并对其降解机制进行阐述, 以期能为处理实际水体中的文拉法辛提供理论基础。

收稿日期: 2018-10-21; 修订日期: 2018-11-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51608322)

作者简介: 吕娟 (1983~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为药物及个人护理用品的降解, E-mail: lujian@usst.edu.cn

表 1 文拉法辛的分子结构式及相关的物理化学性质
Table 1 Molecular structure characteristics of venlafaxine

化合物名称 (分子式)	分子结构式	摩尔质量 /g·mol ⁻¹	水溶性 /mg·L ⁻¹	lgK _{ow}	pK _a	亨利系数(H) /Pa·m ³ ·mol ⁻¹
文拉法辛 (C ₁₇ H ₂₇ NO ₂)		277.40	267	3.2	10.01	2.03 × 10 ⁻⁵

1 材料与方法

1.1 试验仪器与试剂

UV 反应器 Sterilight Silver(S287RL 购自 Trojan Technologies company), 反应器尺寸为 38.1 cm × 6.4 cm, 其有效容积为 1200 mL, UV 灯的波长为 254 nm, 紫外线强度 30 mW·cm⁻².

高效液相色谱仪(HPLC)(Waters 2498, USA; UV/Visible, waters 2489); 超高效液相色谱质谱联用仪(UPLC-MS/MS)(Thermo Fisher TQU 03997, USA); MultiNC 3100TOC 仪; 紫外可见分光光度计(岛津 UV 2600)等.

文拉法辛(色谱纯)购自阿拉丁, 乙腈(色谱纯, Fisher), 甲醇(色谱纯)购自国药, 无水磷酸氢二钠、磷酸、腐殖酸(humic acid, HA)、富里酸(fulvic acid, FA)、磷酸二氢钠以及硫代硫酸钠等均为分析纯, 购自国药. 试验用水均为超纯水, 二级出水取自上海某污水处理厂, 地表水取自上海理工大学水塘, 水质指标如表 2 所示.

表 2 超纯水、地表水和二级出水的水质
Table 2 Characteristics of ultra-pure water, surface water, and secondary effluent

水质	地表水	二级出水	超纯水
pH	9.09	6.76	6.91
浊度/NTU	1.12	1.35	0
TOC/mg·L ⁻¹	5.62	9.85	0.03
TN/mg·L ⁻¹	11.02	19.77	0
碱度(HCO ₃ ⁻)/mg·L ⁻¹	10.01	1.22	0
氨氮/mg·L ⁻¹	0.35	6.19	0

1.2 试验方法

将文拉法辛用超纯水配置成一定浓度溶液, 并用缓冲盐溶液调节 pH(pH 为 6~8 时, 采用 0.2 mol·L⁻¹ NaH₂PO₄ 和 0.2 mol·L⁻¹ Na₂HPO₄ 进行调节; pH 为 9 时, 采用硼砂盐缓冲液调节; pH 为 10 时, 采用 0.2 mol·L⁻¹ 的硼酸-氯化钾和 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 调节), 将配置好的溶液从 UV 反应器进水口注入, 光解过程为 120 min, 按时间间隔从取样口取样, 并用适量的硫代硫酸钠终止反应, 然后过膜(0.45 μm 滤膜), 以待分析.

1.3 分析方法

采用 HPLC 检测文拉法辛浓度, 色谱柱为 Kromasil C18(4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 流动相为乙腈:0.05 mol·L⁻¹ 无水磷酸氢二钠溶液(用磷酸调节 pH 至 3.0, 36:64, 体积比), 流速为 1 mL·min⁻¹, 柱温 35℃, 进样量 20 μL, 检测波长 226 nm.

采用 UPLC-MS/MS 对文拉法辛降解进行全扫描定性分析. 色谱条件如下:流动相为 0.1% 的甲酸水:0.1% 的甲酸甲醇(30:70, 体积比), 流速为 0.2 mL·min⁻¹, 柱温 30℃, 质谱条件为:电喷雾电离源电压为 4.5 kV, 加热毛细管温度为 320℃; 鞘气压力为 241.5 psi, 辅助气(氮气)压力为 34.5 kPa, 碰撞气(氩气)压力为 0.16 kPa, 正离子检测方式, 扫描方式为全扫描(full scan), 质谱定性扫描范围 m/z 50~400 u.

2 结果与讨论

2.1 初始浓度对 UV 降解文拉法辛的影响

UV 对不同浓度文拉法辛(2~64 μmol·L⁻¹)的降解如图 1 所示, 降解动力学结果列于表 3 中. 在研究不同初始浓度(c₀)文拉法辛的降解影响时, 同时进行了暗反应对照, 结果表明, 文拉法辛浓度没有发生明显变化, 因此在本试验过程中可以忽略文拉法辛的水解作用. 由图 1 可知, 经过 120 min 的 UV 照射后, 不同浓度的文拉法辛均被完全去除, 说明 UV 体系对文拉法辛的降解起到了重要的作用. 从表 3 可看出, 当 c₀ 在 2~64 μmol·L⁻¹ 范围内, 文拉法辛的降解速率常数随着 c₀ 增加而减小. 文拉法辛浓度为 2、8、32 和 64 μmol·L⁻¹ 时, 文拉法辛的速率常数由 0.084 6 min⁻¹ 分别下降到 0.058 3、0.053 1 和 0.026 9 min⁻¹. 对比相关 UV 光化学降解的研究^[20~22], 本试验过程中紫外线强度与文献中接近, 因此在紫外发射光源稳定的条件下, 随初始浓度的增大, 单位文拉法辛分子获得的光量子减少, 从而导致降解速率的降低.

2.2 pH 对 UV 降解文拉法辛的影响

为研究 pH 对文拉法辛降解效果的影响, 选取文拉法辛浓度为 32 μmol·L⁻¹, pH 为 6~10 的范围

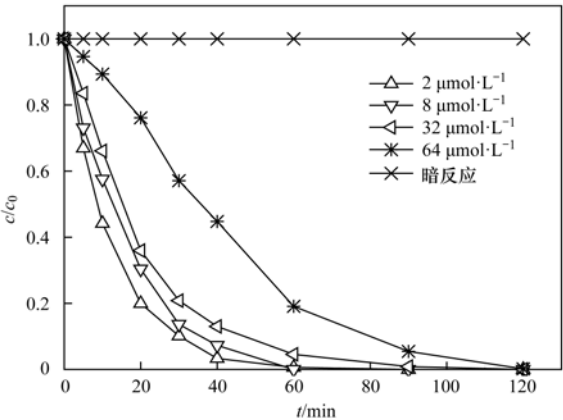


图1 初始浓度对UV降解文拉法辛的影响

Fig. 1 Effect of initial concentration on venlafaxine degradation by UV

表3 不同初始浓度的文拉法辛降解伪一级动力学参数

Table 3 Kinetics parameters under different initial concentrations of venlafaxine

