

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征

陈其永, 郜允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年9月

第43卷 第9期
Vol.43 No.9

目次

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征	陈其永, 郇允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤 (4413)
面向二/三维城市形态指标的 PM _{2.5} 浓度调控模拟	李莎, 邹滨, 刘宁, 冯徽徽, 陈军, 张鸿辉 (4425)
减排背景下成都大气 PM _{2.5} 碳质组分特征	陈璐瑶, 于阳春, 黄小娟, 董贵明, 张军科 (4438)
青岛秋冬季 PM ₁₀ 中金属元素污染特征及健康风险评估	刘子杨, 张宜升, 张厚勇, 马子轸, 陶文鑫, 王娇, 薛莲, 彭倩倩, 杜金花, 赵娇娇, 彭亮, 孙英杰 (4448)
港口地区大气 PM _{2.5} 中多环芳烃污染特征及来源分析	王鹏程, 杨凌霄, 别淑君, 黄琦, 齐安安, 虞雄, 王滢铭, 徐鹏, 张天琪, 王文兴 (4458)
天津市冬季道路颗粒物粒径分布及来源解析	张国涛, 殷宝辉, 白雯宇, 郭丽瑶, 王智宇, 张楠, 郑镇森, 张利文, 杨文, 韩斌, 白志鹏 (4467)
北京市生物源一次气溶胶浓度变化特征及影响因素	梁林林, 刘畅, 刘旭艳, 徐婉筠, 张根, 程红兵, 刘雨思 (4475)
北京市城区夏季 VOCs 变化特征分析与来源解析	孟祥来, 孙扬, 廖婷婷, 张琛, 张成影 (4484)
东莞工业集中区夏季臭氧污染与非污染期间 VOCs 组分特征及其来源	周振, 肖林海, 费蕾蕾, 余纬, 林满, 黄筠筠, 张智胜, 陶俊 (4497)
生活垃圾填埋场恶臭污染的时空变化与膜阻隔效果	何品晶, 李健晨, 吕凡, 章骅, 邵立明 (4506)
不同年份太湖水域全氟化合物健康风险源解析对比	武婷, 孙善伟, 樊境朴, 鲁富蕾, 郭昌胜, 徐建 (4513)
沱江流域典型及新兴全氟/多氟化合物的污染特征及来源解析	宋娇娇, 汪艺梅, 孙静, 方淑红 (4522)
白洋淀不同类型水体表层沉积物重金属的赋存形态及风险	许梦雅, 张超, 单保庆, 刘操 (4532)
喹诺酮类抗生素在城市典型水环境中的分配系数及其主要环境影响因子	剧泽佳, 付雨, 赵鑫宇, 陈慧, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐 (4543)
石家庄地下水中喹诺酮类抗生素生态风险及其与环境因子的相关性	陈慧, 剧泽佳, 赵鑫宇, 付雨, 崔建升, 张璐璐 (4556)
不同淹水环境下湖泊沉积物 DOM 的特征与来源	陈佳, 李忠武, 金昌盛, 文佳骏, 聂小东, 王磊 (4566)
晋城市沁河流域秋季浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系	高梦蝶, 李艳粉, 李艳利, 孙昂, 田爽, 张春晖, 耿亚平, 李林霞 (4576)
不同配置绿色屋顶径流水质特征及综合评价	章孙逊, 张守红, 闫婧, 王任重远, 杨航 (4587)
紫外光化过硫酸盐降解磷酸氯喹	李阳, 许玻琨, 邓琳, 罗伟 (4597)
微气泡臭氧氧化预处理实际制药废水去除 SS 和有机物性能	刘春, 陈蕊, 张静, 杨旭, 陈晓轩, 郭延凯, 武明泽, 庞勃 (4608)
废水排放对近海环境中抗生素抗性基因和微生物群落的影响	陈嘉瑜, 苏志国, 姚鹏城, 黄备, 张永明, 温东辉 (4616)
生物炭和秸秆还田对微咸水滴灌棉田土壤真菌群落结构多样性的影响	郭晓雯, 陈静, 鲁晓宇, 李远, 陶一凡, 闵伟 (4625)
有机物料投入对喀斯特地区土壤磷素赋存形态与含 <i>phoD</i> 基因细菌群落的影响	夏鑫, 乔航, 孙琪, 刘坤平, 陈香碧, 何寻阳, 胡亚军, 苏以荣 (4636)
煤矿矿区复垦植被类型对土壤微生物功能基因和酶活的影响	宁岳伟, 刘勇, 张红, 李君剑 (4647)
生物炭施用对黄壤土壤养分及酶活性的影响	袁访, 李开钰, 杨慧, 邓承佳, 梁红, 宋理洪 (4655)
黄河源区斑块化退化高寒草甸土壤细菌群落多样性变化	孙华方, 李希来, 金立群, 赵玉蓉, 李成一, 张静, 宋梓涵, 苏晓雪, 刘凯 (4662)
模拟氮沉降对三江平原小叶章湿地土壤微生物碳源利用能力的影响	翁晓虹, 隋心, 李梦莎, 刘赢男, 张荣涛, 杨立宾 (4674)
石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素空间分布特征及其与微生物群落相关性	赵鑫宇, 剧泽佳, 陈慧, 付雨, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐 (4684)
典型氧化还原环境中微塑料表面的微生物群落组成特征与构建机制	龚志伟, 马杰, 苏趋, 林亚楠, 董鑫磊, 周立昌, 王宗平, 郭刚 (4697)
作物秸秆材料处理养殖废水中氮的周年去除效果及其对氮循环微生物丰度的影响	刘铭羽, 夏梦华, 蒋磊, 彭健, 陈坤, 赵聪芳, 李希, 孟岑, 曾睿, 王栋, 李裕元, 吴金水 (4706)
不同外碳源对尾水极限脱氮性能及微生物群落结构的影响	王伟, 赵中原, 张鑫, 由志鹏, 黄子晋, 彭永臻 (4717)
总氮提标改造工程的微生物群落结构分析	李海松, 王柯丹, 陈晓蕾, 阎登科, 许子聪, 胡培基 (4727)
IFAS 工艺处理南方低碳源污水的泥膜微生物互作规律分析	赫俊国, 江伟勋, 何卓义, 刘新平, 吴世华, 储昭瑞, 冯杰 (4736)
黄土高原土地利用方式对微塑料丰度和形态分布的影响	郝永丽, 胡亚鲜, 白晓雄, 郭胜利 (4748)
南方丘陵区土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价	王玉, 辛存林, 于爽, 薛红蕾, 曾鹏, 孙平安, 刘凡 (4756)
兰州市耕地“五毒”重金属的风险评价与归因分析	张利瑞, 彭鑫波, 马延龙, 康乐, 张妍娥, 王泉灵, 张松林 (4767)
石家庄市栾城区农田土壤重金属分布特征及作物风险评价	孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 郑国砥, 陈同斌, 刘杰 (4779)
典型城市土壤中重金属锑 (Sb) 的含量分布特征及风险评价	沈城, 叶文娟, 钱诗颖, 吴健, 朱旭东, 王敏 (4791)
有色金属矿业城市典型村镇土壤重金属污染评价及来源解析	汪峰, 黄言欢, 李如忠, 吴鸿飞 (4800)
柠檬酸及刈割强化象草修复镉污染土壤的效应	唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 周航, 曾鹏, 廖柏寒 (4810)
稻田干湿过程甲基化效率变化与关键影响因素分析	张玥, 李令仪, 文炯, 曾希柏, 苏世鸣 (4820)
外源茉莉酸对水稻幼苗根系砷积累及抗逆应答效应	李颜, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠 (4831)
秸秆还田配施化肥对土壤养分及冬小麦产量的影响	宋佳杰, 徐郁阳, 白金泽, 于琦, 程伯豪, 冯永忠, 任广鑫 (4839)
冬季绿肥对黄土高原旱作春玉米农田土壤温室气体排放的影响	张少宏, 王俊, 方震文, 付鑫 (4848)
庞泉沟自然保护区土壤呼吸空间分异性影响因素探索	李晓敏, 严俊霞, 杜自强, 王琰 (4858)
小型养殖塘水体中 CH ₄ 、CO ₂ 和 N ₂ O 浓度的时空变化特征及影响因素	石婕, 张弥, 邱吉丽, 万梓文, 赵若男, 谢燕红, 陈明健, 赵佳玉, 肖薇, 刘寿东 (4867)
丁基黄药对选矿区土壤吸附铅镉的影响	胡志浩, 郭朝晖, 冉洪珍, 肖细元, 彭驰, 李钰滢 (4878)
秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚的机制及其位能分布特征	商岑尧, 顾若婷, 张强, 谢慧芳, 王冰玉 (4888)
黄土高原地区生态脆弱性时空变化及其驱动因子分析	张良侠, 樊江文, 张海燕, 周德成 (4902)
植物促生菌在重金属生物修复中的作用机制及应用	马莹, 王玥, 石孝均, 陈新平, 李振轮 (4911)
《环境科学》征订启事 (4512) 《环境科学》征稿简则 (4735) 信息 (4696, 4790, 4887)	

紫外活化过硫酸盐降解磷酸氯喹

李阳, 许玻琿, 邓琳*, 罗伟

(东南大学土木工程学院, 南京 211189)

摘要:以抗新型冠状病毒肺炎药物——磷酸氯喹(CQP)为研究对象,考察其在紫外活化过硫酸盐体系(UV/PS)中的降解效果.通过竞争动力学实验,确定了CQP与羟基自由基($\text{HO}\cdot$)和硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$)的二级反应速率常数,同时考察了PS浓度、pH和常见无机阴离子对UV/PS体系中CQP降解的影响,并通过建立动力学模型预测CQP浓度和主要自由基浓度以探究其影响机制.结果表明,UV/PS体系对CQP的降解效果显著优于单一UV、单一太阳光或单一PS体系,在10 min内可降解91.3%的CQP;在pH为6.9的条件下,CQP与 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的二级反应速率常数分别为 $8.9 \times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $1.4 \times 10^{10} \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$,其中 $\text{SO}_4\cdot^-$ 是主要活性物种;CQP的降解速率随PS浓度增加而增大, HCO_3^- 和 Cl^- 的加入对UV/PS体系中CQP的去除起到抑制作用,碱性较强的条件不利于CQP的转化.经LC-MS分析,发现CQP在UV/PS体系中主要经过N-脱乙基化、C—N键断裂和抽氢等反应被逐步降解为其他有机中间产物.加大PS浓度和pH可提高其矿化率.此研究可为抗新冠肺炎医药废水的处理提供帮助.

