

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



2020

Vol.41 No.10
第41卷 第10期

目次

青岛春节期间大气污染特征及烟花燃放一、二次贡献分析 方天歌, 姚小红, 孟赫, 陈春强 (4345)

基于在线观测的天津市 PM_{2.5} 污染特征及来源解析 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 元洁, 唐逸, 杨宁, 郑乃源, 陈魁 (4355)

2017~2018年北京大气 PM_{2.5} 中水溶性无机离子特征 李欢, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4364)

北京南部城区 PM_{2.5} 中碳质组分特征 董贵明, 唐贵谦, 张军科, 刘琴, 闫广轩, 程萌田, 高文康, 王迎红, 王跃思 (4374)

成都市冬季3次灰霾污染过程特征及成因分析 冯小琼, 陈军辉, 尹寒梅, 徐雪梅, 熊文朋, 梅林德, 钱骏, 刘政 (4382)

南京北郊黑碳气溶胶分布特征及来源 谢锋, 林煜棋, 宋文怀, 鲍孟盈, 章炎麟 (4392)

2019年10~12月京津冀及周边“2+26”城市重污染减排效果评估 朱媛媛, 高愈霄, 汪巍, 鲁宁, 许荣, 刘冰, 李健军 (4402)

保定市大气污染变化趋势及特征 苟银寅, 张凯, 李金娟, 吕文丽, 竹双, 黎洁, 何珊珊, 郑悦, 支敏康 (4413)

郑州市 VOCs 组分排放清单及其臭氧生成潜势 卢轩, 张瑞芹, 韩跃钢 (4426)

郑州市少数民族运动会期间 O₃ 及 VOCs 污染特征的演变和评估 赵金帅, 于世杰, 王楠, 马双良, 王维思, 尹沙沙, 李一丹, 张栋, 张瑞芹 (4436)

我国木器涂料及汽车涂料中挥发性有机物特征 柯云婷, 孙宇航, 成海荣, 刘锐源, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启 (4446)

典型脱硫工艺对燃煤锅炉烟气颗粒物的影响 张进生, 吴建会, 吕瑞鹤, 宋丹林, 黄凤霞, 张裕芬, 冯银厂 (4455)

不同居民燃煤炉具大气污染物排放差异性及其减排分析 张熠晨, 薛陈利, 刘杰, 钟连红, 薛亦峰 (4462)

天津市2017年移动源高时空分辨率排放清单 刘庚, 孙世达, 孙露娜, 金嘉欣, 房键旭, 宋鹏飞, 王婷, 吴琳, 毛洪钧 (4470)

四川省基于第二次污染源普查数据的人为源大气污染源排放清单及特征 徐晨曦, 陈军辉, 李媛, 何敏, 冯小琼, 韩丽, 刘政, 钱骏 (4482)

抗大气复合污染的城市森林植物初步筛选 李品, 卫妍妍, 冯兆忠 (4495)

宝鸡市绿植叶片重金属空间分布及污染特征 张军, 梁青芳, 高煜 (4504)

潮汕地区入海河流及水生生物中 PPCPs 分布特征及风险评估 秀措, 王尘辰, 吕永龙, 陆轶峰, 王聪, 张梦, 曹祥会 (4514)

泉州山美水库及入库河流沉积物中多溴二苯醚的时空分异和降解分析 韩文亮, 刘豫, 冯凯文 (4525)

长江上游典型山地农业小流域浅层地下水硝态氮时空变异特征及影响因素 江南, 周明华, 李红, 李子阳, 章熙峰, 朱波 (4539)

沱江流域典型农业小流域氮和磷排放特征 王宏, 徐娅玲, 张奇, 林超文, 翟丽梅, 刘海涛, 蒲波 (4547)

基于 DPeRS 模型的海河流域面源污染潜在风险评估 冯爱萍, 王雪蕾, 徐逸, 黄莉, 吴传庆, 王昌佐, 王洪亮 (4555)

降水空间异质性和非点源关键源区识别面积变化的影响 高晓曦, 左德鹏, 马广文, 徐宗学, 胡小红, 李佩君 (4564)

硅藻群落指示的近50年来大理西湖湖泊生态系统演变规律 张晨雪, 徐敏, 董一凡, 王荣, 方凤满 (4572)

海陆交互带土壤及河流沉积物中镉含量及形态分布特征 王芳婷, 陈植华, 包科, 赵信文, 孟宪萌, 黄长生 (4581)

内蒙古河套灌区排水干沟微塑料赋存特征及质量估算 王志超, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 杨建林, 秦一鸣, 李河 (4590)

透水/不透水格局特征对汇水单元径流污染的影响 姜智绘, 廖云杰, 谢文霞, 李佳, 房志达, 赵洪涛, 李叙勇 (4599)

铁铜双金属有机骨架 MIL-101(Fe, Cu) 活化双氧水降解染料性能 梁贺, 刘锐平, 安晓强, 刘会娟 (4607)

纳米 Cu⁰@Fe₃O₄ 活化 PMS 降解对-硝基苯酚的协同反应机制 石清清, 蒲生彦, 杨犀 (4615)

紫外活化过硫酸盐降解水中三氯蔗糖动力学和机制 余韵, 陆金鑫, 吕贞, 彭明国, 徐彬煜, 杜尔登, 郑璐 (4626)

污水生物处理工艺低温下微生物种群结构 尚越飞, 王申, 宗倪, 杜海洲, 张鑫, 齐焱, 杨敏 (4636)

不同 DN 与 PN-ANAMMOX 耦合工艺处理中晚期垃圾渗滤液的微生物群落分析 陆明羽, 李祥, 黄勇, 殷记强, 方文焯 (4644)

全程自养颗粒污泥快速启动及混合营养型脱氮性能分析 齐泽坤, 王建芳, 钱飞跃, 刘雨馨, 乔伟, 李小蝶 (4653)

不同低碳氮比废水中好氧颗粒污泥的长期运行稳定性 袁强军, 张宏星, 陈芳媛 (4661)

潮土细菌及真菌群落对化肥减量配施有机肥和秸秆的响应 吴宪, 王蕊, 胡荷, 修伟明, 李刚, 赵建宁, 杨殿林, 王丽丽, 王欣奕 (4669)

不同轮作模式下作物根际土壤养分及真菌群落组成特征 孙倩, 吴宏亮, 陈阜, 康建宏 (4682)

酒糟生物炭短期施用对贵州黄壤氮素有效性及细菌群落结构多样性的影响 张萌, 刘彦伶, 魏全全, 苟久兰 (4690)

稻油不同轮作模式对农田甲烷和氧化亚氮排放的影响 陈友德, 赵杨, 高杜娟, 罗先富, 崔婷, 童中权, 吴家梅 (4701)

解淀粉芽孢杆菌生物有机肥防控土壤氮挥发 杨亚红, 薛莉霞, 孙波, 张宝, 庄绪亮, 庄国强, 白志辉 (4711)

外源磷对镉胁迫下水稻生长及镉累积转运的影响 霍洋, 仇银燕, 周航, 胡雨丹, 邓鹏辉, 魏宾纭, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (4719)

水稻不同生育期 As 胁迫下 As 累积关键生育期 邓鹏辉, 蔡雅琴, 周航, 刘雅, 杨文俊, 辜娇峰, 廖柏寒 (4726)

铅锌矿区玉米中重金属污染特征及健康风险评价 周艳, 王金忠, 李群, 黄剑波, 张胜田, 龙涛, 邓绍坡 (4733)

浙江省台州市电子垃圾拆解地多溴联苯醚浓度水平分布特征和迁移趋势 魏抱楷, 柳晨, 王英, 金军 (4740)

重庆市酉阳县南部农田土壤重金属污染评估及来源解析 王锐, 邓海, 严明书, 何忠库, 周皎, 梁绍标, 曾琴琴 (4749)

重庆市畜禽粪便及菜田土壤中四环素类抗生素生态风险评价 彭秋, 王卫中, 徐卫红 (4757)

《环境科学》征订启事 (4435) 《环境科学》征稿简则 (4445) 信息 (4606, 4625, 4732)

紫外活化过硫酸盐降解水中三氯蔗糖动力学和机制

余韵¹, 陆金鑫¹, 吕贞², 彭明国^{1*}, 徐彬焜¹, 杜尔登¹, 郑璐¹

(1. 常州大学环境与安全工程学院, 常州 213164; 2. 常州市排水管理处, 常州 213016)

摘要:以新兴污染物人工甜味剂三氯蔗糖(SUC)为对象,研究紫外活化过硫酸盐(UV/PS)对其的降解效果.考察UV光强、PS投加量、溶液初始pH值和阴离子浓度等因素的影响,解析UV/PS降解SUC过程中的降解产物并评估其生态毒性.结果表明,对比单一UV和单一PS,UV/PS降解SUC效果更为明显,SUC降解反应速率常数随光强、PS投加量增加而增大,中性条件更有利于SUC降解,背景离子NO₃⁻和HCO₃⁻对UV/PS降解SUC有一定的抑制作用,而Cl⁻和SO₄²⁻促进降解过程.基于高分辨质谱HRMS和GC-MS解析出16种中间产物,降解过程主要涉及羟基化、氧化和醚裂解等反应.发光细菌毒性实验和ECOSAR预测结果表明,UV/PS降解SUC过程中会产生毒性高于母物质的中间产物,对生态环境存在潜在威胁.