初始浓度 / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	拟合方程 $[\ln(c_0/c)]$	K/min^{-1}	R^2
2	$y = 0.0846x - 0.0504$	0.0846	0.9968
8	$y = 0.0583x - 0.1681$	0.0583	0.9416
32	$y = 0.0531x - 0.0597$	0.0531	0.9992
64	$y = 0.0269x - 0.1397$	0.0269	0.9515

内进行试验. 如图2所示, 在pH为7~10的范围内, 其降解速率随pH的增大而增大, pH为10时降解速率最快. 文拉法辛的 $\text{p}K_{\text{a}} = 10.01$, 当溶液 $\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}}$ 时, 文拉法辛在溶液中主要以质子态形式存在, 然而文拉法辛分子中存在叔胺基团, 其 $\text{p}K_{\text{a}} = 9.24$, 当 $\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}}$ 时, 在溶液中主要以离子态形式存在. Chen等^[23]在胺类物质光解研究中指出随着pH的升高, 离子态氨基上未配对的N电子可利用性提高, 进而快速转移至激发三重态物质, 失去电子的胺类化合物可被迅速降解, 因此随着pH的增大, 文拉法辛降解速率增加.

该现象也可能与光化学反应机制有关, 有研究指出在碱性和中性介质中存在一定量的 $\cdot\text{OH}$, 有利于光化学反应的进行^[24]. 此外, 有学者^[25]指出有机物在UV反应中存在自敏化反应, 即在反应过程

中会产生活性氧物种(ROS, 如: $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 等)从而加快有机物降解速率, 而ROS在酸性条件下的氧化性大于中性条件下, 因此, 在pH为6时的反应速率要比pH为7时快.

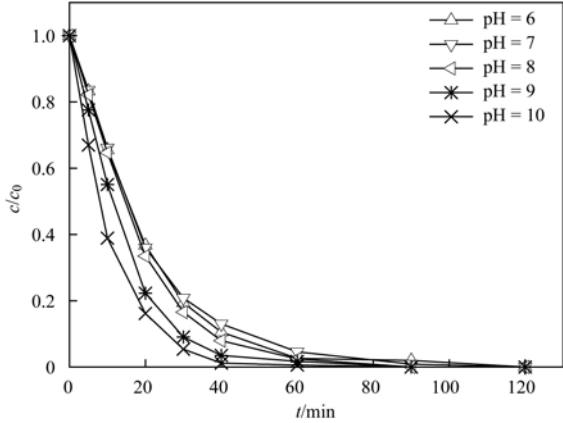


图2 pH值对UV降解文拉法辛的影响

Fig. 2 Effect of pH value on venlafaxine degradation by UV

2.3 ROS对UV降解文拉法辛的影响

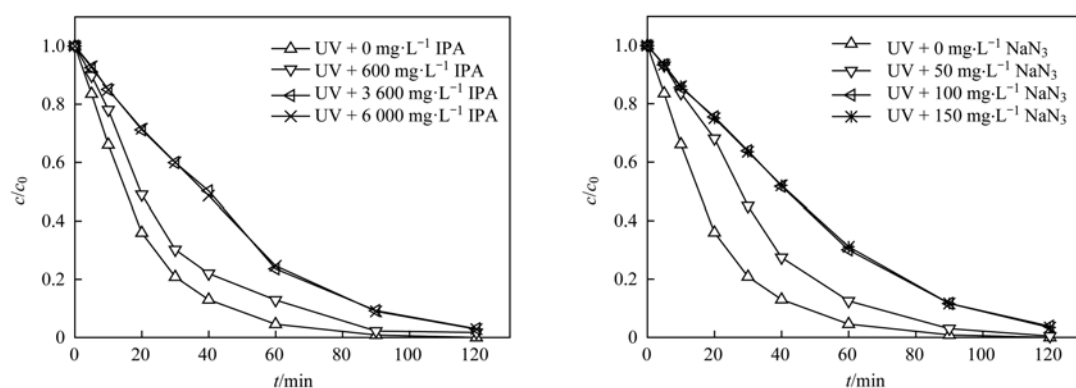
为考察文拉法辛降解过程中, 是否有自敏化反应参与文拉法辛的降解, 进行了外加自由基猝灭剂的UV试验^[26], 其中文拉法辛初始浓度为 $32\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液pH为7, 分别投加异丙醇(IPA): 0、600、3600和6000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 猝灭反应体系中的 $\cdot\text{OH}$; 投加叠氮化钠(NaN_3): 0、50、100和150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 猝灭 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$. 结果如表4和图3所示.

由图3可看出, IPA和 NaN_3 的加入, 均会不同程度地抑制文拉法辛降解. 从表4可以看出, 外加一定量的IPA和 NaN_3 可以通过猝灭反应体系中的 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$, 从而影响文拉法辛降解速率, 但文拉法辛仍可在120min内被去除, 表明直接光解在文拉法辛的降解过程中起主要作用. 投加IPA浓度分别是0、600、3600和6000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 文拉法辛的降解速率常数随投加量的增加而下降, 从 0.0531min^{-1} 分别下降到0.0412、0.0264和0.0263 min^{-1} ; 投加 NaN_3 浓度分别是0、50、100和150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 文拉法辛的降解速率常数从 0.0531min^{-1} 分别下降到0.0395、0.0234和0.0233

表4 不同条件下文拉法辛的降解速率常数

Table 4 Venlafaxine degradation rate constants under different conditions

条件	拟合方程 $[\ln(c_0/c)]$	K/min^{-1}	R^2
UV	$y = 0.0531x - 0.0597$	0.0531	0.9992
UV + 600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ IPA	$y = 0.0412x - 0.1095$	0.0412	0.9836
UV + 3600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ IPA	$y = 0.0264x - 0.1407$	0.0264	0.9695
UV + 6000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ IPA	$y = 0.0263x - 0.1431$	0.0263	0.9705
UV + 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3	$y = 0.0395x - 0.2222$	0.0395	0.9823
UV + 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3	$y = 0.0234x - 0.1267$	0.0234	0.9684
UV + 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaN_3	$y = 0.0233x - 0.1266$	0.0233	0.9661