关键词:紫外; 过硫酸盐; 磷酸氯喹; 动力学模型; 高级氧化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)09-4597-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.202110030

Degradation of Chloroquine Phosphate by UV-activated Persulfate

LI Yang, XU Bo-hui, DENG Lin*, LUO Wei

(School of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: The degradation of chloroquine phosphate (CQP), an anti-COVID-19 drug, was investigated in a UV-activated persulfate system (UV/PS). The second-order rate constants of CQP with hydroxyl radicals ($\text{HO}\cdot$) and sulfate radicals ($\text{SO}_4\cdot^-$) were determined using a competition kinetics experiment, and the effects of persulfate concentration, pH, and inorganic anions on the degradation of CQP were also systematically studied. Furthermore, a kinetic model was established to predict the concentration of CQP and major free radicals to explore its mechanism of influence. The results showed that the degradation efficiency of CQP could reach 91.3% after 10 min under UV/PS, which was significantly higher than that under UV, sunlight, or PS alone. At pH=6.9, the second-order rate reaction constants of CQP with $\text{HO}\cdot$ and $\text{SO}_4\cdot^-$ were $8.9 \times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ and $1.4 \times 10^{10} \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$, respectively, and the main active species was $\text{SO}_4\cdot^-$. The degradation rate of CQP increased with increasing concentrations of PS and decreased with the addition of HCO_3^- and Cl^- . The removal efficiency of CQP was inhibited under stronger alkaline conditions. N-de-ethylation, cleavage of the C—N bond, and hydrogen abstraction were proposed as the principal pathways of CQP degradation based on LC-MS analysis. The mineralization rate of CQP could be improved by increasing PS concentration and pH values. This study could be helpful for the treatment of anti-COVID-19 pharmaceutical wastewater.

Key words: ultraviolet; persulfate; chloroquine phosphate; kinetic modeling; advanced oxidation

磷酸氯喹(chloroquine phosphate, CQP)是氯喹的一种衍生物,属于喹啉类有机化合物^[1].新型冠状病毒肺炎暴发后,CQP因被推荐用于治疗新冠病毒而受到广泛关注^[2].随着新冠病毒在全球泛滥,CQP被大量使用,从而进入水体,给周围生态环境带来了危害性.研究表明氯喹不仅影响土壤生物生长,对水生生物也具有一定影响^[3-5],将会破坏水生生态平衡系统.为了解决含CQP废水对生态环境带来的问题,需要寻找合适的处理方法.目前,关于CQP去除的研究较少,且集中在光降解领域^[6-9],降解效率相对较低.随着CQP废水量增大,寻找更高效的处理方法势在必行.在众多高级氧化处理方式中,活化过硫酸盐技术由于使用的氧化剂过硫酸盐(PS , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)成本低廉,溶解性稳定性好,且主要活性物种硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$)具有较高的氧化还原电位(E 为2.60~3.10 V)^[10,11],半衰期较长,受pH和背景成分影响较小^[10,12],可被碱、热^[13]、光^[14]和声

波^[15]等活化产生活性物种降解有机物,因而在水处理领域备受关注^[16].紫外活化过硫酸盐(UV/PS)技术通过UV辐射PS生成自由基,实现对CQP的高效降解,解决CQP废水带来的生态环境压力.其降解方式包括紫外直接光解和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 、羟基自由基($\text{HO}\cdot$)的间接降解^[16-18].

本文以CQP为研究对象,通过竞争动力学实验得出CQP在中性条件下与 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的二级反应速率常数,考察了在UV/PS体系中不同因素对CQP降解效果的影响,并通过动力学建模的方法,模拟不同条件下各种自由基生成浓度和CQP降解情况,并通过LC-MS和TOC分析了CQP的降解路径和矿化率,以为高级氧化工艺处理含CQP的废水提供理论

收稿日期: 2021-10-07; 修订日期: 2022-01-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(21677032, 22076023)

作者简介: 李阳(1996~),女,硕士,主要研究方向为水的高级氧化处理技术, E-mail: liyangyang9@163.com

* 通信作者, E-mail: dlwhu@163.com

依据.

1 材料与方法

1.1 实验试剂和仪器

1.1.1 实验试剂

CQP、硝基苯、无水磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、无水亚硫酸钠、甲醇和乙腈购于上海麦克林生化科技有限公司,过氧化氢、苯甲酸、碘酸钾、过硫酸钠和碘化钾购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,氢氧化钠和碳酸氢钠购于南京化学试剂股份有限公司,氯化钠购于上海易恩化学技术有限公司,叔丁醇和硫酸购于国药集团化学试剂有限公司,过氧化物酶购于上海吉至生化科技有限公司,十水四硼酸钠购于上海源叶生物科技有限公司. 以上药品除氯化钠、甲醇和乙腈为色谱纯外,其他药品均为分析纯. 实验用水均为二次蒸馏水.

1.1.2 实验仪器

自制光反应装置(如图1,光源为飞利浦8 W 低压汞灯,发射波长为254 nm),pH计(雷磁 PHS-3C),光纤光谱仪(美国海洋光学,USB4000),超高效液相色谱(美国 Waters,配有紫外-可见光检测器),液相色谱柱(Waters Acquity BEH C-18, 1.7 μm , 2.1 $\times$ 100 mm; Agilent SB-C18, 1.8 μm , 2.1 $\times$ 50 mm),液相色谱-四级杆质谱联用仪(美国 Agilent 6224 TOF LC-MS),HX-08 恒温水循环器(上海启前电子科技有限公司),磁力搅拌器(Intllab)和 TOC 分析仪(德国 Elementar, vario TOC).

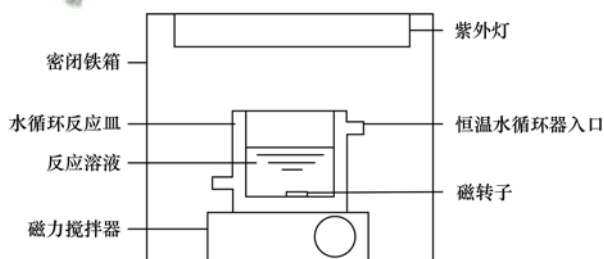


图1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

1.2 实验过程与分析方法

1.2.1 实验过程

取100 mL 蒸馏水经0.22 μm 膜过滤后配制2 mmol·L⁻¹ 磷酸盐缓冲溶液(PBS,pH 6.9),加入到水循环反应皿中. 反应皿、磁力搅拌器和紫外灯均置于带有箱门的密闭铁箱中. 水循环反应皿通过软管外接恒温水循环器,以保证反应溶液的温度是(20 $\pm$ 0.2) $^{\circ}\text{C}$. 实验中预开启 UV 汞灯(提前30 min)和恒温水循环器,使得 UV 光照和反应溶液温度稳定. 反应液加入反应皿前先避光,待磁力搅拌器将加入

反应物的溶液搅拌均匀后,取出1 mL 初始时刻的反应溶液,然后立刻打开 UV 灯,关上箱门,并开始计时,之后每隔一段时间打开箱门取出1 mL 样品. 所有样品取到液相进样瓶中,将其用20 μL 甲醇(MeOH)进行淬灭,并通过超高效液相色谱仪检测溶液中 CQP 的浓度.

1.2.2 分析方法

使用超高效液相色谱仪测定 CQP、NB 和 BA 的浓度. CQP、NB 和 BA 流动相均采用乙腈(B相)和0.1% 磷酸(D相),检测波长分别为225、270和225 nm,流速为0.25 mL·min⁻¹. NB 和 BA 进行等度洗脱,流动相比比例分别为40:60和20:80(B相:D相); CQP 梯度洗脱程序为:0~2.4 min,B相9.5%;2.4~2.8 min,B相匀速升至40%;2.8~3.3 min,B相40%;3.3~3.7 min,B相匀速降至9.5%. 采用液相色谱-质谱联用仪测定 CQP 的降解产物,流动相比比例为90:5%的0.2% 甲酸溶液和9.5%的乙腈,流速0.2 mL·min⁻¹等梯度洗脱,进样品量为2 μL ,质谱使用 ESI 模式,数据采集使用 m/z 范围为100~1500下的全扫描模式. 反应溶液吸光光谱使用光纤光谱仪进行全光谱扫描得到.