关键词:三氯蔗糖(SUC);人工甜味剂(Ass);紫外/活化过硫酸盐;动力学;降解机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)10-4626-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202001046

Kinetics and Mechanism of Sucralose Degradation in Water Using UV-activated Persulfate Process

YU Yun¹, LU Jin-xin¹, LÜ Zhen², PENG Ming-guo^{1*}, XU Bin-kun¹, DU Er-deng¹, ZHENG Lu¹

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Office of Drainage Management, Changzhou 213016, China)

Abstract: The degradation of emerging pollutant artificial sweetener sucralose (SUC) using UV/persulfate (UV/PS). The effects of several process parameters, including UV light intensity, PS dosage, pH, and anion concentration, were also investigated. The degradation products and their toxicity during the UV/PS process were further analyzed and evaluated. It is reported that, compared with single UV or PS, the degradation of SUC by UV/PS was more obvious. The degradation rate constants increased with an increase in the light intensity and PS dosage. The SUC degradation could be improved under neutral conditions. The background ions NO₃⁻ and HCO₃⁻ could inhibit the degradation process, while Cl⁻ and SO₄²⁻ ions could accelerate the process. Sixteen intermediate products were identified using high-resolution mass spectrometry (HRMS) and GC-MS. Hydroxylation, oxidation, ether cracking, and other reactions were involved. A degradation path was further proposed. Moreover, luminescent bacteria toxicity test and ECOSAR prediction showed that the intermediates with higher toxicity could be produced during UV/PS, which could pose a potential threat to the ecological environment.

Key words: sucralose (SUC); artificial sweeteners (Ass); UV/persulfate; kinetics; degradation mechanism

人工甜味剂 (artificial sweeteners, Ass) 是一类人工合成或半合成物质,作为蔗糖替代品而广泛用于食品、饮料、个人护理、药物及动物饲料中.其中三氯蔗糖(sucralose, SUC)是一种氯原子选择性取代蔗糖分子中3个羟基而生成的氯化碳水化合物,由于结构与蔗糖相似,甜度高于蔗糖600~800倍,成为广泛应用的商业甜味剂^[1,2].三氯蔗糖化学性质稳定,常规废水处理工艺(如生物降解、絮凝和紫外消毒)对其去除效果有限^[3,4].由于其广泛存在性和显著持久性,三氯蔗糖被美国环境保护局(USEPA)列为一种新兴污染物(emerging contaminant, EC)^[5].Wiklund等^[6]的研究发现,三氯蔗糖会明显抑制大型蚤的运动速度与摄取食物等行为,此外三氯蔗糖还会通过改变肠道菌群来诱导对葡萄糖的不良耐受性^[7].据报道,全球每年大概有10 000 t三氯蔗糖进入水环境中^[8].随着三氯蔗糖不断进入水体,并在水环境中产生浓度积累效应,可能对生态

系统和人类健康构成潜在威胁^[9,10].因此三氯蔗糖所带来的环境问题不容忽视.

高级氧化工艺(advanced oxidation processes, AOPs)是一类能有效去除水中难生物降解污染物的水处理技术.其中基于硫酸根自由基(SO₄⁻·)的活化过硫酸盐(persulfate, PS)高级氧化工艺备受关注.由于SO₄⁻·半衰期较长,可与有机污染物充分接触,与基于羟基自由基(·OH)的传统氧化方法相比,活化过硫酸盐(UV/PS)氧化能力更为显著^[11,12],可有效去除水中卡磺胺甲噁唑^[13]、苯胺^[14]和双氯芬酸^[15]等污染物.

收稿日期: 2020-01-06; 修订日期: 2020-04-06

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017X07202004); 常州市科技支撑计划项目(CE20185027); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX19_0639); 江苏省国际科技合作项目(BZ2018019); 江苏高校中青年教师境外研修项目

作者简介: 余韵(1995~),女,硕士研究生,主要研究方向为水质安全保障技术, E-mail: 1500354839@qq.com

* 通信作者, E-mail: pmg@cczu.edu.cn

本研究以典型人工甜味剂 SUC 为目标污染物, 建立 UV/PS 降解 SUC 的动力学模型, 考察 UV 光强、PS 投加量、溶液初始 pH 值及阴离子等因素对 SUC 降解效果的影响, 解析降解过程中产生的中间产物, 并评估其生态风险, 以期为 UV/PS 去除含 SUC 废水或环境水体提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

SUC 购于 Aladdin 公司(中国), 甲醇(HPLC 级)购于 Sigma 公司(美国), 衍生剂 BSTFA/TMCS (99:1) 购于 Aladdin 公司(中国), CH_2Cl_2 购于永华化学科技(江苏)公司, 其他试剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、HCl、NaOH、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 KH_2PO_4 、 Na_2SO_3 、 NaHCO_3 、NaCl、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 均为分析纯, 购自上海国药集团。本实验用水均为超纯水(电阻率 $18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 实验装置

降解过程在光反应装置中进行。波长 254 nm 低压汞灯(Philips, 上海)悬挂于 50 mL 玻璃反应皿上方, 采用磁力搅拌器(HJ-6, 江苏金怡)确保反应体系均匀, 通过改变反应皿与汞灯的距离来调节 UV 强度, 采用紫外辐射计(UV-B, 北师大光电仪器厂)来测定 UV 光强。

1.3 实验方法与过程

取一定体积 SUC ($0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液于反应皿中, 使用磷酸盐缓冲溶液($0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、稀盐酸($0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 或氢氧化钠($0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 调节溶液 pH 值, 加入一定体积的 PS ($0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。打开 UV 汞灯, 开始降解反应。每隔一段时间取样, 加入 Na_2SO_3 ($5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 淬灭降解反应。采用 HPLC-MS/MS 测定剩余 SUC 浓度。所有条件下的反应均重复 3 次, 取平均值。

1.4 SUC 及其中间产物分析

使用 HPLC-MS/MS (Thermo TSQ quantum Access Max) 测定 SUC 浓度, 色谱条件: Thermo Accucore C18 色谱柱($3 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, $2.6 \mu\text{m}$); 流动相为水和甲醇, 梯度洗脱; 流速 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温 25°C 。质谱条件: SRM, 负离子扫描, 子母离子对 m/z : 394.8/394.0, 碎裂电压 10 eV 。

根据美国 EPA1694 标准方法^[16], 采用全自动固相萃取仪 SPE(432-EVA32) 对 SUC 降解液进行固相萃取。随后采用高分辨率液相质谱 HRMS Orbitrap (Q-E Plus) 对 SUC 降解中间产物进行定性分析, 色谱条件为: Waters HSS T3 色谱柱($2.1 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, $1.7 \mu\text{m}$); 流动相为甲醇和水。正负离子同时扫描。

离子源参数: 鞘气流速 $12 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 毛细管温度 32°C , 喷雾电压 4 kV , S 透镜射频能级 50。其他 MS 条件包括: 扫描范围 $70 \sim 600 \text{ m/z}$, 动态排除 5 s, HCD 碰撞能量值 (CE%) 35, 质量分辨率为 70 000。数据分析采用 Xcalibur 4.1 软件。

使用 GC-MS (Thermo Trace ISQLT) 鉴定 SUC 降解末期生成的小分子有机酸。降解液经旋转蒸发器 (XD-5000ADQ 上海贤德) 蒸干后, 以 CH_2Cl_2 为萃取剂, BSTFA/TMCS (99:1) 为硅烷化试剂, 70°C 下硅烷化衍生 60 min。GC-MS 进样分析条件为: Thermo TG-624 色谱柱 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 1.4 \mu\text{m}$); 载气流量 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样体积 $1 \mu\text{L}$, 进样口温度 280°C , 无分流进样; 升温程序: 50°C 保持 3 min, $50 \sim 150^\circ\text{C}$ ($20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 保持 0 min, $150 \sim 280^\circ\text{C}$ ($10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 保持 3 min。采用全扫模式, 范围 $50 \sim 500 \text{ m/z}$ 。