图3 不同剂量的 IPA 和 NaN_3 对 UV 降解文拉法辛的影响Fig. 3 Effects of IPA and NaN_3 dose on venlafaxine degradation by UV

min^{-1} . 通过对比 IPA 和 NaN_3 不同投加量的降解速率常数可知, 较高浓度的 IPA 和 NaN_3 能够明显地猝灭 UV 体系中的 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$, 原始的反应速率常数由 0.0531 min^{-1} 分别降到 0.0263 min^{-1} 和 0.0233 min^{-1} , 由此可推断出反应体系中存在 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 活性氧化分子^[27~29], 表明 UV 降解文拉法辛的过程中既存在直接光解作用(占主导作用), 也存在 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 参与的自敏化反应。

2.4 水质对 UV 降解文拉法辛的影响

2.4.1 实际水体中, UV 对文拉法辛降解的影响

为考察实际水体中 UV 降解文拉法辛的情况, 试验分别采用超纯水、地表水以及污水处理厂二级出水(各水样水质见表2), 外加一定量的文拉法辛($32 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)进行试验。

如图4所示, 不同水质下的 UV 降解存在着明显的差异, 地表水和二级出水都对文拉法辛降解有着抑制作用, 且二级出水的抑制作用更为明显。有研究表明^[30], 水体中的天然有机物以及一些无机成分, 如常见的 HCO_3^- 、 NO_3^- 和氨氮类物质等, 对有机物的光解起抑制作用。因此, 如果采用 UV 降解二级出水中的文拉法辛, 可采取延长反应时间等措施以保证去除效果。

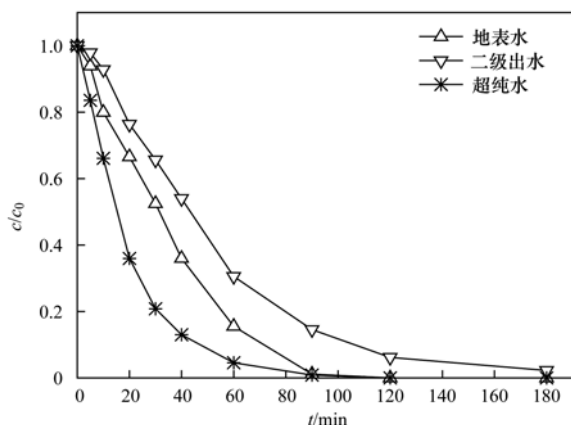


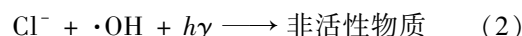
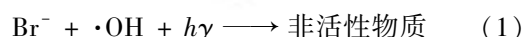
图4 不同水质条件对 UV 降解文拉法辛的影响

Fig. 4 Effect of water quality on venlafaxine degradation by UV

2.4.2 水体中常见阴离子对 UV 降解文拉法辛的影响

为具体分析水质对文拉法辛降解的影响, 考察了水体中常见阴离子(Br^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 NO_2^-)对其降解的影响。试验在中性条件下进行, 文拉法辛浓度为 $32 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液中外加的 Br^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 NO_2^- 浓度均为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 试验结果如图5所示。很显然, 以上4种阴离子对文拉法辛的降解均呈现一定的抑制作用, 其中 NO_2^- 的抑制作用最强, Br^- 的抑制程度最弱。

据报道^[31, 32], Br^- 和 Cl^- 这两种卤素离子具有光猝灭作用, 在水溶液中发生下列反应, 式(1)~(2):



Br^- 、 Cl^- 与水溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 发生作用, 使得 $\cdot\text{OH}$ 浓度降低, 从而抑制了文拉法辛的降解。

水体中 NO_2^- 作为 $\cdot\text{OH}$ 的主要来源之一^[33], 在光照条件下, NO_2^- 在生成羟基自由基的同时, 也能作为羟基自由基的捕捉剂[式(3)]:

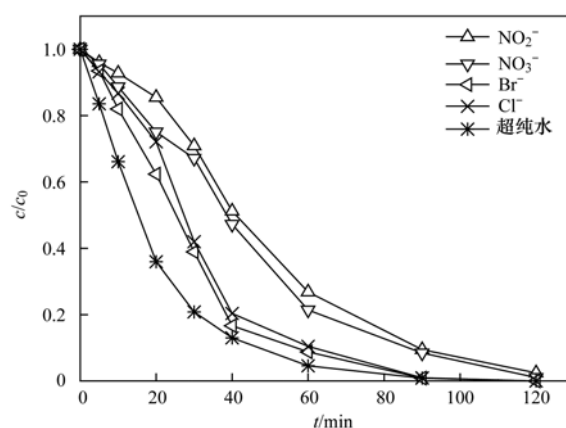


图5 水体中常见阴离子对文拉法辛降解的影响

Fig. 5 Effect of common anions in water on venlafaxine degradation by UV

光照产生的 $\cdot\text{OH}$ 虽能促进文拉法辛的降解,但在 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NO_2^- 中多余的 NO_2^- 会将生成的 $\cdot\text{OH}$ 进行掩蔽,从而降低文拉法辛降解速率.

NO_3^- 在紫外区内对光照有很强的吸收,虽然也是水体中 $\cdot\text{OH}$ 的主要来源之一,但在反应体系中有惰性滤层的作用,且其惰性滤层的作用要远强于生成 $\cdot\text{OH}$ 的作用,因而在一定程度上抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的生成以及文拉法辛的降解.

2.4.3 水体中天然有机物对 UV 降解文拉法辛的影响

天然有机物(natural organic matter, NOM)在实际水体中普遍存在,其在环境中的浓度范围为 $0.3\sim 30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,成分复杂,官能团种类较多,对

有机物的降解具有重要的影响. 试验选取常见的 NOM 代表物: HA 和 FA, 研究了不同浓度 HA 和 FA 对 UV 降解文拉法辛($c_0 = 32\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的影响.

根据试验结果(图6)可知,反应体系中的 HA 和 FA 均对文拉法辛降解有着明显抑制作用,且随着浓度的增加,抑制率增加. NOM 对有机物的降解影响主要有两方面,一方面, NOM 可以在 UV 反应体系中产生屏蔽效应,从而抑制文拉法辛的降解^[34],另一方面, NOM 与文拉法辛竞争 UV 体系中 $\cdot\text{OH}$,致使其降解速率的降低. 此外, NOM 还可与有机物对 UV 产生竞争吸收作用,或与有机物发生键合反应等,从而抑制有机物降解^[35].