1.3 动力学模型建立

利用 MATLAB 2018b 软件,建立包含117个反应方程的常微分方程组,并用 ode23s 函数求解,以获得自由基和 CQP 的浓度变化. 其中115个反应方程式和反应速率常数从文献[16,19,20]获得,CQP 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ 的二级反应速率常数和 CQP 的 UV 光解速率由本实验获得. 模型仅考虑直接光解、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ 对 CQP 降解的贡献(2.3 节的淬灭实验表明在该体系中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ 是主要活性物种,其他活性物种贡献很低,因此模型仅考虑 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ 对 CQP 降解的贡献):

$$\frac{d[\text{CQP}]}{dt} = k_d[\text{CQP}] + k'_{\text{HO}^{\cdot},\text{CQP}}[\text{HO}^{\cdot}][\text{CQP}] + k'_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{CQP}}[\text{SO}_4^{\cdot-}][\text{CQP}] \quad (1)$$

式中, k_d 为 UV 直接光解速率, $[\text{CQP}]$ 、 $[\text{HO}^{\cdot}]$ 和 $[\text{SO}_4^{\cdot-}]$ 为 CQP、 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的浓度, $k'_{\text{HO}^{\cdot},\text{CQP}}$ 和 $k'_{\text{SO}_4^{\cdot-},\text{CQP}}$ 表示 CQP 与 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的二级反应速率大小.

后续讨论中的自由基模拟浓度采用时间平均浓度,根据下式求得:

$$\bar{c} = (t_i - t_0)^{-1} \cdot \int_{t_0}^{t_i} c_t dt \quad (2)$$

式中, $\bar{c}$ 为自由基在 $t_0 \sim t_i$ 内的浓度平均值, c_t 为 t 时刻的自由基浓度. 后续讨论的 CQP 降解速率 k 模拟值是通过伪一级反应动力学拟合得到的:

$$\ln(c/c_0) = -kt \quad (3)$$

式中, c_0 为 CQP 模拟初始浓度, c 为 t 时刻 CQP 模拟的浓度, k 为伪一级反应速率常数模拟值. 为尽可能减少氧化剂损失、CQP 损失和产物生成对自由基生成的影响, 使得模拟环境尽可能接近稳态, $\bar{c}$ 和模拟 k 通过前 30 s 内 CQP 和自由基浓度模拟数据获得. 在本研究所有实验条件下, CQP 模拟浓度变化均符合伪一级动力学降解规律 ($R^2 > 0.999$).

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 生成速率 k_t 由式(4)~(6)^[21]确定:

$$k_t = \varphi I_0 f(1 - 10^{-A}) \quad (4)$$

$$A = l \sum_i \varepsilon_i c_i \quad (5)$$

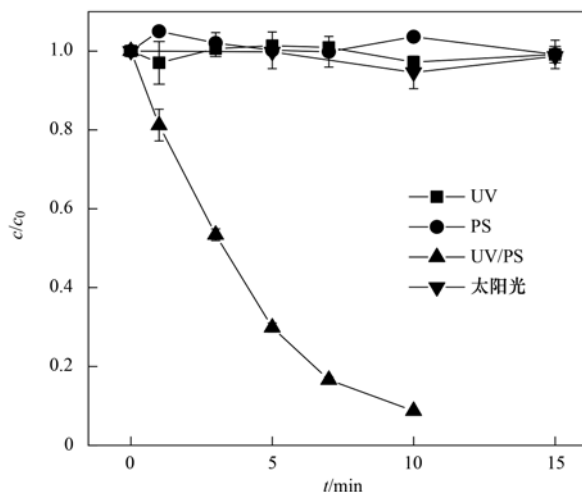
$$f = l \varepsilon_{\text{PS}} c_{\text{PS}} / A \quad (6)$$

式中, φ 为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 量子产率, 为 1.4; I_0 为 UV 辐照光强, 通过 KI-KIO₃ 法^[22]测定为 $3.25 \times 10^{-7} \text{ E} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$; f 为 PS 吸光度和溶液总吸光度的比值; A 为溶液在 254 nm 下的总吸光度; ε_i 为物质 i 在 254 nm 下的摩尔吸光系数, 其中 $\varepsilon_{\text{PS}} = 20.0 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ ^[19], 在 pH 为 4.8、6.9、8.8 和 10.8 的条件下 ε_{CQP} 通过实验获得, 分别为 1.51、1.55、1.57 和 $1.67 \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$; l 为有效光程长, 通过 POD/DPD 法^[23]测定为 5.20 cm; c_i 为物质 i 的浓度.

2 结果与讨论

2.1 CQP 在不同体系下的降解效果

设置了反应体系(太阳光、UV、PS 和 UV/PS)的对照实验, 结果如图 2 所示: 太阳光解实验显示, CQP 经 15 min 自然光照射后几乎未被降解, 这和 Yi



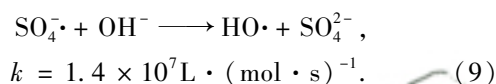
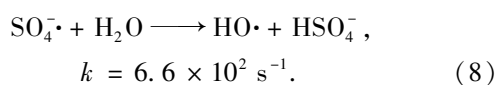
实验条件: $c(\text{CQP})$ 为 $5.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$c(\text{PS})$ 为 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 为 6.9; 温度为 $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$

图 2 CQP 在太阳光、UV、PS 和 UV/PS 体系中的降解

Fig. 2 Degradation of CQP in system of sunlight, UV, PS, and UV/PS

等^[24]在模拟太阳光降解 CQP 的实验中的结果一致; CQP 在 UV/PS 体系中 10 min 的降解效率为 91.3%, 而在 UV 和 PS 体系几乎没有任何降解. CQP 在 UV/PS 体系中的降解效率较快主要是由于 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (E 为 2.1 V ^[10]) 经 UV 辐射后, 其 O—O 键发生均裂产生氧化还原电位较高的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [式(7)^[26]]. 此外, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 还可进一步和 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ 反应生成 $\text{HO}^{\cdot}$ (E 为 $1.9 \sim 2.7 \text{ V}$ ^[27]) [式(8)和式(9)^[28]], 而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ 可高效降解 CQP.



2.2 CQP 与 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 二级反应速率

由于硝基苯(NB)难以被 UV 光解^[17], 但和 $\text{HO}^{\cdot}$ 的二级反应速率常数 [$k'_{\text{HO}^{\cdot}, \text{NB}} = 3.9 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 较大^[17], 而和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的二级反应速率常数 [$k'_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{NB}} < 1.0 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 较小, 因此将其作为 $\text{HO}^{\cdot}$ 的探针; 苯甲酸(BA)也难以被 UV 光解^[17], 与 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的二级反应速率常数分别为 $k'_{\text{HO}^{\cdot}, \text{BA}} = 4.2 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $k'_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{BA}} = 1.2 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[29], 反应速率常数较大且差异较小, 因此选用其作为 UV/PS 体系中 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的探针^[16]. 实验以 NB 和 BA 作为参考化合物, 通过竞争反应动力学实验^[17,30,31], 在 pH 为 6.9 的条件下测定 CQP、NB 和 BA 的降解速率. 在 UV/ H_2O_2 体系中投加 NB 和 CQP, 结果如图 3(a) 所示. NB 和 CQP 的降解均遵循伪一级动力学规律, 结合式(10)和式(11)可以得出 $k'_{\text{HO}^{\cdot}, \text{CQP}} = 8.9 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$; 在 UV/PS 体系中投加 NB、BA 和 CQP, 结果如图 3(b) 所示, 降解均遵循伪一级动力学规律, 结合式(10)、(12)和(13)可以得出 $k'_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{CQP}} = 1.4 \times 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$.

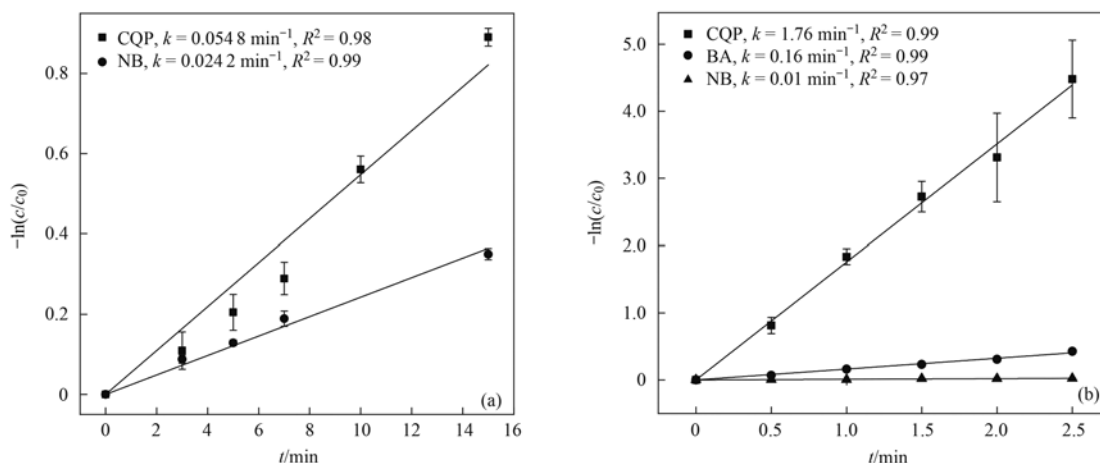
$$k_{\text{NB}(\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 或 UV/PS})} = k_{\text{NB}(\text{UV})} + k'_{\text{HO}^{\cdot}, \text{NB}} [\text{HO}^{\cdot}] \quad (10)$$

$$k_{\text{CQP}(\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2)} = k_{\text{CQP}(\text{UV})} + k'_{\text{HO}^{\cdot}, \text{CQP}} [\text{HO}^{\cdot}] \quad (11)$$

$$k_{\text{BA}(\text{UV/PS})} = k_{\text{BA}(\text{UV})} + k'_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{BA}} [\text{SO}_4^{\cdot-}] + k'_{\text{HO}^{\cdot}, \text{BA}} [\text{HO}^{\cdot}] \quad (12)$$

$$k_{\text{CQP}(\text{UV/PS})} = k_{\text{CQP}(\text{UV})} + k'_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{CQP}} [\text{SO}_4^{\cdot-}] + k'_{\text{HO}^{\cdot}, \text{CQP}} [\text{HO}^{\cdot}] \quad (13)$$