1.5 生态毒性风险评价

选用海洋发光细菌——费氏弧菌 (*Vibrio fischeri*) 作为指示细菌测定 UV/PS 降解 SUC 过程中反应液的毒性变化。采用生物毒性检测仪 (ATD-P1, 北京金达清创) 测定发光细菌的发光强度, 通过水样对发光细菌的相对抑制率来反映毒性的强弱。每个样品测定 3 次作为平行数据, 并在前后设置两组空白对照, 发光细菌的相对抑制率 (I) 见式 (1)。

$$I = \frac{L_0 - L_t}{L_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, L_t 为样品发光强度, L_0 为阴性对照发光强度。

2 结果与讨论

2.1 单一 UV、单一 PS 及 UV/PS 反应条件比较

在 UV 光强 $0.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, PS 浓度 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, SUC 初始浓度 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH 值为 7.0 的实验条件下, 分别考察了 SUC 在单一 UV、单一 PS 及 UV/PS 反应条件下的降解情况, 并用准一级动力学方程拟合实验数据 [式 (2)、式 (3)], 结果见图 1。

$$d[\text{SUC}]_t/dt = -k'_{\text{app}}[\text{SUC}]_t \quad (2)$$

$$k'_{\text{app}} = -\frac{\ln\left(\frac{[\text{SUC}]_t}{[\text{SUC}]_0}\right)}{t} \quad (3)$$

式中, $[\text{SUC}]_t$ 表示 t 时刻该反应体系中 SUC 的浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{SUC}]_0$ 表示 SUC 初始浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; k'_{app} 为一级动力学速率常数, min^{-1} 。

图 1 表明, SUC 在单一 UV 和单一 PS 两种反应条件下 15 min 时降解率仅为 7.2% 和 3.3%, 基本没有去除。而在 UV/PS 反应条件下降解率可达

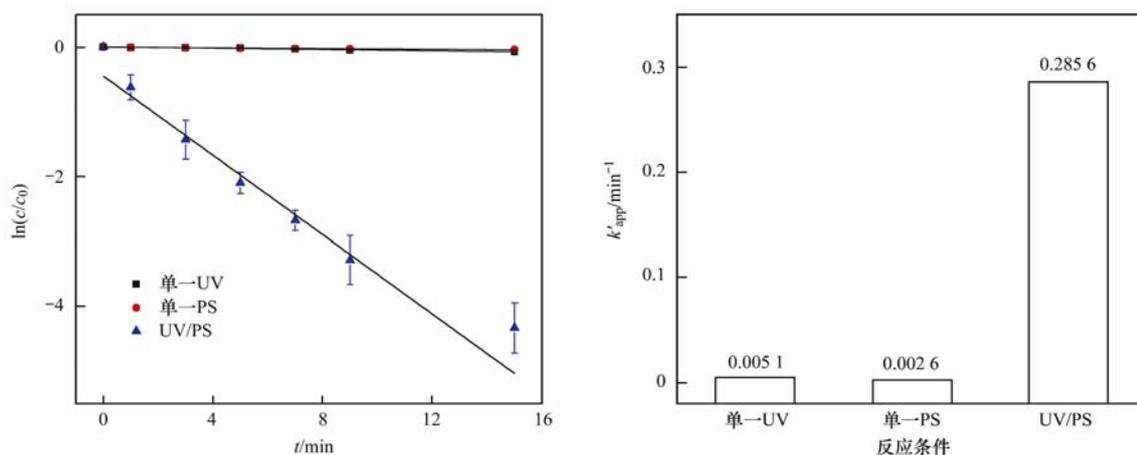
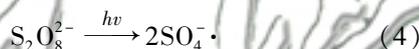


图1 单一 UV、单一 PS 和 UV/PS 对 SUC 降解的影响

Fig. 1 Effect of single UV photolysis, single PS, and UV/PS on SUC degradation

98.6%,与单一 UV 和单一 PS 两种反应条件相比, SUC 在 UV/PS 反应条件下的降解率有显著提高. 数据拟合结果表明, SUC 在 3 种反应条件下的降解反应均符合准一级反应动力学, 反应速率常数分别为 0.005 1、0.002 6 和 0.285 6 min^{-1} . UV 和 PS 的结合, 明显提升了 SUC 降解效果.



水溶液中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在紫外线 UV 激发下, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子会生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ ^[17] [式(4)、式(5)], 而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有较高的氧化能力, 可快速氧化有机污染物^[18]. 因此 UV 和 PS 协同作用加速了 SUC 的降解.

2.2 UV 光强对 SUC 降解反应的影响

在 PS 浓度为 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, SUC 初始浓度 $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 pH 值为 7 的条件下, 考察不同光强对 SUC 降解反应的影响, 结果见图 2.

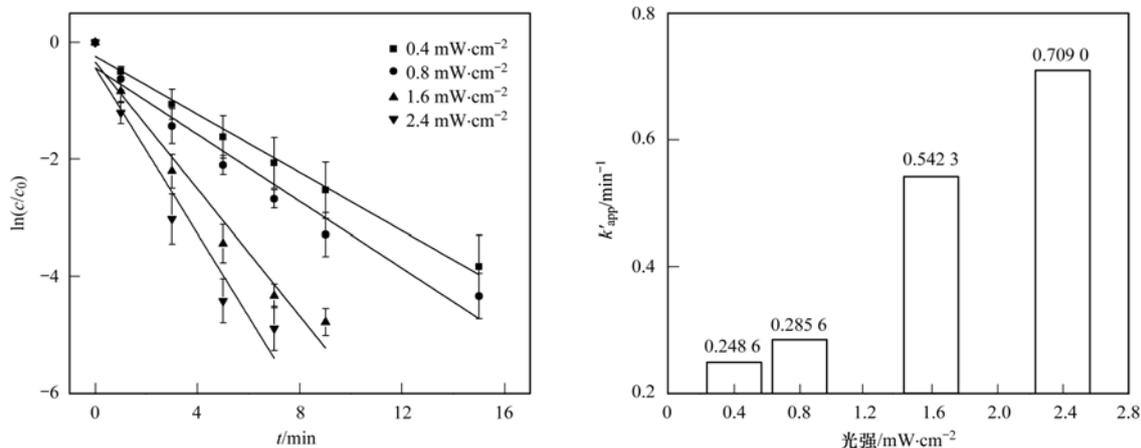


图2 UV 光强对 UV/PS 降解 SUC 的影响

Fig. 2 Effect of UV intensity on SUC degradation using UV/PS

由图 2 可知, 随着光强增加, 反应速率常数逐渐增加, SUC 降解效果显著. 当光强从 $0.4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增大到 $2.4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 反应速率常数由 $0.248 6 \text{ min}^{-1}$ 上升至 $0.709 0 \text{ min}^{-1}$. 由于光强大小会影响 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成, 因此随着光强的增加, 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 增多. PS 初始浓度保持不变, 增大 UV 光强, 单位时间内产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 增多, 从而加快 SUC 的降解速率.

2.3 PS 浓度对 SUC 降解反应的影响

PS 浓度是影响有机物降解效率的主要因素之一. 在 UV 光强 $0.8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, SUC 初始浓度 $0.01 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液初始 pH 值为 7 的实验条件下, 考察

不同 PS 浓度对 SUC 降解反应的影响, 结果见图 3.

由图 3 可知, 当氧化剂 PS 浓度从 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应速率常数由 $0.068 4 \text{ min}^{-1}$ 上升至 $0.498 9 \text{ min}^{-1}$, 结果表明 SUC 降解速率随氧化剂 PS 浓度的增加而提高. 这是因为在 SUC 初始浓度一定时, 增加 PS 的浓度会产生更多 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 从而有效促进 SUC 的降解反应. 有研究表明^[19] 过量浓度的 PS 会和生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 进一步反应, 导致 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 浓度下降, 从而抑制目标污染物的降解. 本研究中 PS 浓度为 $0.2 \sim 1.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 尚未观察到抑制 SUC 降解现象.