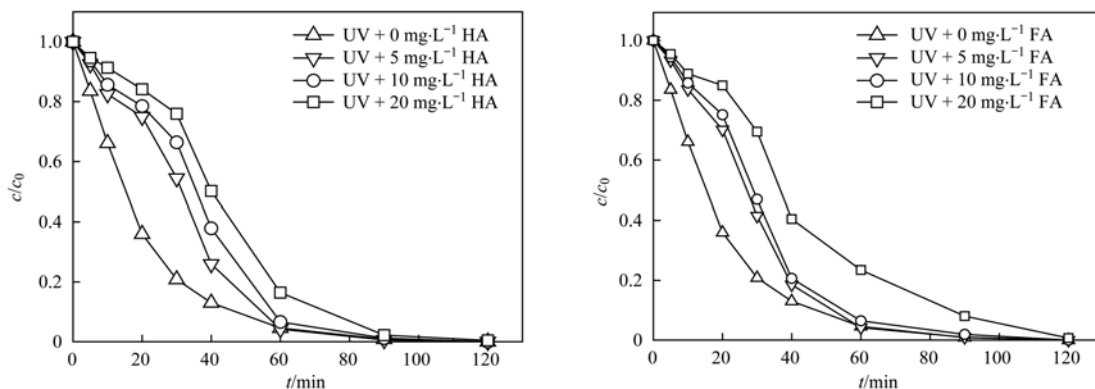


图6 HA 和 FA 对 UV 降解文拉法辛的影响
Fig. 6 Effect of HA and FA on venlafaxine degradation by UV

2.5 UV 降解文拉法辛机制的探讨

2.5.1 TOC 的去除

当文拉法辛浓度为 $32\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,溶液 $\text{pH} = 7$ 时,考察 UV 降解文拉法辛过程中 TOC 的去除情况. 从图7可看出,在反应120 min后,文拉法辛的去除率可达100%,但其 TOC 去除率仅为29.21%,即反应后文拉法辛能够得以去除,但矿化度低. 表明单独使用 UV 处理难以将文拉法辛彻底降解,因此,有必要检测分析文拉法辛降解的主要产物.

2.5.2 UV 降解文拉法辛的产物和机制分析

将反应中文拉法辛初始浓度提高至 $128\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,以利于中间产物的分析,反应时间为120 min,期间每隔30 min 取样,采用 UPLC-MS/MS 对文拉法辛的中间产物进行全扫描分析,并结合分光光度法检测产物中的无机离子. 根据文拉法辛的结构以及 UV 降解的体系性质,推测文拉法辛降解产物和途径,结果如图8和表5所示.

在文拉法辛降解的初期,检测出4种比文拉法辛分子量大的物质(即羟基化文拉法辛 I ~ IV, 序号2 ~ 5, 下同表5),可能是由于反应体系中的 $\cdot\text{OH}$ 直接取代了苯环上的氢原子所致,该结果与 García-

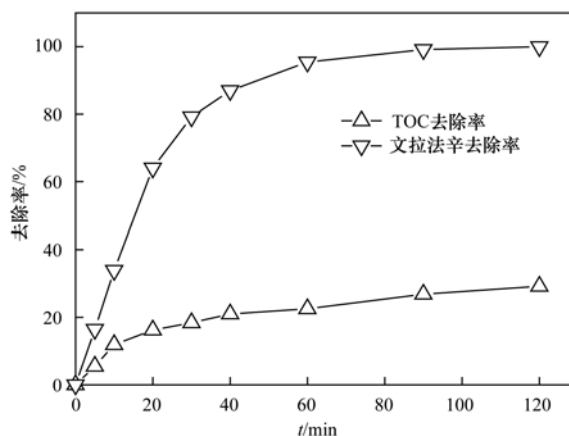


图7 文拉法辛以及 TOC 的去除率随时间的变化
Fig. 7 Profiles of TOC and venlafaxine removal rates by UV

Galán 等^[36]和 Santoke 等^[37]研究文拉法辛光降解过程中的顺序羟基化相似. 此外,文拉法辛分子中的甲氧基和二甲胺基团易发生去甲基化和去胺基化反应而生成去甲基文拉法辛(图8中6)和去二甲胺文拉法辛(图8中7). 有研究表明^[38],文拉法辛在光化学过程中发生氮脱一甲基和氮脱二甲基,但本研究未发现对应物质的 m/z 信号,可能是在 UV 辐射下二甲胺基团直接脱落所致.