式中, $k'_{\text{HO}^{\cdot}, \text{R}}$ 和 $k'_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{R}}$ 表示 R 与 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的二级反应速率常数, k_{R} 表示 R 在 UV、UV/ H_2O_2 或 UV/PS 体系中的伪一级速率常数, $[\text{HO}^{\cdot}]$ 和 $[\text{SO}_4^{\cdot-}]$ 表示 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的稳态浓度. CQP、NB 和 BA 均难以



实验条件: (a) UV/H₂O₂ 体系, $c(\text{CQP})$ 为 $5.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{NB})$ 为 $5.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 为 6.9, 温度为 $(20 \pm 0.2)^\circ\text{C}$; (b) UV/PS 体系, $c(\text{CQP})$ 为 $1.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{NB})$ 为 $1.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{BA})$ 为 $1.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{PS})$ 为 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 为 6.9; 温度为 $(20 \pm 0.2)^\circ\text{C}$

图 3 UV/H₂O₂ 和 UV/PS 体系中 BA、NB 和 CQP 的降解速率

Fig. 3 Degradation rate constant of BA, NB, and CQP in UV/H₂O₂ and UV/PS system

被直接光解,因此忽略其直接光解速率。

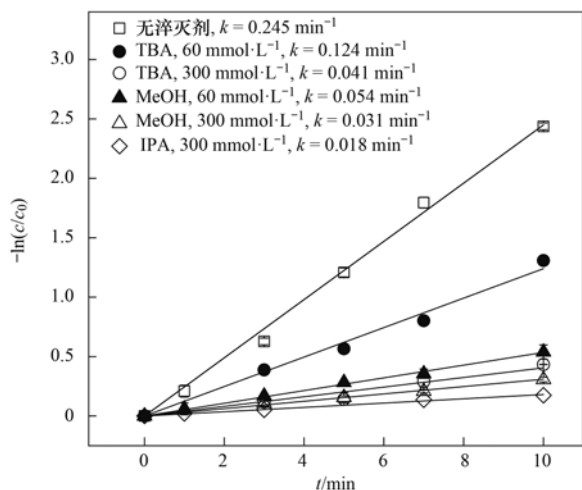
2.3 淬灭实验

MeOH 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 二级反应速率均较高,分别为 $1.1 \times 10^7 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $9.7 \times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[27],因此通常视 MeOH 可有效淬灭该两种自由基;叔丁醇(TBA)和 $\text{HO}\cdot$ 的二级反应速率常数为 $(3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$,远高于和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的二级反应速率常数 $[(4.0 \sim 9.1) \times 10^5 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}]$ ^[27],因此可通过添加一定量的 TBA 实现对 $\text{HO}\cdot$ 的选择性淬灭。在 UV/PS 体系中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 是主要活性物种,有研究通过添加 TBA 和 MeOH 作为淬灭剂,对比抑制效果,比较 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的贡献大小^[20,32]。为探究 UV/PS 体系中对降解 CQP 起主要作用的活性物种,设置不同浓度的 TBA

和 MeOH 淬灭实验,CQP 的降解实验结果如图 4 所示,同时利用模型模拟添加不同醇后的降解速率变化以探究淬灭机制(图 5)。实验结果显示,TBA 和 MeOH 的浓度越高,对 CQP 降解的抑制效果越强,这是由于醇浓度越高,竞争自由基的能力越强,导致 CQP 降解速率越低。

通过比较同浓度下 MeOH 和 TBA 的抑制效果,比较 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的贡献大小。添加 $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TBA 后,CQP 的降解速率实验值减小为原来的 50.6% 和 16.7%,似乎表明 $\text{HO}\cdot$ 起重要作用,然而这和模型模拟实验的结果不一致;经模型计算,在不添加醇的条件下 $\text{HO}\cdot$ 的贡献率仅为 1.4%。添加 TBA 的模型模拟结果解释了 TBA 明显抑制 CQP 降解的原因: $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TBA 不仅几乎完全抑制了 $\text{HO}\cdot$ 的降解作用,同时由于 TBA 浓度过高,也大大降低了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的贡献。为了进一步确认主要活性物种,以 NB 为探针探究 $\text{HO}\cdot$ 的浓度,结果如图 6 所示,NB 几乎无降解,表明 $\text{HO}\cdot$ 浓度极低,支持了模型结果。因此,在本实验体系中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是降解 CQP 的主导活性物种。

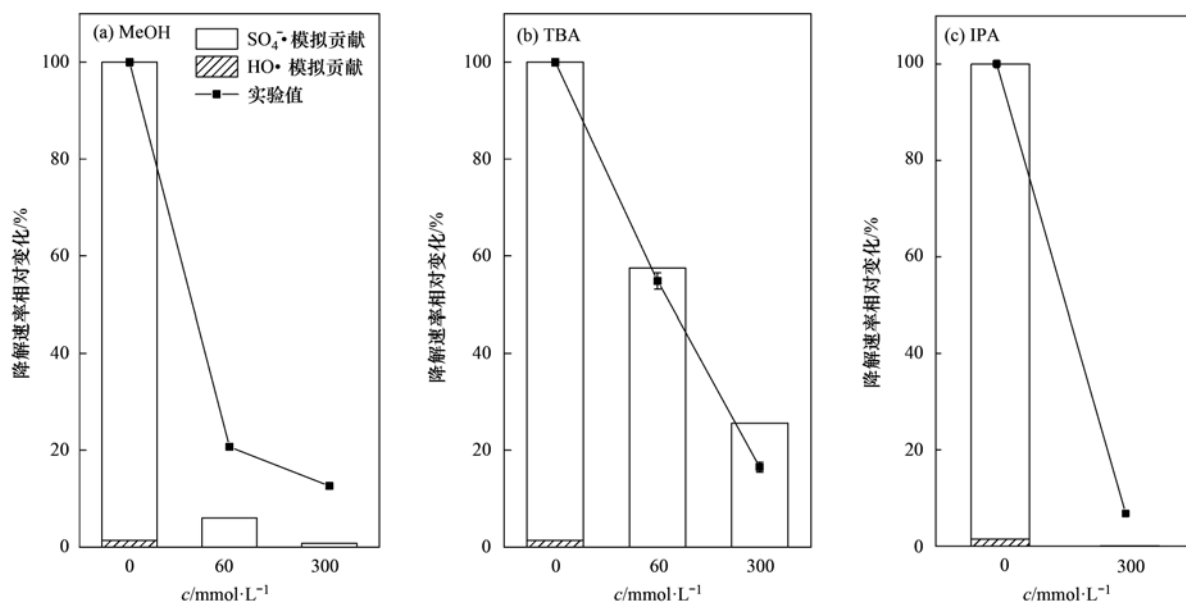
添加 $300 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MeOH 后,CQP 的降解速率实验值减小为原来的 12.7%。MeOH 未如模型预测结果一样几乎完全抑制 CQP 的降解,可能是由于: ①体系中 MeOH 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应生成 MeOH 自由基^[11],参与了 CQP 的脱氯反应。以前也有醇和自由基反应生成醇自由基参与降解有机物的报道^[33,34]。②存在其他活性物种参与 CQP 的降解,如超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 和单线态氧 ($^1\text{O}_2$)。由于 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 氧化还原电位较低 (E 为 0.6 V ^[35]),因此忽略其贡献。为进一步鉴定



实验条件: $c(\text{CQP})$ 为 $5.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{PS})$ 为 $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 为 6.9; 温度为 $(20 \pm 0.2)^\circ\text{C}$

图 4 醇对 CQP 降解速率的影响

Fig. 4 Effect of alcohol on degradation rate of CQP

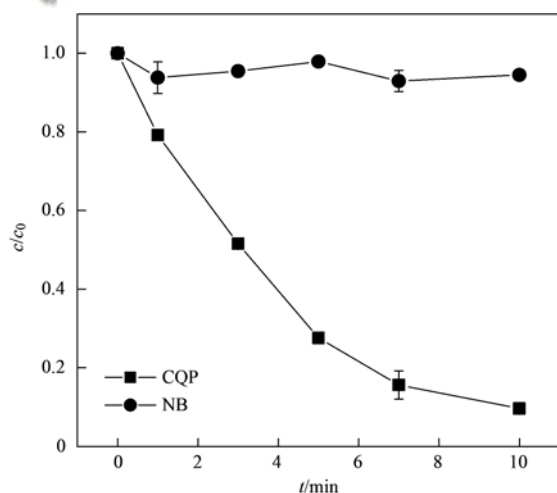


实验条件: $c(\text{CQP})$ 为 $5.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{PS})$ 为 $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 为 6.9; 温度为 $(20 \pm 0.2)^\circ\text{C}$

图 5 添加不同醇后 CQP 降解速率的相对变化

Fig. 5 Relative change in CQP degradation rate after adding different alcohols

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 对 CQP 降解的贡献, 添加异丙醇 (IPA), 其可有效淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ [二级反应速率常数分别为 $6.0 \times 10^7 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $2.8 \times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ [36]], 而和 $^1\text{O}_2$ 的反应活性很低 [10]. MeOH 抑制效果弱于 IPA, 可能是由于生成了 MeOH 自由基且对 CQP 降解有贡献, 或是 MeOH 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的二级反应速率较 IPA 低. 同时, IPA 的淬灭结果也说明体系中主要是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 对 CQP 降解有贡献 (图 4), 尤其 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 其他活性物种的贡献非常小, 可以忽略.