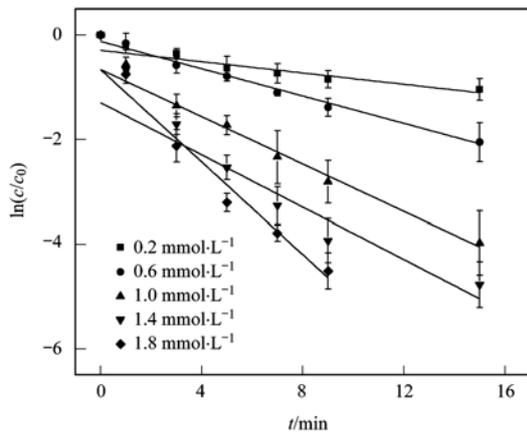
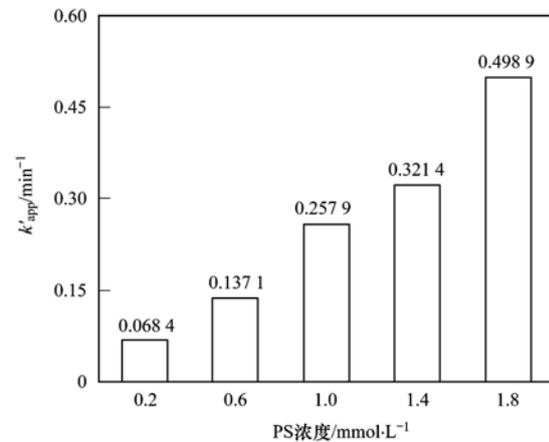


图3 PS浓度对UV/PS降解SUC的影响

Fig. 3 Effect of PS doses on SUC degradation using UV/PS



2.4 溶液初始 pH 值对 SUC 降解反应的影响

在 UV 光强 $0.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, PS 浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, SUC 初始浓度 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,

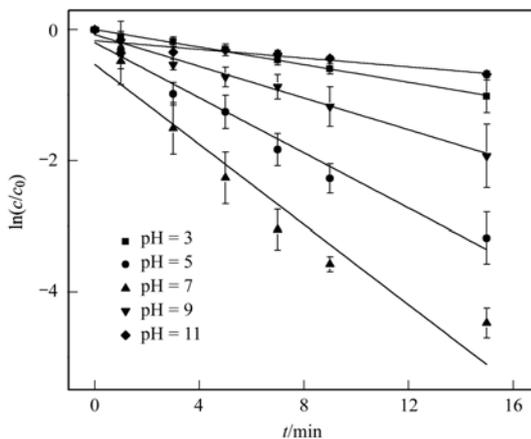
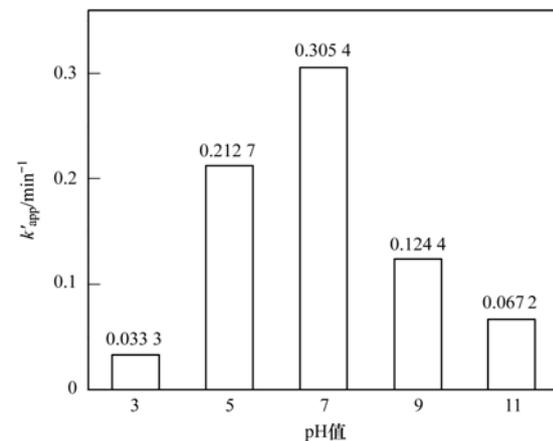


图4 溶液初始 pH 值对 UV/PS 降解 SUC 反应的影响

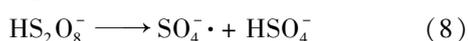
Fig. 4 Effect of pH value on SUC degradation using UV/PS

考察了不同溶液初始 pH 值对 SUC 降解反应的影响, 结果见图 4.

由图 4 可知, 在溶液初始 pH 值为 3、5、7、9 和



11 时对应的反应速率常数分别为 0.0333 、 0.2127 、 0.3054 、 0.1244 和 0.0672 min^{-1} , 在酸性和碱性条件下 SUC 降解速率常数明显下降, 中性条件下 SUC 降解速率常数达到最大. 酸性条件下, 溶液中 H^+ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应会生成活性较弱的 HSO_4^{\cdot} 和 HSO_4^- [式 (6) ~ (8)], 而 HSO_4^{\cdot} 和 HSO_4^- 会同 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 争夺 SUC, 抑制 SUC 的降解^[20]. 碱性条件下, 溶液中部分 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会与 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$ ^[21] [式 (9)], 当溶液 pH 值由 9 上升至 11 时, 溶液中 $\cdot\text{OH}$ 不断增加, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 减少, 由于 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位 ($1.8 \sim 2.4 \text{ V}$) 低于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化还原电位 ($2.5 \sim 3.1 \text{ V}$), 因此碱性条件下反应速率会明显降低^[22].



2.5 阴离子对 UV/PS 降解 SUC 反应的影响

环境水体中广泛存在大量阴离子, 为考察常见阴离子对 UV/PS 降解 SUC 的影响, 在 UV 光强 $0.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, PS 浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, SUC 初始浓度 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 考察 HCO_3^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 这 4 种阴离子对 SUC 降解的影响. 阴离子浓度均为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 结果见图 5 所示.

从图 5 可知, 未投加阴离子时, UV/PS 降解 SUC 的反应速率常数为 0.1824 min^{-1} , 投加阴离子 HCO_3^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 后的反应速率常数分别为 0.0813 、 0.2302 、 0.1692 和 0.2835 min^{-1} . 结果表明, HCO_3^- 、 NO_3^- 对 SUC 的降解反应有一定抑制作用, Cl^- 、 SO_4^{2-} 对 SUC 的降解反应有一定促进作用, 其中 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 对 SUC 降解反应的影响较显著. 由于部分 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会与 Cl^- 反应生成 Cl^{\cdot} 、 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 、 Cl_2 、 HOCl 和 ClHO^{\cdot} 等活性氯成分, 其中 Cl^{\cdot} 具有