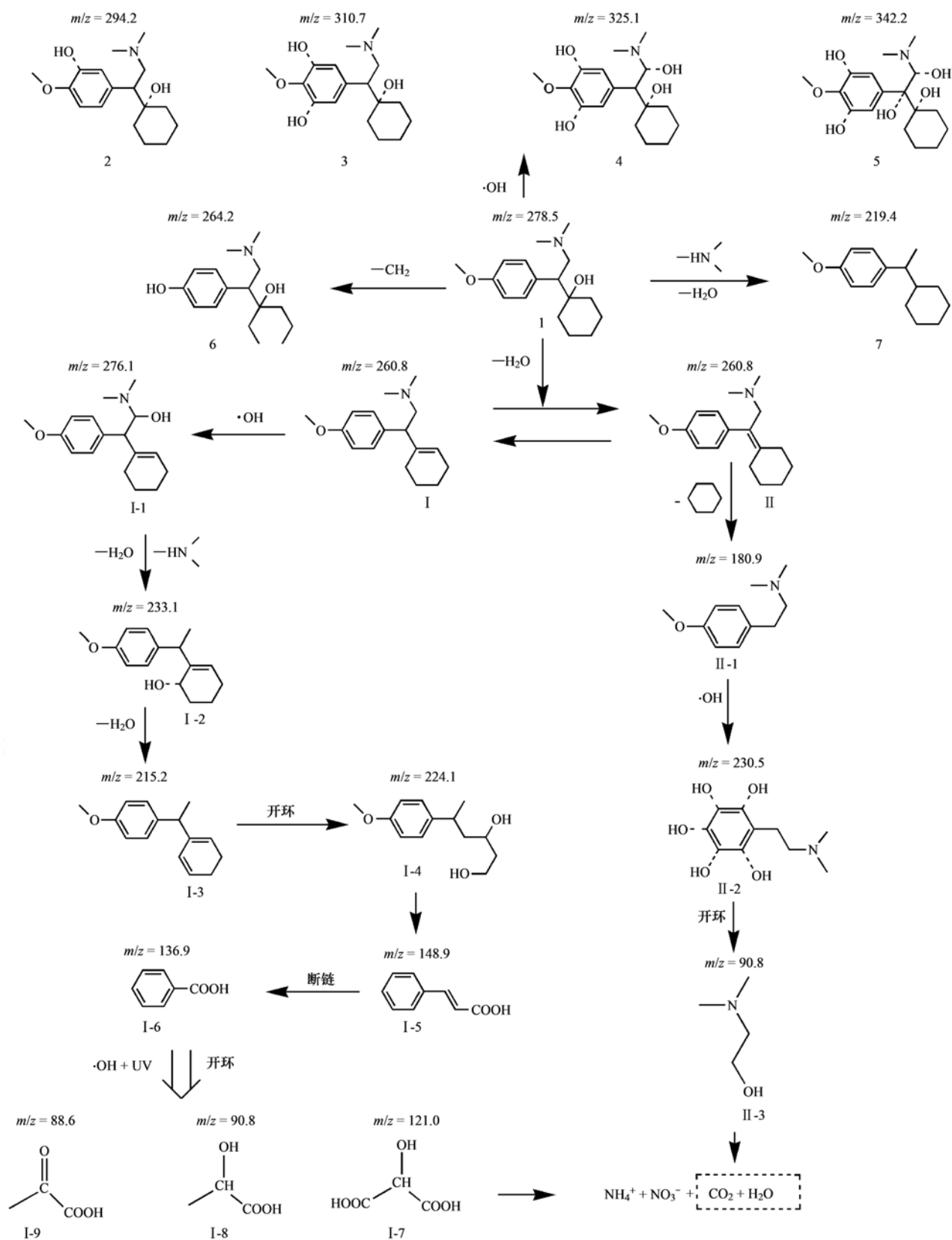


图8 文拉法辛降解途径

Fig. 8 Degradation pathway of venlafaxine

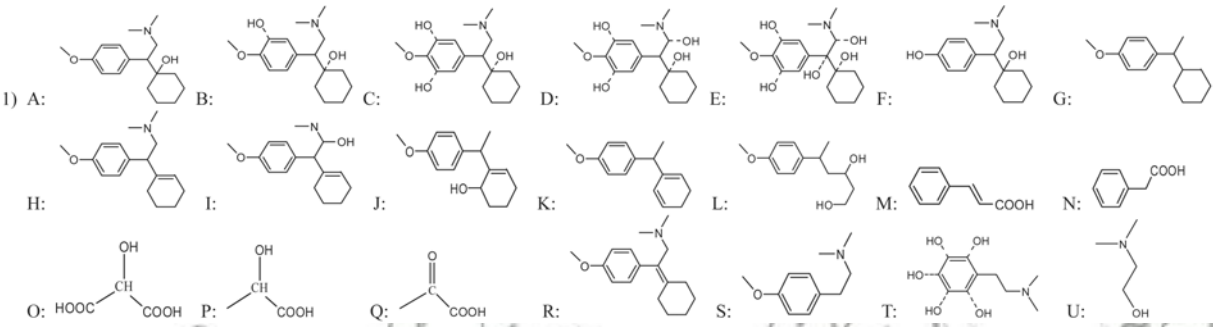
文拉法辛分子中环己烷叔位上的羟基可发生环内和环外脱水,生成产物 m/z 260.82,即脱氢文拉法辛(I和II)。随后脱氢文拉法辛I中二甲胺基团在羟基的作用下,丙位发生断键,生成去

二甲胺文拉法辛杂质(I-2)。去二甲胺文拉法辛杂质(I-2)中的环己烷双键间位进一步发生内脱水形成双键(I-3),致使环己烷开环(I-4),并逐步在UV辐射下断链生成苯环类化合物(I-5

表 5 UV 降解文拉法辛过程中代表性产物¹⁾

Table 5 Representative intermediates in the process of UV degradation of venlafaxine

序号	产物名称	<i>m/z</i>	分子式	分子结构式	序号	产物名称	<i>m/z</i>	分子式	分子结构式
1	文拉法辛	278.5	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂	A	I-4	文拉法辛环状杂质Ⅳ	224.1	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	L
2	羟基化文拉法辛 I	294.2	C ₁₇ H ₂₇ NO ₃	B	I-5	3-苯基-2-丙烯酸	148.9	C ₉ H ₈ O ₂	M
3	羟基化文拉法辛 II	310.7	C ₁₇ H ₂₇ NO ₄	C	I-6	苯乙酸	136.9	C ₈ H ₈ O ₂	N
4	羟基化文拉法辛 III	325.1	C ₁₇ H ₂₇ NO ₅	D	I-7	丙醇二酸	121.0	C ₃ H ₄ O ₅	O
5	羟基化文拉法辛 IV	342.2	C ₁₇ H ₂₇ NO ₆	E	I-8	乳酸	90.8	C ₃ H ₆ O ₃	P
6	去甲文拉法辛	264.2	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂	F	I-9	丙酮酸	88.6	C ₃ H ₄ O ₃	Q
7	去二甲胺文拉法辛	219.4	C ₁₅ H ₂₂ O	G	Ⅱ	脱氢文拉法辛 II	260.8	C ₁₇ H ₂₅ NO	R
I	脱氢文拉法辛 I	260.8	C ₁₇ H ₂₅ NO	H	Ⅱ-1	去(1-环己醇)文拉法辛	180.9	C ₁₁ H ₁₇ NO	S
I-1	文拉法辛环状杂质 I	276.1	C ₁₇ H ₂₅ NO ₂	I	Ⅱ-2	羟基化产物	230.5	C ₁₀ H ₁₅ NO ₅	T
I-2	文拉法辛环状杂质 II	233.1	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	J	Ⅱ-3	<i>N,N</i> -二甲基乙醇胺	90.8	C ₄ H ₁₁ NO	U
I-3	文拉法辛环状杂质 III	215.2	C ₁₅ H ₁₈ O	K					



和 I-6), 最终转化为小分子有机酸(I-7、I-8 和 I-9), 直至矿化。而脱氢文拉法辛Ⅱ中连接环己烷的双键在 UV 辐照下发生断裂, 至其脱落, 同时也检测到环己烷相对应的 *m/z* 信号。其产物(Ⅱ-1)经去甲基化和苯环的顺序羟基化生成产物(Ⅱ-2), 接着继续开环, 生成四价 *N,N*-二甲基乙醇胺(Ⅱ-3)。

此外, 在反应最后, 检测出 87.04 μmol·L⁻¹ 的 NH₄⁺ 和 24.32 μmol·L⁻¹ 的 NO₃⁻, 约占文拉法辛分子中 N 元素总量的 87%, 表明在 UV 降解文拉法辛过程中, 叔胺基团中的 N 元素主要转化成了 NH₄⁺ (68%) 和 NO₃⁻ (19%)。

3 结论

(1)UV 降解文拉法辛的过程符合伪一级动力学模型, 其反应速率常数随着药物浓度的降低而增加; 当 pH 为 10 时有利于文拉法辛降解。

(2)文拉法辛的降解过程包括直接光解及·OH 和¹O₂参与的自敏化反应, 其中直接光解起主要作用。

(3)水质条件会影响文拉法辛的降解, 其中以二级出水为背景时的降解速率最低。水体中的常见阴离子(Br⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 和 NO₂⁻)及 NOM(HA 和 FA)均会抑制文拉法辛的降解, 其中 NO₂⁻ 的抑制作用较强。

(4)UV 对于文拉法辛的矿化率仅为 29.21%,

其中 87% 的 N 元素转化为无机离子(NH₄⁺ 和 NO₃⁻)。采用 UPLC-MS/MS 对文拉法辛的降解产物进行全扫描分析, 推测出 5 种主要转化途径:①芳香环的顺序羟基化;②去甲基化;③去胺基化;④环己烷的断链;⑤小分子有机酸的转化。

参考文献:

[1] Harvey A T, Rudolph R L, Preskorn S H. Evidence of the dual mechanisms of action of venlafaxine[J]. Archives of General Psychiatry, 2000, **57**(5): 503-509.