实验条件: $c(\text{CQP})$ 为 $5.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{PS})$ 为 $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{NB})$ 为 $1.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 为 6.9; 温度为 $(20 \pm 0.2)^\circ\text{C}$

图 6 CQP 和 NB 在 UV/PS 体系的降解

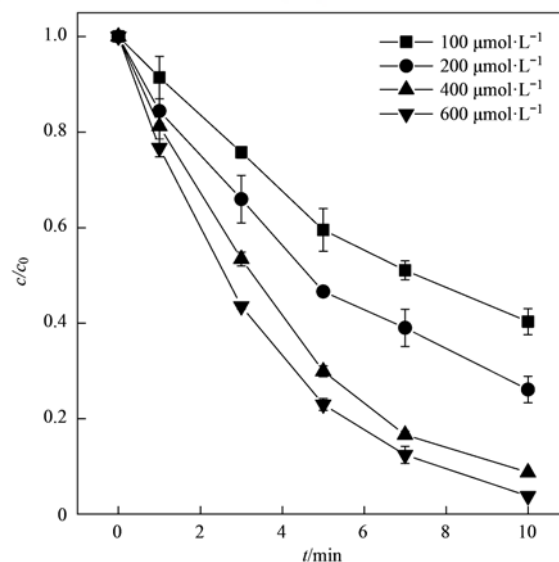
Fig. 6 CQP and NB degradation in system of UV/PS

2.4 CQP 在 UV/PS 体系中降解的影响因素

2.4.1 PS 浓度影响

为探究 PS 浓度对药物降解效果的影响, 设置了

系列 $c(\text{PS})$ (100 、 200 、 400 和 $600 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 梯度实验. 结果如图 7 所示, 随着 $c(\text{PS})$ 由 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 $600 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应 10 min 后的 CQP 去除率由 59.7% 增加到 96.2%. 这是由于 PS 浓度越大, 被 UV 激发产生的自由基越多, CQP 降解速率越大. 由此可见, PS 浓度是在 UV/PS 体系中影响 CQP 降解的关键因素.



实验条件: $c(\text{CQP})$ 为 $5.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 为 6.9; 温度为 $(20 \pm 0.2)^\circ\text{C}$

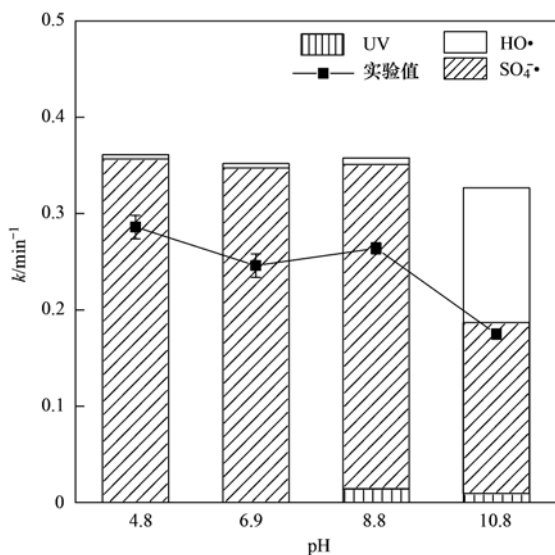
图 7 PS 浓度对 UV/PS 体系降解 CQP 的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration of PS on CQP degradation in the system of UV/PS

2.4.2 pH 影响

为探究 pH 对 UV/PS 工艺降解 CQP 的影响, 设置了不同 pH ($4.8 \sim 10.8$) 条件实验. 同时利用模型

模拟不同 pH 条件下 CQP 的浓度变化和自由基浓度水平,以探究 pH 影响机制. 图 8 展示了不同 pH 条件下 CQP 降解的伪一级速率常数模拟值和实验值. CQP 在 UV/PS 中降解速率的模拟结果和实验结果随 pH 变化趋势一致,表明利用模型预测 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 浓度变化趋势的可行性. 降解速率的模拟值和实验值有所差异,这可能是由于 CQP 降解产物可吸收波长(λ)为 254 nm 的光,和 PS 竞争光子. 图 9 显示,降解 25 min 后,溶液对 $\lambda = 254$ nm 光的吸收降低了 24.8%,幅度小于对 $\lambda = 343$ nm 光的吸收变化幅度(降低 73.9%),这一现象证实了产物对 $\lambda = 254$ nm 光的吸收性. 模型忽略产物吸收 $\lambda = 254$ nm 光的性质后会高估氧化剂的光解速率,因此自由基浓度水平和 CQP 的降解速率高于实验值.



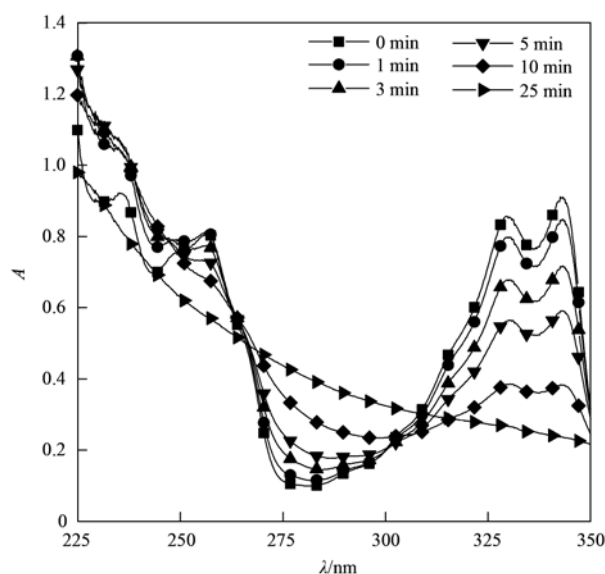
实验条件: $c(\text{CQP})$ 为 $5.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{PS})$ 为 $0.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 温度为 $(20 \pm 0.2)^\circ\text{C}$

图 8 不同 pH 条件下 CQP 降解速率的实验值和模拟值

Fig. 8 Simulated and experimental rate constants of CQP degradation at different pH

模型对不同 pH 条件下自由基浓度水平的模拟结果如图 10 所示: $\text{pH} \leq 9.0$ 时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的浓度较 $\text{HO}\cdot$ 高 1 ~ 2 个数量级; $\text{pH} > 10.5$ 时, $\text{HO}\cdot$ 占比逐渐升高,浓度和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 相近. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的浓度随 pH 的变化规律和先前的报道一致^[37]. 模型结果表明: $4.8 \leq \text{pH} \leq 8.8$ 时,由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 浓度远高于 $\text{HO}\cdot$,且和 CQP 的二级反应速率常数较高,因此对 CQP 的降解贡献远大于 $\text{HO}\cdot$, pH 为 10.8 时, $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 都对 CQP 的降解起重要作用.

有研究表明,PS 除了在强酸条件下会自降解外^[21],在本研究的 pH 范围内其经 UV_{254} 辐射生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的速率几乎不受 pH 影响,因此可预测酸性和中性条件下的 CQP 降解速率应相近. 然而在实验中酸性条件下的 CQP 降解速率 k 略高于中性条件,之



实验条件: $c(\text{CQP})$ 为 $50.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{PS})$ 为 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 6.9; 温度为 $(20 \pm 0.2)^\circ\text{C}$

图 9 溶液的吸光度随时间的变化趋势

Fig. 9 Trend of absorbance with time

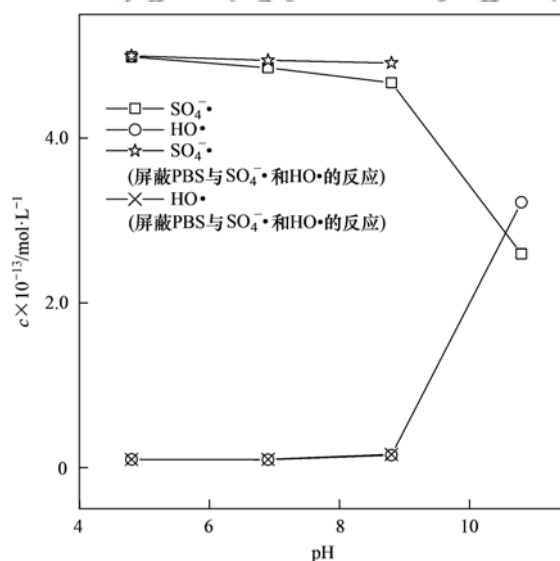
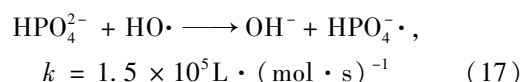
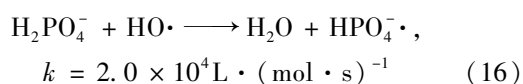
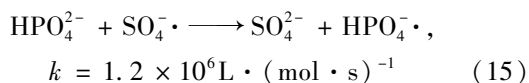
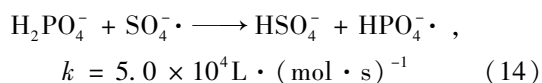


图 10 pH 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 模拟浓度的影响

Fig. 10 Effect of pH on simulated concentration of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\text{HO}\cdot$

前的研究也有相似发现^[21,38]. 模型显示,当 pH 由 4.8 变为 6.9 时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的模拟浓度分别降低了 $1.3 \times 10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \times 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,表明 CQP 降解速率的降低很可能来自于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 浓度的减少. 又因为 $k'_{\text{SO}_4^{\cdot-}, \text{CQP}} > k'_{\text{HO}\cdot, \text{CQP}}$, 因此 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 浓度的降低是 CQP 降解速率降低的主要原因. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 浓度的降低可能是由 pH 为 6.9 的条件下缓冲盐对自由基的淬灭效果较强导致的. H_3PO_4 是三元弱酸, $\text{p}K_{\text{a}1} = 7.2$. 相比于 pH 为 6.9 的条件, pH 为 4.8 条件下 H_2PO_3^- 在磷酸缓冲体系中的占比更高, HPO_4^{2-} 的占比更低. H_2PO_3^- 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的二级反应速率比 HPO_4^{2-} 更小[式(14) ~ (17)^[16]],因此

淬灭作用更小,所以 pH 为 4.8 条件下的 CQP 降解速率会更高.