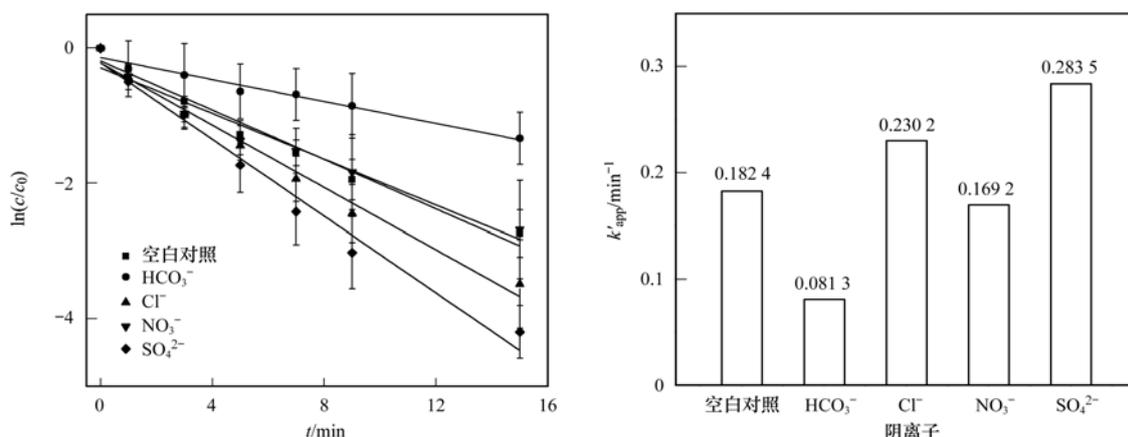


图5 阴离子对UV/PS降解SUC反应的影响

Fig. 5 Effect of different anions on SUC degradation using UV/PS

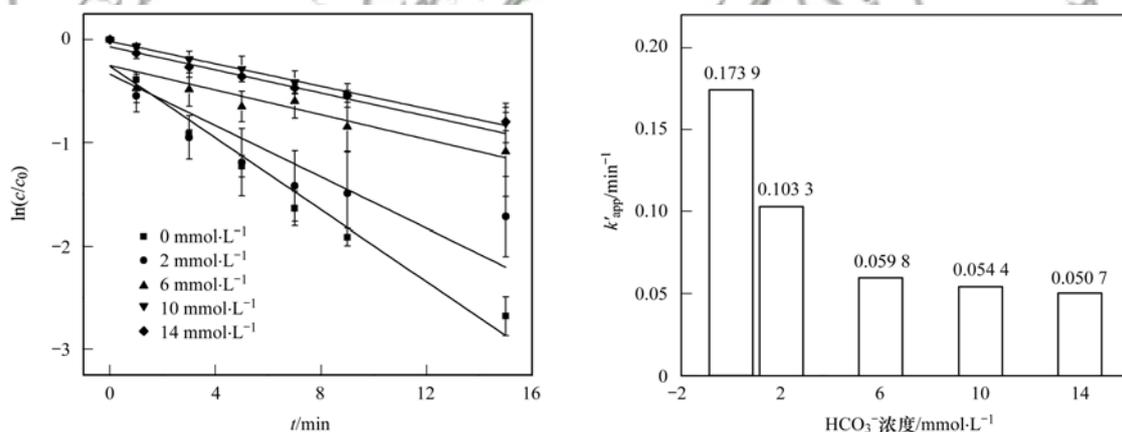
强氧化性,在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与主要活性氯成分 Cl^{\cdot} 、 Cl_2 和 HOCl 的双重作用下,加速了SUC的降解^[23,24].研究表明^[25,26] NO_3^- 在光强激发作用下会产生 NO_2^- 、 O_2 、 NO_2^{\cdot} 、和 $\text{O}^{\cdot-}$,其中 NO_3^- 、 NO_2^- 会迅速与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生反应生成 NO_3^{\cdot} 、 NO_2^{\cdot} ,消耗了反应体系内的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,从而导致SUC降解效率的降低.

2.5.1 HCO_3^- 浓度对降解SUC的影响

碳酸氢根离子(HCO_3^-)是一种广泛存在于环境

水体中的阴离子,因此考察 HCO_3^- 对UV/PS降解SUC的影响具有重大意义.在UV光强 $0.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,PS浓度 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,SUC初始浓度 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,考察在不同 HCO_3^- 浓度条件下SUC的降解情况,结果见图6.

由图6可知,随着 HCO_3^- 浓度的增加,SUC的降解速率逐渐降低.当 HCO_3^- 浓度从0上升至 $14 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应速率常数从 0.1739 min^{-1} 下降至

图6 HCO_3^- 浓度对UV/PS降解SUC反应的影响Fig. 6 Effect of HCO_3^- on SUC degradation using UV/PS

0.0507 min^{-1} ,表明随着 HCO_3^- 浓度的增加, HCO_3^- 对UV/PS降解SUC有明显抑制作用.体系中的 HCO_3^- 以及电离产生的 CO_3^{2-} 均会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应产生 SO_4^{2-} ,消耗体系内的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 浓度,从而抑制SUC的降解^[27,28] [式(10)~(12)].

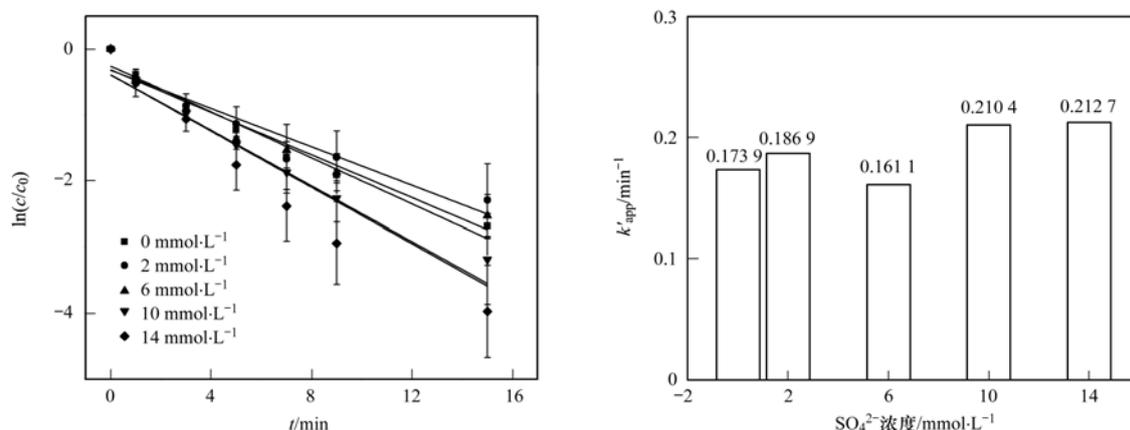


2.5.2 SO_4^{2-} 浓度对降解SUC的影响

鉴于上述实验中背景离子 SO_4^{2-} 对SUC的降解

有一定影响,因此在UV光强 $0.8 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,PS浓度 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,SUC初始浓度 $0.01 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的中性实验条件下,进一步考察在不同 SO_4^{2-} 浓度下SUC的降解情况,结果见图7.

由图7可知,当 SO_4^{2-} 浓度从0上升至 $14 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应速率常数由 0.1739 min^{-1} 上升至 0.2127 min^{-1} ,表明随着 SO_4^{2-} 浓度的增加,对UV/PS降解SUC起到一定的促进作用.研究表明^[29] SO_4^{2-} 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应会生成 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和具有强还原性的水合电子 e_{aq}^- (还原电位为 -2.9 V),而 e_{aq}^- 会与污染物快速反应从而加快SUC的降解[式

图7 SO₄²⁻ 浓度对 UV/PS 降解 SUC 反应的影响Fig. 7 Effect of SO₄²⁻ on SUC degradation using UV/PS

(13)].



2.6 中间产物与降解机制

使用 HRMS、GC-MS 进行质谱分析, 解析出 16 种 SUC 降解中间产物 (HRMS 检测出 12 种, GC-MS

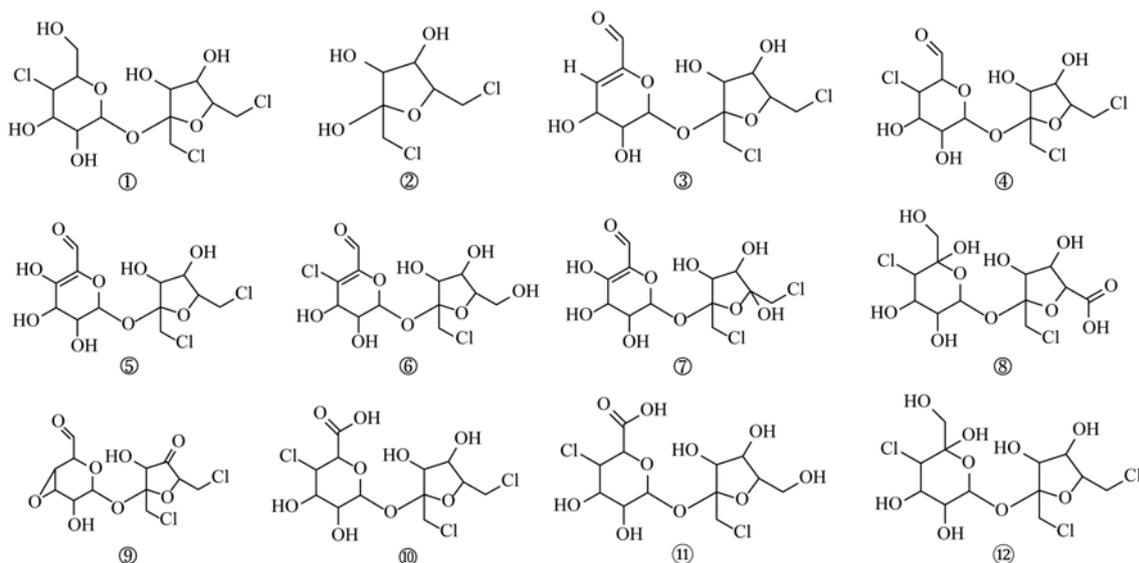
检测出 4 种), 结果见图 8、表 1 及表 2. SUC 受氯同位素影响有 3 个分子离子峰, 质荷比 m/z 分别是 395.007 5、397.004 5 和 399.001 3 [图 8 (a)], 二级谱图中存在 m/z 68.315 7、87.007 6 和 143.034 3 等 3 个主要碎片离子 [图 8 (b)].