[2] Andrews J M, Ninan P T, Nemeroff C B. Venlafaxine; a novel antidepressant that has a dual mechanism of action[J]. Depression, 1996, **4**(2): 48-56.

[3] Stadler L B, Su L J, Moline C J, *et al.* Effect of redox conditions on pharmaceutical loss during biological wastewater treatment using sequencing batch reactors[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **282**: 106-115.

[4] Schultz M M, Furlong E T. Trace analysis of antidepressant pharmaceuticals and their select degradates in aquatic matrices by LC/ESI/MS/MS[J]. Analytical Chemistry, 2008, **80**(5): 1756-1662.

[5] Fatta-Kassinos D, Vasquez M I, Kümmerer K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes-degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency[J]. Chemosphere, 2011, **85**(5): 693-709.

[6] Gros M, Rodríguez-Mozaz S, Barceló D. Fast and comprehensive multi-residue analysis of a broad range of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in surface and treated waters by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2012, **1248**: 104-121.

[7] Beel R, Lütke Eversloh C, Ternes T A. Biotransformation of the

- UV-filter sulisobenzonate: challenges for the identification of transformation products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(13): 6819-6828.
- [8] Silva L J G, Meisel L M, Lino C M, *et al.* Profiling serotonin reuptake inhibitors (SSRIs) in the environment: trends in analytical methodologies [J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2014, **44**(1): 41-67.
- [9] Papageorgiou M, Kosma C, Lambropoulou D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **543**: 547-569.
- [10] Valcárcel Y, González Alonso S, Rodríguez-Gil J L, *et al.* Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk[J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(10): 1336-1348.
- [11] Bisesi Jr J H, Bridges W, Klaine S J. Effects of the antidepressant venlafaxine on fish brain serotonin and predation behavior[J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, **148**: 130-138.
- [12] Fong P P, Molnar N. Antidepressants cause foot detachment from substrate in five species of marine snail [J]. *Marine Environmental Research*, 2013, **84**: 24-30.
- [13] Gros M, Petrović M, Ginebreda A, *et al.* Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes [J]. *Environment International*, 2010, **36**(1): 15-26.
- [14] Juretic D, Puric J, Kusic H, *et al.* Structural influence on photooxidative degradation of halogenated phenols [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014, **225**: 2143.
- [15] 冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 等. UV/H₂O₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2129-2137.
- Feng X X, Du E D, Guo Y Q, *et al.* Degradation of organic sunscreens 2-hydroxy- 4-methoxybenzophenone by UV/H₂O₂ process: kinetics and factors[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 2129-2137.
- [16] 魏红, 孙博成, 杨小雨, 等. 超声、紫外增强 H₂O₂/KI 降解磺胺甲基嘧啶[J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2393-2399.
- Wei H, Sun B C, Yang X Y, *et al.* Enhancement of sulfamerazine degradation under H₂O₂/KI system by ultrasound and UVA irradiation[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2393-2399.
- [17] 罗从伟, 马军, 江近, 等. UV/H₂O₂ 降解 2, 4, 6-三氯苯甲酸动力学及产物研究 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37**(5): 1831-1837.
- [18] Pereira V J, Weinberg H S, Linden K G, *et al.* UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(5): 1682-1688.
- [19] Chu W H, Gao N Y, Li C, *et al.* Photochemical degradation of typical halogenated herbicide 2, 4-D in drinking water with UV/H₂O₂/micro-aeration [J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2009, **52**(12): 2351.
- [20] Zhang N, Liu G, Liu H, *et al.* Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: Effect of different forms of nitrogen and kinetics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(1): 411.
- [21] 马杜娟, 刘国光, 吕文英, 等. 水中萘普生的紫外光降解机制及其产物毒性研究 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(5): 1782-1789.
- Ma D J, Liu G G, Lü W Y, *et al.* Photodegradation of naproxen in aqueous systems by UV irradiation: mechanism and toxicity of photolysis products[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(34): 1782-1789.
- [22] 彭娜, 王开峰, 刘国光, 等. 水中萘普生的紫外光降解机制及其产物毒性 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(10): 3794-3799.
- Peng N, Wang K F, Liu G G, *et al.* UV photolysis of propranolol in aqueous solution: mechanism and toxicity of photoproducts [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(10): 3794-3799.
- [23] Chen Y, Li H, Wang Z P, *et al.* Photodegradation of selected β -blockers in aqueous fulvic acid solutions: kinetics, mechanism, and product analysis[J]. *Water Research*, 2012, **46**(9): 2965-2972.
- [24] 胡继业, 张文吉, 李建中, 等. 2-烯丙基苯酚在液相中的光化学降解研究 [J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(5): 815-821.
- Hu J Y, Zhang W J, Li J Z, *et al.* Photo-degradation of 2-allylphenol in the aqueous phase [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, **24**(5): 815-821.
- [25] Cogan S, Has Y. Self-sensitized photo-oxidation of *para*-indenylidene-dihydropyridine derivatives [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, **193**(1): 25-32.
- [26] Xu H M, Cooper W J, Jung J Y, *et al.* Photosensitized degradation of amoxicillin in natural organic matter isolate solutions[J]. *Water Research*, 2011, **45**(2): 632-638.
- [27] Buxton G V, Greenstock C L, Phillip Helman W, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, **17**(2): 513-886.
- [28] Gan Z W, Sun H W, Wang R N, *et al.* Transformation of acesulfame in water under natural sunlight: joint effect of photolysis and biodegradation [J]. *Water Research*, 2014, **64**: 113-122.
- [29] Ma J S, Lv W Y, Chen P, *et al.* Photodegradation of gemfibrozil in aqueous solution under UV irradiation: kinetics, mechanism, toxicity, and degradation pathways [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, **23**(14): 14294-14306.
- [30] Bai Q, Yang L H, Li R J, *et al.* Accelerating quinoline biodegradation and oxidation with endogenous electron donors [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(19): 11536-11542.
- [31] 岳玲, 张晓宏, 吴世康. 卤素离子对邻有吡啶基三元共聚物薄膜的荧光猝灭 [J]. *影像科学与光化学*, 2003, **21**(1): 53-60.
- [32] 朱燕, 郁志勇, 孙震, 等. 过氧化氢和卤离子对亚甲基蓝光化学降解的影响 [J]. *安徽大学学报(自然科学版)*, 2004, **28**(3): 75-78.
- Zhu Y, Yu Z Y, Su Z, *et al.* Effects of hydrogen peroxide and $\text{Cl}^-/\text{Br}^-/\text{I}^-$ on the photochemical degradation of methylene blue [J]. *Journal of Anhui University Natural Sciences*, 2004, **28**(3): 75-78.
- [33] Arakaki T, Miyake T, Hirakawa T, *et al.* pH dependent photoformation of hydroxyl radical and absorbance of aqueous-phase N (III) (HNO_2 and NO_2^-) [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(15): 2561-2565.
- [34] Sørensen M, Tanner U, Sagawe G, *et al.* Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/H₂O₂-process.