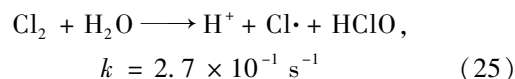
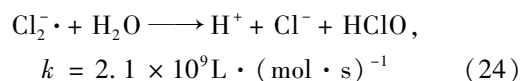
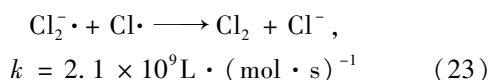
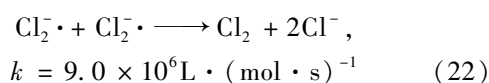
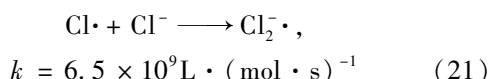
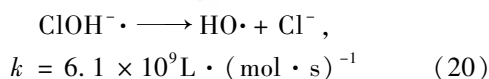
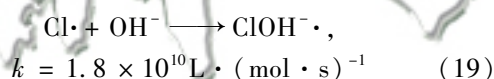
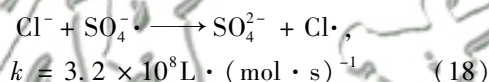
虽然缓冲盐和自由基的反应速率仅为 $10^4 \sim 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$,但是实验中缓冲盐浓度远大于 CQP 浓度,因此不同磷酸盐形式对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 淬灭效果值得考虑. 为检验以上推测,在模型中假设式(14)~(17)的二级反应速率为 0,以屏蔽缓冲盐对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的淬灭作用. 结果显示(如图 10),屏蔽缓冲盐淬灭作用后的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 模拟浓度水平在 pH 为 4.8 和 6.9 的条件下极为接近,未随 pH 的增加而降低,且接近屏蔽淬灭作用前的 pH 为 4.8 条件下的自由基模拟浓度水平. 这证实了相比于 pH 为 4.8 的条件, pH 为 6.9 时磷酸盐由于淬灭自由基效果更强导致降解速率减小的猜测. 当 pH 由 6.9 增大到 8.8 时,模型显示 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 对降解 CQP 的总贡献降低,这是由于: ①缓冲盐同 CQP 竞争 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$; ②pH 为 8.8 时 OH^- 浓度较高,促进了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 向 $\text{HO}\cdot$ 的转化[式(9)]. 然而降解速率的实验值没有显著性变化,这主要是因为碱性条件下 CQP 具有一定光解速率. 当 pH 继续增大到 10.8 时,降解速率明显减小. 模型显示, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的贡献大幅减小,而 $\text{HO}\cdot$ 的贡献大幅增加. 这很可能是由于 pH 为 10.8 的条件下, OH^- 浓度更高,进一步促进了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 向 $\text{HO}\cdot$ 的转化,主导物种变成了和 CQP 反应活性较低的 $\text{HO}\cdot$.

2.4.3 无机离子(Cl^- 和 HCO_3^-)影响

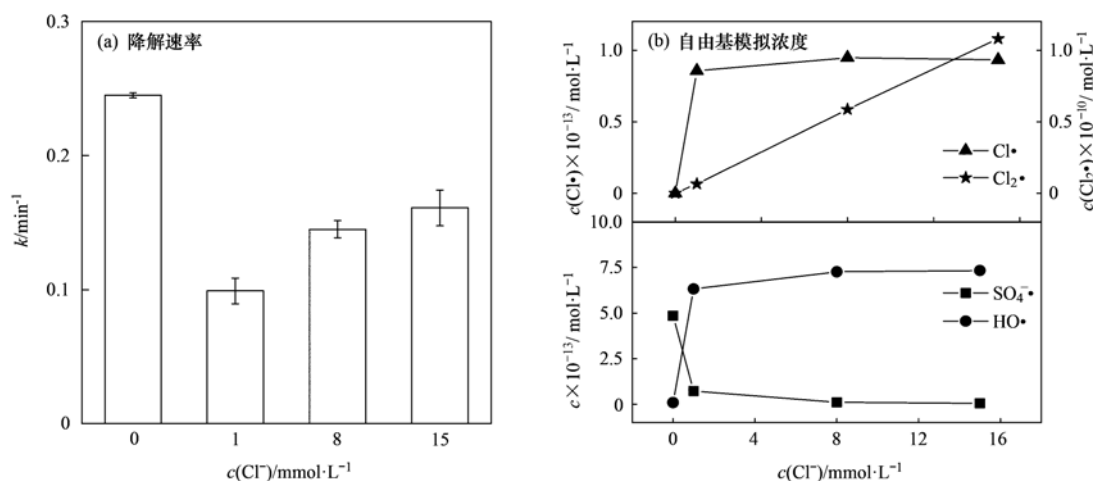
Cl^- 和 HCO_3^- 是水环境中常见的无机阴离子,它们可以作为自由基清除剂对 UV/PS 工艺处理效果产生不同程度的影响^[37]. 为探究 Cl^- 对 UV/PS 工艺降解 CQP 的影响,设置了 $c(\text{Cl}^-)$ (0、1、8 和 15 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 梯度实验. CQP 降解速率实验值如图 11(a) 所示,结果显示在添加 Cl^- 后, CQP 降解效率整体受到明显抑制,这主要是由于 Cl^- 的添加改变了体系活性物种的种类和分布. 自由基模拟浓度水平随 Cl^- 变化如图 11(b) 所示: $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 模拟浓度水平随 Cl^- 浓度的增加而降低,这主要是由于 Cl^- 加入后会消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 产生 $\text{Cl}\cdot$ [式(18)^[39]]; $\text{HO}\cdot$ 模拟浓度升高,主要是通过式(19)和式(20)^[16,39]的途径. 因此

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 减少导致 Cl^- 加入后 CQP 的降解受到抑制.

随着 $c(\text{Cl}^-)$ 由 1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 15 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cl^- 对 CQP 降解的抑制效果减弱,这可能主要是由于 Cl^- 促进了活性氯物种的生成,而活性氯物种会降解 CQP. 模型显示: 当 $c(\text{Cl}^-)$ 由 1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 8 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Cl}\cdot$ 增多,同时 Cl^- 和 $\text{Cl}\cdot$ 的增加促进了 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 的生成[式(21)]; 当 Cl^- 浓度继续增加到 15 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Cl}\cdot$ 略微减少,而 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 继续增多,这主要是由于 Cl^- 过量,消耗 $\text{Cl}\cdot$ 生成 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$. Wu 等^[19] 也研究了在 UV/PS 体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 随 Cl^- 的变化趋势,在低 Cl^- 浓度范围内变化趋势和本模型模拟的一致. 虽然 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ 选择性较强^[19,40]、氧化还原电位较 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 低^[10],但是由于其浓度较大且总浓度随着 Cl^- 浓度的增大而增大,在一定程度上减少了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 贡献降低的影响. 此外, Hou 等^[39] 发现, UV/PS 体系中 Cl^- 可以促进 HClO 的生成,生成途径见式(22)~(25)^[20,39]. HClO 半衰期长,具有一定氧化性^[10],其生成可能也弥补了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 减少导致的降解速率损失.



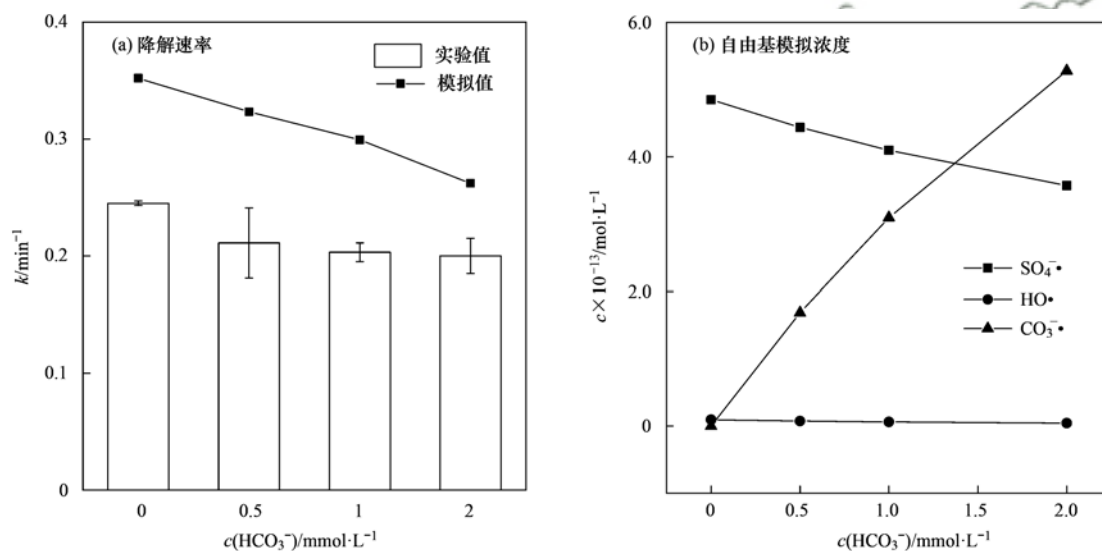
为了探究 HCO_3^- 对 CQP 降解的影响,设置了 $c(\text{HCO}_3^-)$ (0、0.5、1.0 和 2.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 梯度实验,结果如图 12(a) 所示. CQP 的降解速率略微降低,这是由于 HCO_3^- 会消耗 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$, 生成 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ [式(26)~(29)^[41,42]]. 自由基模拟浓度水平变化趋势如图 12(b) 所示: $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}\cdot$ 模拟浓度都随着 HCO_3^- 的增多而降低,变化趋势和 Fu 等^[20] 的研究结果一致,其中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 浓度的降低是模拟 k 值降低的主要原因.