表 1 HRMS 检测下 SUC 及中间产物质谱参数¹⁾

Table 1 Mass spectroscopy parameters of SUC and its intermediates detected using HRMS

序号	化合物	保留时间/min	分子式	[M-H] ⁻			结构式 (见下图)
				理论质荷比	实际质荷比	化学位移/ppm	
1	SUC	5.26	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₃ O ₈	395.007 3	395.007 5	0.51	①
2	Pr216	3.23	C ₆ H ₁₀ Cl ₂ O ₄	214.988 3	214.988 2	-0.47	②
3	Pr358	4.98	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ O ₈	357.014 9	357.015 4	1.40	③
4	Pr394	6.01	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₃ O ₈	392.991 6	392.992 2	1.53	④
5	Pr374-a	4.47	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ O ₉	373.009 9	373.010 4	1.34	⑤
6	Pr374-b	5.18	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ O ₉	373.009 9	373.010 3	1.07	⑥
7	Pr390	3.70	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ O ₁₀	389.004 8	389.005 4	1.54	⑦
8	Pr408	3.56	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₂ O ₁₁	407.015 3	407.015 8	1.23	⑧
9	Pr356	4.73	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ O ₈	354.999 3	354.999 8	1.41	⑨
10	Pr410	2.85	C ₁₂ H ₁₇ Cl ₃ O ₉	408.986 5	408.986 8	0.73	⑩
11	Pr392	3.17	C ₁₂ H ₁₈ Cl ₂ O ₁₀	391.020 4	391.021 0	1.53	⑪
12	Pr412	4.33	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₃ O ₉	411.002 2	411.002 8	1.46	⑫

1) HRMS 质谱检测为负离子模式



基于 SUC 与产物结构探索反应路径. 在降解过程中, 主要发生羟基化、氧化和醚裂解等反应. 在 UV 照射和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的联合作用下, $\cdot\text{OH}$ 诱导 SUC 经羟基化反应生成 Pr412 [图 8(f)], Pr412 经羟基化和氧化反应后生成 Pr408^[30]. SUC 经醚裂解反应可直接生成 Pr216. SUC 六元环上的醇羟基被氧化成醛结构产物 Pr394, Pr394 经羟基化、脱水和氧化等反应生成 Pr356^[31], 经氧化反应生成 Pr410. 此外,

Pr394 经脱氯反应脱去六元环上的 HCl 生成 Pr358 [图 8(e)]^[32], 继而 Pr358 经羟基化反应生成同分异构体 Pr374-a [图 8(c)] 和 Pr374-b [图 8(d)]^[33]. Pr394-a 和 Pr410 分别经羟基化反应后生成羟基化产物 Pr390 和 Pr392. 随后以上产物进一步发生醚裂解、羟基化和氧化反应生成产物乳酸、乙醇酸、甲基丙二酸和乙二酸等小分子有机酸 (表 2). 基于以上分析, 提出 SUC 可能的降解反应路径, 见图 9.

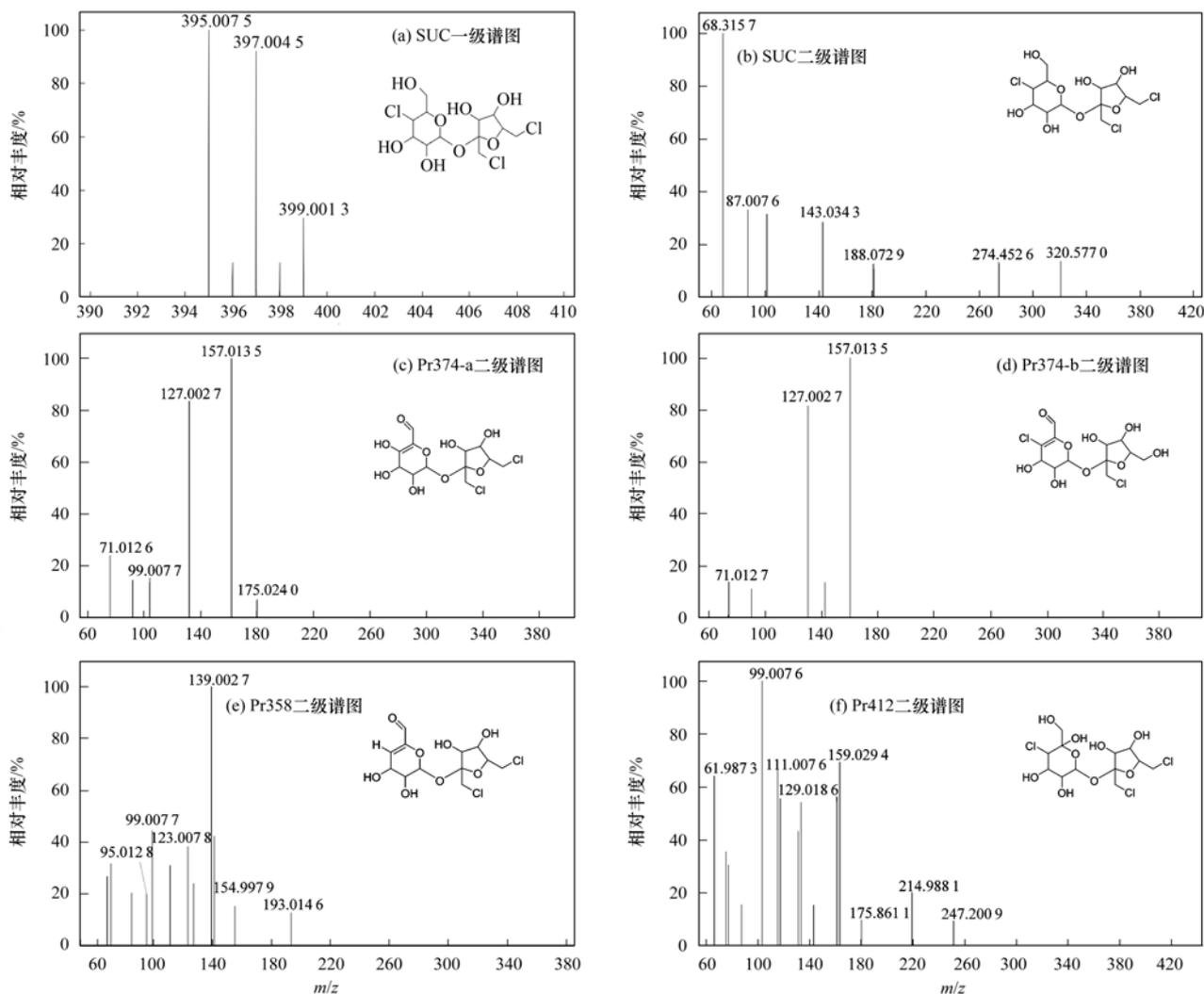


图 8 SUC 和部分降解产物质谱图

Fig. 8 Mass spectrum of SUC and several products

表 2 GC-MS 检测下 SUC 中间产物质谱参数

Table 2 Mass spectroscopy paramaters of SUC intermediates detected using GC-MS

序号	化合物	保留时间/min	分子式	相对分子质量	结构式 (见下图)
1	乳酸(2TMS)	10.75	$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Si}_2$	234.1102	①
2	乙醇酸(2TMS)	11.19	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}_2$	220.0945	②
3	乙二酸(2TMS)	13.03	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Si}_2$	234.0738	③
4	甲基丙二酸(2TMS)	18.09	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Si}_2$	262.1051	④

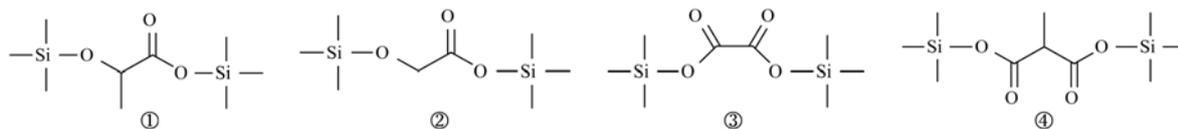


表 3 利用 ECOSAR 预测 SUC 及其中间产物的急性毒性/mg·L⁻¹Table 3 Estimated acute toxicity of SUC and its intermediates using ECOSAR software/mg·L⁻¹

物质	96 h-LC ₅₀ (鱼)	48 h-LC ₅₀ (水蚤)	96h-EC ₅₀ (绿藻)
SUC	163 000	48 637.7	44 337
Pr216	23 905.1	8 068.8	7 382.2
Pr358	268 000	75 811.7	68 992.6
Pr394	170 000	50 689	46 200.3
Pr374-a	1 750 000	418 000	378 000
Pr374-b	19 900 000	3 800 000	3 420 000
Pr390	1 740 000	418 000	379 000
Pr408	1510 000	369 000	334 000
Pr356	334.4	174.8	162.1
Pr410	105 000	32 809.8	29 947.9
Pr392	19 700 000	3 800 000	3 410 000
Pr412	3 560 000	805 000	728 000
乳酸	168 000	67 876.8	39 658.6
乙醇酸	355 000	152 000	95 559.1
乙二酸	177 000	79 065.5	51 783.7
甲基丙二酸	336 000	148 000	94 881.2

菌急性毒性实验所得结论相符. 因此活化过硫酸盐降解三氯蔗糖过程中毒性中间产物及其生态风险仍需进一步深入研究, 以保证水质安全.