- Influence of humic matter on the degradation rate of 2-amino-1-naphthalenesulfonate and ethylenediaminetetraacetate [J]. CLEAN Soil Air Water, 1996, **24**(3): 132-136.
- [35] Chen Y, Hu C, Hu X X, *et al.* Indirect photodegradation of amine drugs in aqueous solution under simulated sunlight[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(8): 2760-2765.
- [36] García-Galán M J, Anfruns A, Gonzalez-Olmos R, *et al.* UV/ H_2O_2 degradation of the antidepressants venlafaxine and O-desmethylvenlafaxine: elucidation of their transformation pathway and environmental fate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **311**: 70-80.
- [37] Santoke H, Song W H, Cooper W J, *et al.* Advanced oxidation treatment and photochemical fate of selected antidepressant pharmaceuticals in solutions of Suwannee River humic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **217-218**: 382-390.
- [38] 安娜. 水中溶解性有机质对四种典型抗抑郁药物光降解行为的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.

环 境 科 学

CONTENTS

Pollution Characteristics and Regional Transport of Atmospheric Particulate Matter in Beijing from October to November, 2016	ZHANG Han-yu, CHENG Shui-yuan, YAO Sen, <i>et al.</i> (1999)
Chemical Compositions, Mass Concentrations, and Emission Factors of Particulate Organic Matters Emitted from Catering	WANG Hong-li, JING Sheng-ao, QIAO Li-ping (2010)
Size Distributions of Aerosol During the Summer at the Summit of Mountain Taishan (1534 m) in Central East China	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, YIN Yan, <i>et al.</i> (2019)
Concentration Characteristics and Source Analysis of PM _{2.5} During Wintertime in Zhengzhou-Xinxiang	YAN Guang-xuan, ZHANG Pu-zhen, HUANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2027)
Scenario Analysis of PM _{2.5} Concentration Targets and Milestones in China	HE Jin-yu, YAN Li, WANG Yan-chao, <i>et al.</i> (2036)
PM _{2.5} Emission Characteristics and Estimation of Emission Reduction Potential from Typical Industrial Sources in Anyang	DU Xiao-shen, YAN Li, HE Jin-yu, <i>et al.</i> (2043)
Emission Characteristics and List of Inorganic Elements in Fine Particles of Typical Industrial Kilns in Zhengzhou City	ZHAO Qing-yan, HAN Shi-jie, ZHANG Yi-shun, <i>et al.</i> (2052)
Composition and Atmospheric Reactivity of Ambient Volatile Organic Compounds(VOCs) in the Urban Area of Nanjing, China	QIAO Yue-zhen, CHEN Feng, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (2062)
Formation Potential of Ozone and Secondary Organic Aerosol of VOCs from Fossil Fuel Combustion in Lanzhou City	LIU Zhen, ZHU Yu-fan, GUO Wen-kai, <i>et al.</i> (2069)
Inventory and Characteristics of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) for 12 Deciduous Fruit Trees	LI Shuang-jiang, YUAN Xiang-yang, LI Qi, <i>et al.</i> (2078)
Ion Concentrations and Their Spatial Variability in Underground Water and Surface Water in Typical Terrestrial Ecosystems in China	HUANG Li, ZHANG Xin-yu, YUAN Guo-fu, <i>et al.</i> (2086)
Status of Antibiotic Contamination and Ecological Risks Assessment of Several Typical Chinese Surface-Water Environments	LIU Xi, WANG Zhi, WANG Xue-lei, <i>et al.</i> (2094)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Bodies in Seven Basins of China	FAN Bo, WANG Xiao-nan, HUANG Yun, <i>et al.</i> (2101)
Occurrence, Input, and Seasonal Variations of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in Rivers and Drain Outlets from the Dalian Coastal Area, China	CHEN Hong, HAN Jian-bo, ZHANG Can, <i>et al.</i> (2115)
Space-time Characteristics and Environmental Significance of Stable Isotopes in Precipitation at an Arid Inland River Basin	YUAN Rui-feng, LI Zong-xing, CAI Yu-qin, <i>et al.</i> (2122)
Regional Evolution and Control Factors of Karst Groundwater in Liulin Spring Catchment	HUNAG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (2132)
Major Ionic Characteristics and Controlling Factors of Karst Groundwater at Xiangshui, Chongzuo	ZHOU Jin-mei, JIANG Zhong-cheng, XU Guang-li, <i>et al.</i> (2143)
Analysis of Transport and Transformation Characteristics Between Dissolved Phosphorus and Particulate Phosphorus in Water of the Three Gorges Reservoir	QIN Yan-wen, HAN Chao-nan, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2152)
Vertical Distribution Profiles and Release Potential of Mainstream Column Sediments in the Three Gorges Reservoir After Impoundment to 175 m	LI Rui, PAN Chan-juan, TANG Xian-qiang, <i>et al.</i> (2160)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Phosphorus in the Dongting Lake at Different Water Periods	LI Ying-jie, WANG Li-jing, LI Hong, <i>et al.</i> (2170)
Effects of Exogenous Carbon Addition on Equilibrium Phosphate Concentration and Risk of Phosphorus Release from Sediments in the Shiwuli River, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, BAO Qin, DAI Yuan (2178)
Spatial Distribution of Organic Phosphorus in Sediment and Its Environmental Implication in the Upper Stream of Minjiang River	XU Jian, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2186)
Nitrogen and Phosphorus Removal by Integrated Ecological Engineering Treatment System in a Small Agricultural Watershed	JIANG Qian-wen, LIU Feng, PENG Ying-xiang, <i>et al.</i> (2194)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in River Sediments from Lake Taihu Basin	ZHANG Jie, GUO Xi-ya, ZENG Ye, <i>et al.</i> (2202)