实验条件: $c(\text{CQP})$ 为 $5.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{PS})$ 为 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 为 6.9; 温度为 $(20 \pm 0.2)^\circ\text{C}$

图 11 Cl^- 对 UV/PS 体系降解 CQP 的影响

Fig. 11 Effect of Cl^- on CQP degradation in the system of UV/PS

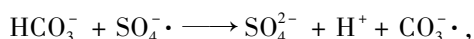


实验条件: $c(\text{CQP})$ 为 $5.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{PS})$ 为 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6.9; 温度为 $(20 \pm 0.2)^\circ\text{C}$

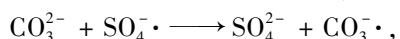
图 12 HCO_3^- 对 UV/PS 体系降解 CQP 的影响

Fig. 12 Effect of HCO_3^- on CQP degradation in the system of UV/PS

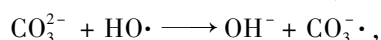
虽然实验和模型均表明 HCO_3^- 对 CQP 的降解有抑制作用,但是抑制程度随 HCO_3^- 浓度变化趋势不一致:不同 HCO_3^- 浓度实验的速率 k 差异不显著,而模拟 k 值随着 HCO_3^- 的增多而递减. 这可能是因为主要是由于模型忽略了 $\text{CO}_3^\bullet$ 对 CQP 降解的贡献. 虽然 $\text{CO}_3^\bullet$ 氧化电位低 (E 为 $1.78 \text{ V}^{[41]}$)、选择性强,但是模型显示 $\text{CO}_3^\bullet$ 浓度增幅明显高于 $\text{SO}_4^\bullet$ 和 $\text{HO}^\bullet$ 浓度的降幅,因此 $\text{CO}_3^\bullet$ 对 CQP 的降解贡献需要考虑.



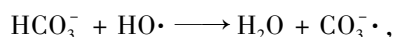
$$k = 9.1 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1} \quad (26)$$



$$k = 4.1 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1} \quad (27)$$



$$k = 4.2 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1} \quad (28)$$



$$k = 8.5 \times 10^6 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1} \quad (29)$$

2.5 CQP 在 UV/PS 体系中的降解路径与矿化率

为探究 CQP 在 UV/PS 体系中的降解路径,使用 LC-MS 对降解产物进行分析,在该体系中检测到了 5 种降解产物 (P1 ~ P5),其保留时间 (RT)、荷质比实验值及理论值和推测的产物分子式如表 1 所示. 结合文献[24,43]推测产物结构式和降解路径,如图 13 所示,CQP 主要经过 N -脱乙基化、 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂和抽氢等反应被逐步降解. 侧链反应主要经 3 种途径:①叔胺的 N 原子先发生脱乙基化,生成 P1 和 P2,之后经过 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂,随后发生抽氢反应生成 P3;②仲胺和侧链上的 C 原子发生 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂

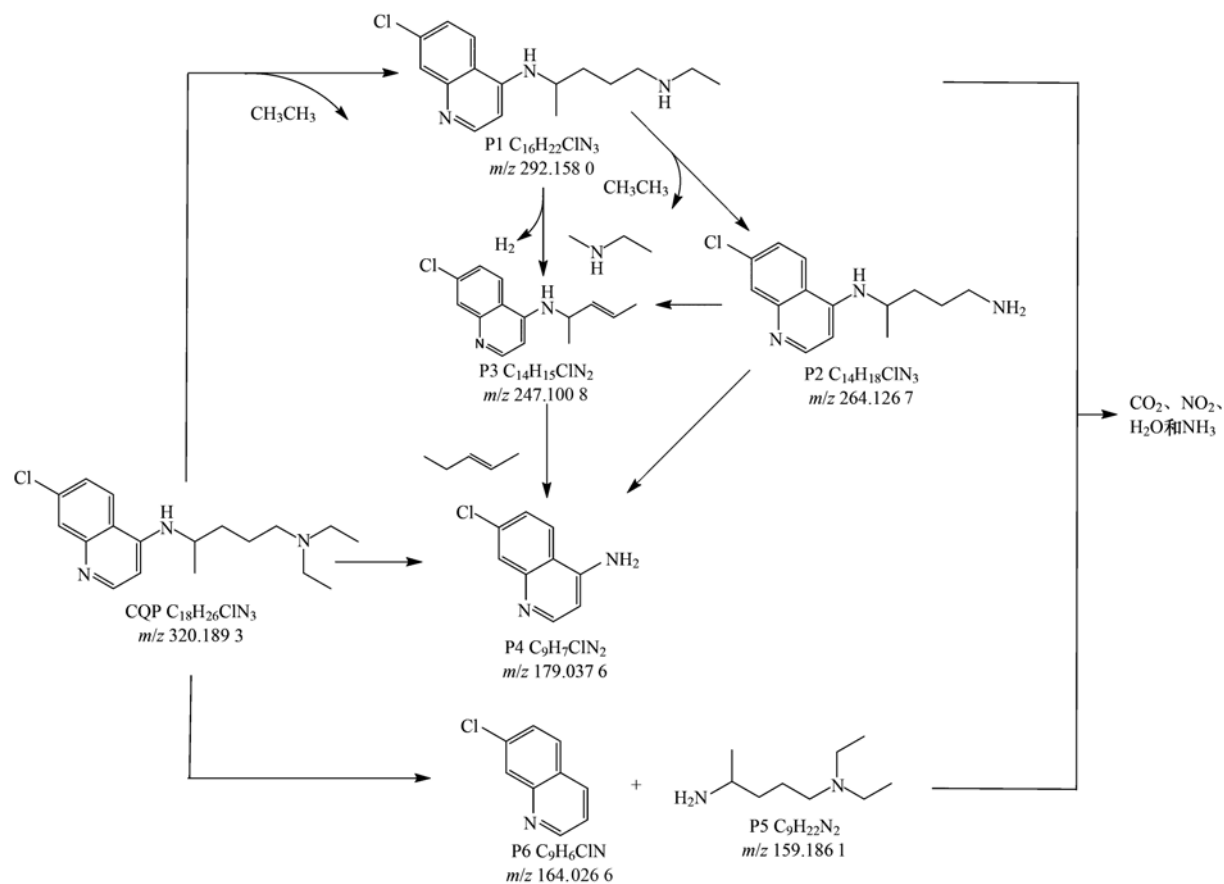


图 13 CQP 在 UV/PS 体系中推测的降解产物结构和降解路径
Fig. 13 Degradation products and degradation paths of CQP in UV/PS system

表 1 CQP 在 UV/PS 体系中的降解产物分析
Table 1 Degradation product of CQP in UV/PS system

产物	RT min	荷质比实验值 (<i>m/z</i>)	荷质比理论值 (<i>m/z</i>)	分子式
CQP	12.45	320.189 0	320.189 3	C ₁₈ H ₂₆ ClN ₃
P1	9.11	292.159 3	292.158 0	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃
P2	9.11	264.126 1	264.126 7	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₃
P3	12.13	247.096 4	247.100 8	C ₁₄ H ₁₅ ClN ₂
P4	9.06	179.036 4	179.037 6	C ₉ H ₇ ClN ₂
P5	1.21	159.186 5	159.186 1	C ₉ H ₂₂ N ₂

生成产物 P4；③仲胺和喹啉环上的 C 原子断裂,生成 P5 和 P6。

为了探究 CQP 在 UV/PS 体系是否被转化为小分子无机物,研究了不同条件下 TOC 在反应 50 min 后的变化率。当 PS 浓度保持为 400 μmol·L⁻¹时,在 pH 为 4.8 和 6.9 的条件下,TOC 去除率比较低几乎为零,说明 CQP 几乎未被矿化,而当 pH 增加到 8.8 和 10.8 时,TOC 去除率明显增加至 9.7% 和 100.0%。这可能是由于酸性和中性条件下 SO₄^{·-} 占主导,而 SO₄^{·-} 降解有机物具有选择性^[10,44],仅和具有特定化学结构的有机物反应速率较高,可将 CQP 迅速转化成为其他中间产物,但难以进一步降解为 CO₂ 等无机小分子物质。而碱性条件下,HO·是主要活性物种,不具有选择性^[10],可以对 CQP 完全矿

化。当 pH 保持为中性,PS 浓度由 400 μmol·L⁻¹增大到 2 000 μmol·L⁻¹和 4 000 μmol·L⁻¹后,溶液的 TOC 去除率由几乎为零增加到 39.4% 和 57.6%,表明 PS 浓度增大也可提高 TOC 的去除率。

3 结论

(1)相较于 UV 体系、PS 体系和自然光体系,CQP 可在 UV/PS 体系中实现高效降解,降解规律遵循伪一级动力学模型。通过竞争动力学确定了 CQP 和 HO·、SO₄^{·-} 的二级反应速率常数分别是 8.9 × 10⁹ L·(mol·s)⁻¹ 和 1.4 × 10¹⁰ L·(mol·s)⁻¹。