4 结论

(1) UV/PS 体系可高效去除 SUC, 降解过程符合准一级反应动力学.

(2) SUC 降解速率常数随着 UV 光强、PS 投加量增大而增大, 在中性条件下降解效果最好. 阴离子 HCO₃⁻ 和 NO₃⁻ 有一定抑制作用, 而 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 促进降解过程, 其中 HCO₃⁻ 的抑制作用和 SO₄²⁻ 的促进作用较明显.

(3) 通过 HRMS 和 GC-MS 共解析出 16 种中间产物, 在 UV/PS 降解 SUC 过程中主要涉及羟基化、氧化和醚裂解等反应.

(4) 发光细菌毒性实验和 ECOSAR 预测结果表明, UV/PS 降解 SUC 过程中会产生急性毒性高于母物质的中间产物, 对生态环境存在潜在威胁.

参考文献:

- [1] Sharma V K, Oturan M, Kim H. Oxidation of artificial sweetener sucralose by advanced oxidation processes: a review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(14): 8525-8533.
- [2] 马晓雁, 余齐, 黄富, 等. 水环境中新兴污染物三氯蔗糖的研究进展[J]. *环境科学研究*, 2018, **31**(9): 1495-1503.
Ma X Y, Yu Q, Huang F, *et al.* Research advances on the emerging contaminants sucralose in aqueous system [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(9): 1495-1503.
- [3] Scheurer M, Storck F R, Brauch H J, *et al.* Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners[J]. *Water Research*, 2010, **44**(12): 3573-3584.
- [4] Keen O S, Linden K G. Re-engineering an artificial sweetener: transforming sucralose residuals in water via advanced oxidation

[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(13): 6799-6805.

- [5] Richardson S D, Ternes T A. Water analysis: emerging contaminants and current issues [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, **83**(12): 4614-4648.
- [6] Wiklund A K, Breitholtz M, Bengtsson B E, *et al.* Sucralose-An ecotoxicological challenger? [J]. *Chemosphere*, 2012, **86**(1): 50-55.
- [7] Suez J, Korem T, Zeevi D, *et al.* Artificial sweeteners induce glucose intolerance by altering the gut microbiota [J]. *Nature*, 2014, **514**(7521): 181-186.
- [8] Toth J E, Rickman K A, Venter A R, *et al.* Reaction kinetics and efficiencies for the hydroxyl and sulfate radical based oxidation of artificial sweeteners in water [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2012, **116**(40): 9819-9824.
- [9] Lillicrap A, Langford K, Tollefsen K E. Bioconcentration of the intense sweetener sucralose in a multitrophic battery of aquatic organisms [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, **30**(3): 673-681.
- [10] Luo J Y, Zhang Q, Cao M, *et al.* Ecotoxicity and environmental fates of newly recognized contaminants-artificial sweeteners: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **653**: 1149-1160.
- [11] Shukla P, Wang S B, Singh K, *et al.* Cobalt exchanged zeolites for heterogeneous catalytic oxidation of phenol in the presence of peroxymonosulphate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **99**(1-2): 163-169.
- [12] Wang J L, Wang S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **334**: 1502-1517.
- [13] Zhang Y Y, Li L Y, Pan Z H, *et al.* Degradation of sulfamethoxazole by UV/persulfate in different water samples: influential factors, transformation products and toxicity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **379**: 122354.
- [14] 韩东晖, 李瑛, 李开明, 等. UV 强化草酸络合 Fe³⁺ 活化过硫酸盐氧化降解苯胺 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(9): 4257-4264.
Han D H, Li Y, Li K M, *et al.* Enhanced degradation of aniline by PS oxidation in the presence of UV and ferric oxalate [J].

- Environmental Science, 2018, **39**(9): 4257-4264.
- [15] Fu Y Y, Gao X S, Geng J J, *et al.* Degradation of three nonsteroidal anti-inflammatory drugs by UV/persulfate: degradation mechanisms, efficiency in effluents disposal [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **356**: 1032-1041.
- [16] Sapozhnikova Y, Hedgespeth M, Wirth E, *et al.* Analysis of selected natural and synthetic hormones by LC-MS-MS using the US EPA method 1694 [J]. Analytical Methods, 2011, **3**(5): 1079-1086.
- [17] Acero J L, Benítez F J, Real F J, *et al.* Degradation of selected emerging contaminants by UV-activated persulfate: Kinetics and influence of matrix constituents [J]. Separation and Purification Technology, 2018, **201**: 41-50.
- [18] Brienza M, Katsoyiannis I A. Sulfate radical technologies as tertiary treatment for the removal of emerging contaminants from wastewater [J]. Sustainability, 2017, **9**(9): 1604.
- [19] Liu Y Q, He X X, Fu Y S, *et al.* Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254 nm activation of persulfate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **305**: 229-239.
- [20] 朱思瑞, 高乃云, 鲁仙, 等. 热激活过硫酸盐氧化降解水中双酚 A [J]. 中国环境科学, 2017, **37**(1): 188-194.
Zhu S R, Gao N Y, Lu X, *et al.* Degradation of bisphenol A in aqueous solution by thermally activated sulfate oxidation [J]. China Environmental Science, 2017, **37**(1): 188-194.
- [21] Gao Y Q, Gao N Y, Yin D Q, *et al.* Oxidation of the β -blocker propranolol by UV/persulfate: effect, mechanism and toxicity investigation [J]. Chemosphere, 2018, **201**: 50-58.
- [22] 高乃云, 胡翔豪, 邓靖, 等. 紫外激活过硫酸盐降解水中卡马西平研究 [J]. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2013, **41**(12): 117-122.
Gao N Y, Hu X H, Deng J, *et al.* Study on UV-activated persulfate oxidation of carbamazepine in water [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2013, **41**(12): 117-122.
- [23] Zhang W Q, Zhou S Q, Sun J L, *et al.* Impact of chloride ions on UV/H₂O₂ and UV/persulfate advanced oxidation processes [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(13): 7380-7389.
- [24] 蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 等. 热活化过硫酸盐降解三氯生 [J]. 环境科学, 2018, **39**(4): 1661-1667.
Jiang M D, Zhang Q Y, Ji Y F, *et al.* Degradation of triclosan by heat activated persulfate oxidation [J]. Environmental Science, 2018, **39**(4): 1661-1667.
- [25] Gu D M, Guo C S, Lv J P, *et al.* Removal of methamphetamine by UV-activated persulfate: Kinetics and mechanisms [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2019, **379**: 32-38.
- [26] Keen O S, Love N G, Linden K G. The role of effluent nitrate in trace organic chemical oxidation during UV disinfection [J]. Water Research, 2012, **46**(16): 5224-5234.
- [27] Deng J, Shao Y S, Gao N Y, *et al.* Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **222**: 150-158.
- [28] 孙昕, 史路肖, 张焱, 等. 真空紫外/过二硫酸盐去除饮用水中嗅味物质 [J]. 环境科学, 2018, **39**(5): 2195-2201.
Sun X, Shi L X, Zhang Y, *et al.* Removal of odorants in drinking water using VUV/persulfate [J]. Environmental Science, 2018, **39**(5): 2195-2201.
- [29] Shah N S, He X X, Khan H M, *et al.* Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: a comparative study [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **263**: 584-592.
- [30] Hu R K, Zhang L F, Hu J Y. Investigation of ozonation kinetics and transformation products of sucralose [J]. Science of the Total Environment, 2017, **603-604**: 8-17.
- [31] Xu Y, Wu Y, Zhang W, *et al.* Performance of artificial sweetener sucralose mineralization via UV/O₃ process: Kinetics, toxicity and intermediates [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **353**: 626-634.
- [32] Fu Y Y, Wu G, Geng J J, *et al.* Kinetics and modeling of artificial sweeteners degradation in wastewater by the UV/persulfate process [J]. Water Research, 2019, **150**: 12-20.
- [33] Fu Y Y, Li S N, Shi Y F, *et al.* Removal of artificial sweeteners using UV/persulfate: Radical-based degradation kinetic model in wastewater, pathways and toxicity [J]. Water Research, 2019, **167**: 115102.