Temporal and Spatial Variation of Mercury in the Water of the Ruxi River Estuary, a Typical Tributary of the Three Gorges Reservoir Area	MA Wei-bin, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2211)
Mercury Distribution Characteristics and Its Mass Balance in a Multifunctional Urban Wetland	LIU Wei-hao, WANG Yong-min, FAN Yu-fei, <i>et al.</i> (2219)
Distribution Characteristics of Mercury in Different Urban Constructed Wetlands	FAN Yu-fei, LIU Wei-hao, SUN Tao, <i>et al.</i> (2226)
Effects of Microplastics on Antibiotic Resistance Genes in Estuarine Sediments	HUANG Fu-yi, YANG Kai, ZHANG Zi-xing, <i>et al.</i> (2234)
Comparison and Source Apportionment of PAHs Pollution of Runoff from Roads in Suburb and Urban Areas of Shanghai	WU Jie, XIONG Li-jun, WU Jian, <i>et al.</i> (2240)
Characteristics of Phytoplankton Community and Its Relationship with Environmental Factors in Different Regions of Yilong Lake, Yunnan Province, China	WANG Zhen-fang, ZHANG Wei, YANG Li, <i>et al.</i> (2249)
Algal Bloom and Mechanism of Hypoxia in the Metalimnion of the Lijiahe Reservoir During Thermal Stratification	LIU Xue-qing, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2258)
Allelopathic Effects and Allelochemicals of <i>Myriophyllum elatinoide</i> s on <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Selenastrum capricornutum</i>	BI Ye-liang, WU Shi-min, ZHOU Si-ning, <i>et al.</i> (2265)
Removal Efficiency of Trichloroacetamide by UV/Sodium Sulfite	FU Zhi-xuan, GUO Ying-qing, CHU Wen-hai (2271)
Influencing Factors and Transformation Mechanism of Venlafaxine Degradation by UV	LÜ Juan, XU Zhi-wei, WANG Yan (2278)
Mechanism of Synergistic Adsorption of Arsenic and Cadmium by Aluminium-substituted Ferrihydrites	HUANG Bo, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (2287)
Fluoride Removal Efficiency of Novel Material: Magnetite Core/Zirconia Shell Nanocomposite	FANG Wen-can, LI Xiao-di, FANG Jing, <i>et al.</i> (2295)
Impact Mechanisms of Carboxyl Group Modified Cathode on Acetate Production in Microbial Electrosynthesis Systems	QI Jia-xin, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (2302)
Partial Nitrification and Denitrification of Low C/N Ratio Sewage Based on Zoning Oxygen and Dissolved Oxygen Control	WU Chun-lei, RONG Yi, LIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (2310)
Start-up Performance of Low-substrate Anaerobic Ammonium Oxidation Under Different COD Concentrations	MA Yan-hong, ZHAO Zhi-chao, AN Fang-jiao, <i>et al.</i> (2317)
Partial Nitrification Fast Start-up and Stable Performance of 15°C SBBR	SUN Yi-qi, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i> (2326)
Effects of Long-term Poly-P Deficiency on the Metabolic Properties of <i>Accumulibacter</i> in AO-SBR System	WANG Shao-po, LI Zhu, ZHAO Le-dan, <i>et al.</i> (2333)
Extracellular Polymeric Substances of ANAMMOX Granular Sludge and Its Effects on Sludge Surface Characteristics	YANG Ming-ming, LIU Zi-han, ZHOU Yang, <i>et al.</i> (2341)
Treatment of Piggery Biogas Slurry by Enhanced Biological Contact Oxidation with HN-AD Bacteria	LIU Xiang-yang, ZHANG Qian, WU Heng, <i>et al.</i> (2349)
Effect of Different Temperatures on the Performance of Autotrophic Nitrogen Removal and Microbial Community from Swine Wastewater	HUANG Fang-yu, DENG Liang-wei, YANG Hong-nan, <i>et al.</i> (2357)
Characteristics and Regional Heterogeneity of Eukaryotic Microbial Community in Wastewater Treatment Plants	QIN Wen-tao, ZHANG Bing, SUN Chen-xiang, <i>et al.</i> (2368)
Effects of Wetland Reclamation on Soil Microbial Community Structure in the Sanjiang Plain	WANG Na, GAO Jie, WEI Jing, <i>et al.</i> (2375)
Distribution Pattern and Diversity Maintenance Mechanisms of Fungal Community in Subalpine Lakes	LIU Jin-xian, LI Cui, LUO Zheng-ming, <i>et al.</i> (2382)
Influence of Biochar Amendment on Soil Denitrifying Microorganisms in Double Rice Cropping System	LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, WANG Cong, <i>et al.</i> (2394)
Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on CH ₄ Emissions from a Vegetable Field	NI Xue, JIANG Chang-sheng, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> (2404)
Effects of Water Deficit on Greenhouse Gas Emission in Wheat Field in Different Periods	WANG Xiao-yun, CAI Huan-jie, LI Liang, <i>et al.</i> (2413)
Effects of Different Fertilization Modes on Greenhouse Gas Emission Characteristics of Paddy Fields in Hot Areas	TIAN Wei, WU Yan-zheng, TANG Shui-rong, <i>et al.</i> (2426)
Effects of Cyclical Temperature Fluctuations on Organic Carbon Mineralization in Purple Soil	ZENG Man-man, CI En, FAN Jing-jing, <i>et al.</i> (2435)
Cd Content Characteristics and Ecological Risk Assessment of Paddy Soil in High Cadmium Anomaly Area of Guangxi	SONG Bo, WANG Fo-peng, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (2443)
Remediation Potential of <i>Ageratum conyzoides</i> L. on Cadmium Contaminated Farmland	ZHANG Yun-xia, SONG Bo, BIN Juan, <i>et al.</i> (2453)
Evaluation of the Potential Agricultural Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminated Soil by Planting <i>Lactuca sativa</i> L.	JIAO Hai-hua, GUO Jia-jia, ZHANG Jing-min, <i>et al.</i> (2460)
Impacts of Land Use and Landscape Patterns on Heavy Metal Accumulation in Soil	SHU Xin, LI Yan, LI Feng, <i>et al.</i> (2471)
Pollution Characteristics and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Surface Soil Around a Municipal Solid Waste Incineration Power Plant	LÜ Zhan-lu, ZHANG Jin-liang, LU Shao-you, <i>et al.</i> (2483)