(2)淬灭实验、NB 探针实验和模型模拟结果显示,在 UV/PS 体系中对 CQP 的降解起主要作用的活性物种是 SO₄^{·-}。

(3)提高 PS 浓度有利于 CQP 的降解,而 Cl⁻、HCO₃⁻ 和较强的碱性条件会抑制 CQP 的降解。

(4)经过 LC-MS 和 TOC 分析,可推断 CQP 在 UV/PS 体系中主要经过 N-脱乙基化、C—N 键断裂和抽氢等反应被逐步降解为有机中间产物,提高 PS 浓度和增大 pH 均可提高其矿化率。

参考文献:

[1] Usman M, Akhyar Farrukh M. Formulation of polymeric iron nano-chloroquine phosphate anti-malarial drug via polyol method

- [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, **5** (7): 15595-15602.
- [2] 魏雪梅, 赵亚娟, 郑丽丽. 氯喹药物在抗病毒方向的全球专利布局与研发态势分析[J]. *科学观察*, 2020, **15** (5): 25-31.
- Wei X M, Zhao Y J, Zheng L L. Chloroquine development trend analysis from the perspective of patent [J]. *Science Focus*, 2020, **15** (5): 25-31.
- [3] Jjemba P K. The effect of chloroquine, quinacrine, and metronidazole on both soybean plants and soil microbiota [J]. *Chemosphere*, 2002, **46** (7): 1019-1025.
- [4] Rendal C, Kusk K O, Trapp S. The effect of pH on the uptake and toxicity of the bivalent weak base chloroquine tested on *Salix viminalis* and *Daphnia magna* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, **30** (2): 354-359.
- [5] Zurita J L, Jos Á, del Peso A, *et al.* Ecotoxicological evaluation of the antimalarial drug chloroquine [J]. *Aquatic Toxicology*, 2005, **75** (2): 97-107.
- [6] Nord K, Karlsen J, Tønnesen H H. Photochemical stability of biologically active compounds. IV. Photochemical degradation of chloroquine [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1991, **72** (1): 11-18.
- [7] Kanakapura B, Penmatsa V K, Umakanthappa C. Stability-indicating UV-spectrophotometric assay of chloroquine phosphate in pharmaceuticals [J]. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2016, **7** (3): 251-261.
- [8] Ahmad I, Ahmed S, Anwar Z, *et al.* Photostability and photostabilization of drugs and drug products [J]. *International Journal of Photoenergy*, 2016, **2016**, doi: 10.1155/2016/8135608.
- [9] Karim E I A, Ibrahim K E E, Abdelrahman A N, *et al.* Photodegradation studies on chloroquine phosphate by high-performance liquid chromatography [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1994, **12** (5): 667-674.
- [10] Lee J, Von Gunten U, Kim J H. Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54** (6): 3064-3081.
- [11] Neta P, Huie R E, Ross A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, **17** (3): 1027-1284.
- [12] Yang Q, Ma Y H, Chen F, *et al.* Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **378**, doi: 10.1016/j.cej.2019.122149.
- [13] 章晋门, 卢钧, 刘晓琛, 等. 过硫酸盐氧化处理含萘磺酸废水 [J]. *环境科学*, 2020, **41** (9): 4133-4140.
- Zhang J M, Lu J, Liu X C, *et al.* Treatment of wastewater containing naphthalene sulfonic acid by persulfate oxidation [J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (9): 4133-4140.
- [14] 马萌, 许路, 金鑫, 等. 太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能 [J]. *环境科学*, 2021, **42** (3): 1451-1460.
- Ma M, Xu L, Jin X, *et al.* Degradation of dye rhodamine B by solar thermally activated persulfate [J]. *Environmental Science*, 2021, **42** (3): 1451-1460.
- [15] 孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 等. 超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味 [J]. *环境科学*, 2019, **40** (4): 1811-1818.
- Sun X, Sun J, Li P F, *et al.* Ultrasonically activated persulfate degrades typical odors in water [J]. *Environmental Science*, 2019, **40** (4): 1811-1818.
- [16] Wang A N, Hua Z C, Wu Z H, *et al.* Insights into the effects of bromide at fresh water levels on the radical chemistry in the UV/persulfate process [J]. *Water Research*, 2021, **197**, doi: 10.1016/j.watres.2021.117042.
- [17] Lee Y M, Lee G, Zoh K D. Benzophenone-3 degradation via UV/H₂O₂ and UV/persulfate reactions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **403**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123591.
- [18] Khan S, Sohail M, Han C, *et al.* Degradation of highly chlorinated pesticide, lindane, in water using UV/persulfate: kinetics and mechanism, toxicity evaluation, and synergism by H₂O₂ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **402**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123558.
- [19] Wu Y X, Yang Y, Liu Y Z, *et al.* Modelling study on the effects of chloride on the degradation of bezafibrate and carbamazepine in sulfate radical-based advanced oxidation processes: conversion of reactive radicals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **358**: 1332-1341.
- [20] 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.
- [21] Xie P C, Ma J, Liu W, *et al.* Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: contributions of hydroxyl and sulfate radicals [J]. *Water Research*, 2015, **69**: 223-233.
- [22] Bolton J R, Stefan M I, Shaw P S, *et al.* Determination of the quantum yields of the potassium ferrioxalate and potassium iodide-iodate actinometers and a method for the calibration of radiometer detectors [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, **222** (1): 166-169.
- [23] Bader H, Sturzenegger V, Hoigné J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N, N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) [J]. *Water Research*, 1988, **22** (9): 1109-1115.
- [24] Yi X H, Ji H D, Wang C C, *et al.* Photocatalysis-activated SR-AOP over PDINH/MIL-88A (Fe) composites for boosted chloroquine phosphate degradation: performance, mechanism, pathway and DFT calculations [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **293**, doi: 10.1016/j.apcath.2021.120229.
- [25] Yang J L, Zhu M S, Dionysiou D D. What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment? [J]. *Water Research*, 2021, **189**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116627.
- [26] Mark G, Schuchmann M N, Schuchmann H P, *et al.* The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of *tert*-butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1990, **55** (2): 157-168.
- [27] Wang L L, Lan X, Peng W Y, *et al.* Uncertainty and misinterpretation over identification, quantification and transformation of reactive species generated in catalytic oxidation processes: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **408**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124436.
- [28] Herrmann H, Reese A, Zellner R. Time-resolved UV/VIS diode array absorption spectroscopy of SO_x⁻ (x = 3, 4, 5) radical anions in aqueous solution [J]. *Journal of Molecular Structure*, 1995, **348**: 183-186.
- [29] Neta P, Madhavan V, Zemel H, *et al.* Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds [J]. *Journal of the American Chemical Society*,

- 1977, **99**(1): 163-164.
- [30] Zhang R C, Sun P Z, Boyer T H, *et al.* Degradation of pharmaceuticals and metabolite in synthetic human urine by UV, UV/H₂O₂, and UV/PDS [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(5): 3056-3066.
- [31] Wang Q F, Rao P H, Li G H, *et al.* Degradation of imidacloprid by UV-activated persulfate and peroxymonosulfate processes: kinetics, impact of key factors and degradation pathway [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **187**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109779.
- [32] Ding X X, Gutierrez L, Croue J P, *et al.* Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: kinetics, mechanisms, and comparison [J]. *Chemosphere*, 2020, **253**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126655.
- [33] Fang G D, Wu W H, Liu C, *et al.* Activation of persulfate with vanadium species for PCBs degradation: a mechanistic study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **202**: 1-11.
- [34] Patton S, Li W, Couch K D, *et al.* Impact of the ultraviolet photolysis of monochloramine on 1,4-dioxane removal: new insights into potable water reuse [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, **4**(1): 26-30.
- [35] Wen D, Li W T, Lv J R, *et al.* Methylene blue degradation by the VUV/UV/persulfate process: effect of pH on the roles of photolysis and oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **391**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121855.
- [36] Gu X G, Lu S G, Guo X H, *et al.* Oxidation and reduction performance of 1,1,1-trichloroethane in aqueous solution by means of a combination of persulfate and zero-valent iron [J]. *Rsc Advances*, 2015, **5**(75): 60849-60856.
- [37] Molnar Jazić J, Đurkić T, Bašić B, *et al.* Degradation of a chloroacetanilide herbicide in natural waters using UV activated hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate processes [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, **6**(10): 2800-2815.
- [38] Wang Z Y, Shao Y S, Gao N Y, *et al.* Degradation kinetic of dibutyl phthalate (DBP) by sulfate radical- and hydroxyl radical-based advanced oxidation process in UV/persulfate system [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, **195**: 92-100.
- [39] Hou S D, Ling L, Dionysiou D D, *et al.* Chlorate formation mechanism in the presence of sulfate radical, chloride, bromide and natural organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(11): 6317-6325.
- [40] Fang J Y, Fu Y, Shang C. The roles of reactive species in micropollutant degradation in the UV/free chlorine system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(3): 1859-1868.
- [41] Zhou Y J, Chen C Y, Guo K H, *et al.* Kinetics and pathways of the degradation of PPCPs by carbonate radicals in advanced oxidation processes [J]. *Water Research*, 2020, **185**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116231.
- [42] Buxton G V, Elliot A J. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with bicarbonate ions [J]. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 1986, **27**(3): 241-243.
- [43] Saini B, Bansal G. Characterization of four new photodegradation products of hydroxychloroquine through LC-PDA, ESI-MSⁿ and LC-MS-TOF studies [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2013, **84**: 224-231.
- [44] Wang Z N, Sun T T, Luo T, *et al.* Selective removal of phenanthrene for the recovery of sodium dodecyl sulfate by UV-C and UV-C/PDS processes: performance, mechanism and soil washing recycling [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **400**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123141.

CONTENTS

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