CONTENTS

Analysis of Pollution Characteristics and Primary, Secondary Contributions of Firework Burnings in Qingdao During the Spring Festival	FANG Tian-ge, YAO Xiao-hong, MENG He, <i>et al.</i> (4345)
Characterization and Source Apportionment of PM _{2.5} Based on the Online Observation in Tianjin	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Li-wei, <i>et al.</i> (4355)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} in Beijing During 2017-2018	LI Huan, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4364)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Southern Beijing	DONG Gui-ming, TANG Gui-qian, ZHANG Jun-ke, <i>et al.</i> (4374)
Characteristics and Formation Mechanism of Three Haze Pollution Processes in Chengdu in Winter	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, YIN Han-mei, <i>et al.</i> (4382)
Distribution Characteristics and Source of Black Carbon Aerosols in the Northern Suburbs of Nanjing	XIE Feng, LIN Yu-chi, SONG Wen-huai, <i>et al.</i> (4392)
Assessment of Emergency Emission Reduction Effect During the Heavy Air Pollution Episodes in Beijing, Tianjin, Hebei, and Its Surrounding Area(“2+26” Cities) from October to December 2019	ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, WANG Wei, <i>et al.</i> (4402)
Variational Trend and Characteristics of Air Pollution in Baoding City	GOU Yin-yin, ZHANG Kai, LI Jin-juan, <i>et al.</i> (4413)
Emission Inventory of VOCs Components in Zhengzhou and Their Ozone Formation Potential	LU Xuan, ZHANG Rui-qin, HAN Luo-kai (4426)
Evolution and Evaluation of O ₃ and VOCs in Zhengzhou During the National Traditional Games of Ethnic Minorities Period	ZHAO Jin-shuai, YU Shi-jie, WANG Nan, <i>et al.</i> (4436)
Characteristics of Volatile Organic Compounds in Wood Coatings and Automotive Coatings in China	KE Yun-ting, SUN Yu-hang, CHENG Hai-rong, <i>et al.</i> (4446)
Influence of Typical Desulfurization Process on Flue Gas Particulate Matter of Coal-fired Boilers	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, LÜ Rui-he, <i>et al.</i> (4455)
Investigation on the Emission Difference of Air Pollutants from Common Residential Coal Stoves and Suggestions for Emission Reduction	ZHANG Yi-chen, XUE Chen-li, LIU Jie, <i>et al.</i> (4462)
Mobile Source Emission Inventory with High Spatiotemporal Resolution in Tianjin in 2017	LIU Geng, SUN Shi-da, SUN Lu-na, <i>et al.</i> (4470)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollution Sources Based on Second Pollution Source Census Data in Sichuan Province	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, LI Yuan, <i>et al.</i> (4482)
Preliminary Screening for the Urban Forest Against Combined Air Pollution	LI Pin, WEI Yan-yan, FENG Zhao-zhong (4495)
Spatial Distribution and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Plant Leaves in Baoji City	ZHANG Jun, LIANG Qing-fang, GAO Yu (4504)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Surface Water and Aquatic Organisms in Chaoshan Coastal Area along the South China Sea	XIU Cuo, WANG Chen-chen, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (4514)
Spatiotemporal Differentiation and Degradation Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments of Shanmei Reservoir and Its Inflowing River, Quanzhou, China	HAN Wen-liang, LIU Yu, FENG Kai-wen (4525)
Spatial-temporal Variations and the Regulators of Nitrate Status in Shallow Groundwater of the Typical Mountainous Agricultural Watershed in the Upper Reaches of the Yangtze River	JIANG Nan, ZHOU Ming-hua, LI Hong, <i>et al.</i> (4539)
Emission Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Typical Agricultural Small Watershed in Tuojiang River Basin	WANG Hong, XU Ya-ling, ZHANG Qi, <i>et al.</i> (4547)
Assessment of Potential Risk of Diffuse Pollution in Haihe River Basin Based Using DPERS Model	FENG Ai-ping, WANG Xue-lei, XU Yi, <i>et al.</i> (4555)
Impact of Spatial Heterogeneity of Precipitation on the Area Change in Critical Source Area of Non-point Sources Pollution	GAO Xiao-xi, ZUO De-peng, MA Guang-wen, <i>et al.</i> (4564)
Sedimentary Diatom Records Reveal the Succession of Ecosystem in Lake Xihu, Dali over the Past 50 Years	ZHANG Chen-xue, XU Min, DONG Yi-fan, <i>et al.</i> (4572)
Content and Distribution of Cadmium in Soil and Fluvial Sediments in the Sea-Land Interaction Zone	WANG Fang-ting, CHEN Zhi-hua, BAO Ke, <i>et al.</i> (4581)
Occurrence Characteristics and Quality Estimation of Microplastics in Drainage Ditches in Hetao Irrigation District of Inner Mongolia	WANG Zhi-chao, YANG Fan, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (4590)
Influence of Pervious/Impervious Pattern on Runoff and Pollution in Parcel-based Catchment	JIANG Zhi-hui, LIAO Yun-jie, XIE Wen-xia, <i>et al.</i> (4599)
Activating Efficiency of Iron-copper Bimetallic Organic Framework MIL-101(Fe, Cu) Toward H ₂ O ₂ for Degradation of Dyes	LIANG He, LIU Rui-ping, AN Xiao-qiang, <i>et al.</i> (4607)
Synergistic Reaction Mechanism of Cu ⁰ @Fe ₃ O ₄ Activated PMS for Degradation of <i>p</i> -nitrophenol	SHI Qing-qing, PU Sheng-yan, YANG Xi (4615)
Kinetics and Mechanism of Sucralose Degradation in Water Using UV-activated Persulfate Process	YU Yun, LU Jin-xin, LÜ Zhen, <i>et al.</i> (4626)
Microbial Community Structure for Sewage Wastewater Treatment Plants in Winter	SHANG Yue-fei, WANG Shen, ZONG Ni, <i>et al.</i> (4636)
Microbial Community Analysis of Different DN and PN-ANAMMOX Coupling Modes for Mature Landfill Leachate Treatment	LU Ming-yu, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (4644)
Analysis of Rapid Start-up and Mixed Nutritional Nitrogen Removal Performance of Complete Autotrophic Granular Sludge	QI Ze-kun, WANG Jian-fang, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4653)
Long-term Stability of Aerobic Granular Sludge Under Low Carbon to Nitrogen Ratio	YUAN Qiang-jun, ZHANG Hong-xing, CHEN Fang-yuan (4661)
Response of Bacterial and Fungal Communities to Chemical Fertilizer Reduction Combined with Organic Fertilizer and Straw in Fluvo-aquic Soil	WU Xian, WANG Rui, HU He, <i>et al.</i> (4669)
Characteristics of Soil Nutrients and Fungal Community Composition in Crop Rhizosphere Under Different Rotation Patterns	SUN Qian, WU Hong-liang, CHEN Fu, <i>et al.</i> (4682)
Effects of Short-term Application of Moutai-flavor Vinasse Biochar on Nitrogen Availability and Bacterial Community Structure Diversity in Yellow Soil of Guizhou Province	ZHANG Meng, LIU Yan-ling, WEI Quan-quan, <i>et al.</i> (4690)
Effects of Different Rotation Patterns of Oil-Rice on Methane and Nitrous Oxide Emissions in Rice Fields	CHEN You-de, ZHAO Yang, GAO Du-juan, <i>et al.</i> (4701)
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> Biofertilizer Mitigating Soil Ammonia Volatilization	YANG Ya-hong, XUE Li-xia, SUN Bo, <i>et al.</i> (4711)
Effects of Exogenous Phosphorus on Rice Growth and Cadmium Accumulation and Transportation Under Cadmium Stress	HUO Yang, QIU Yin-yan, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4719)
Key Stage of As Accumulation in Rice Under As Stress at Different Growth Stages	DENG Peng-hui, CAI Ya-qin, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (4726)
Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment of Corn Grains from a Pb-Zn Mining Area	ZHOU Yan, WAN Jin-zhong, LI Qun, <i>et al.</i> (4733)
Polybrominated Diphenyl Ether in E-waste Dismantling Sites in Taizhou City, Zhejiang Province: Concentration, Distribution, and Migration Trend	WEI Bao-kai, LIU Chen, WANG Ying, <i>et al.</i> (4740)
Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils in Southern Youyang County, Chongqing	WANG Rui, DENG Hai, YAN Ming-shu, <i>et al.</i> (4749)
Ecological Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Livestock Manure and Vegetable Soil of Chongqing	PENG Qiu, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong (4757)