

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第7期

Vol.39 No.7

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

近20年来中国典型区域PM_{2.5}时空演变过程 罗毅,邓琼飞,杨昆,杨扬,商春雪,喻臻钰 (3003)

西安市PM_{2.5}健康损害价值评估 魏国茹,史兴民 (3014)

河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析 江琪,王飞,孙业乐 (3022)

南京北郊秋季PM_{2.5}碳质组分污染特征及来源分析 徐足飞,曹芳,高嵩,鲍孟盈,石一凡,章炎麟,刘晓妍,范美益,张雯淇,卞航,刘寿东 (3033)

临安夏季霾和清洁天气PM_{2.5}化学组成特征比较 梁林林,孙俊英,张养梅,刘畅,徐婉筠,张根,刘旭艳,马千里 (3042)

盘锦市秋冬季节PM_{2.5}中碳组分特征及来源解析 张蕾,姬亚芹,张军,王士宝,李越洋,赵静琦,张伟 (3051)

南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应 黄聪聪,马嫣,郑军 (3057)

夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量 李鹏志,李茜,石金辉,高会旺,姚小红 (3067)

太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源 叶艾玲,程明超,张璐,何秋生,郭利利,王新明 (3075)

杭州地区大气CO₂体积分数变化特征及影响因素 浦静姣,徐宏辉,姜瑜君,杜荣光,齐冰 (3082)

典型工业源VOCs治理现状及排放组成特征 景盛翱,王红丽,朱海林,杨强,卢滨,夏阳,余传冠,陶士康,李莉,楼晟荣,黄成,唐伟,井宝莉 (3090)

地级市域工业VOCs排放源排特性及其控制技术应用现状:以秦皇岛市为例 胡旭睿,虎啸宇,王灿 (3096)

青霉素发酵尾气VOCs污染特征及健康风险评价 郭斌,么瑞静,张硕,马磊,康江,王姗姗 (3102)

轻型汽油车尾气OC和EC排放因子实测研究 黄成,胡馨遥,鲁君 (3110)

南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价 田春晖,杨若杼,古丽扎尔·依力哈木,钱新,王金凤,李慧明 (3118)

西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析 石栋奇,卢新卫 (3126)

三峡库区主要河流秋季pCO₂及其影响因素 罗佳宸,毛蓉,李思悦 (3134)

泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素 寇永朝,华琨,李洲,李志 (3142)

生物滞留对城市地表径流磷的去除途径 李立青,刘雨情,杨佳敏,王娟 (3150)

淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系 杨丽,张玮,尚光霞,张军毅,王丽卿,魏华 (3158)

抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系 李蕊,陈光杰,康文刚,陈丽,王教元,陈小林,刘园园,冯钟,张涛 (3168)

蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响 王永平,谢瑞,晁建颖,姬晶辉,于剑 (3179)

生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响 徐德福,潘潜澄,李映雪,陈晓艺,王佳俊,周磊 (3187)

Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧氧化对苯二酚效能 张兰河,高伟国,陈子成,张海丰,王旭明 (3194)

Fe/Cu双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制 李晶,鲍建国,杜江坤,冷一非,孔淑琼 (3203)

铈酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(II)的吸附行为及机制 康丽,刘文,刘晓娜,刘宏芳,李一菲 (3212)

铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验 蔡言安,毕学军,张嘉凝,董杨,刘文哲 (3222)

制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响:共沉淀法与机械物理混合法 仲艳,王建燕,陈静,张高生 (3230)

电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响 陆宇琴,刘金梦,王新华,李秀芬,李晔 (3240)

不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的COD需求 李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰 (3247)

基质浓度对ABR反应器SAD协同脱氮除碳效能影响 张敏,姜滢,汪瑶琪,韦佳敏,陈重军,沈耀良 (3254)

采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除 付炳炳,潘建新,马景德,王丰,吴海珍,韦朝海 (3262)

间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性 高春娣,孙大阳,安冉,赵楠,焦二龙,祝海兵 (3271)

基于高通量测序的SBR反应器丝状膨胀污泥菌群分析 洪颖,姚俊芹,马斌,徐双,张彦江 (3279)

纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响 苏润华,丁丽雨,任洪强 (3286)

气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响 张千,吉芳英,付旭芳,陈晴空 (3297)

活性污泥胞外多聚物提取方法的比较 孙秀玥,唐珠,杨新萍 (3306)

耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌H97的鉴定及其好氧反硝化特性 蔡茜,何腾霞,冶青,李振轮 (3314)

PFOS前体物质(PreFOs)降解菌的分离鉴定及其降解特性 赵淑艳,周涛,王博慧,梁田坤,柳丽芬 (3321)

采油井场土壤微生物群落结构分布 蔡萍萍,宁卓,何泽,张敏,石建省 (3329)

铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征 王瑞宏,贾彤,曹苗文,柴宝峰 (3339)

广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险 郭颖,李玉冰,薛生国,廖嘉欣,王琼丽,吴川 (3349)

邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析 杨志豪,何明靖,杨婷,卢俊峰,魏世强 (3358)

成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素 李珊,李启权,王昌全,张浩,肖怡,唐嘉玲,代天飞,李一丁 (3365)

塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性 赵晶晶,贡璐,安申群,李杨梅,陈新 (3373)

塔里木盆地北缘绿洲4种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系 安申群,贡璐,李杨梅,陈新,孙力 (3382)

高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制 唐国勇,张春华,刘方炎,马艳 (3391)

施硼对水稻幼苗吸收和分泌硼的影响 朱毅,孙国新,陈正,胡莹,郑瑞伦 (3400)

不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析 胡雪芳,田志清,梁亮,陈俊德,张志民,朱祥民,王士奎 (3409)

南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估 赵辉,郑有飞,魏莉,关清 (3418)

三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析 程楠,谢青,樊宇飞,王永敏,张成,王定勇 (3426)

人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性 时红蕾,王晓昌,李倩 (3434)

COD/SO₄²⁻对青霉素菌渣厌氧消化影响 强虹,李玉友,裴梦富 (3443)

果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征 何品晶,蒋宁玲,徐贤,韦顺艳,邵立明,吕凡 (3452)

曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田NH₃挥发的影响 庞炳坤,张敬沙,吴杰,李志琳,蒋静艳 (3460)

《环境科学》征订启事(3141) 《环境科学》征稿简则(3202) 信息(3229, 3433, 3451)

Fe/Cu 双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制

李晶, 鲍建国*, 杜江坤, 冷一非, 孔淑琼

(中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074)

摘要: 利用共沉淀法成功制备出绿色、高效、具有磁性的介孔 Fe/Cu 双金属非均相催化剂 (Fe-Cu-400), 通过 X 射线衍射仪 (XRD)、比表面积测试仪 (BET)、场发射扫描电镜 (FESEM) 及 X 射线能谱仪 (EDS) 等表征手段对催化剂的结构、形貌等进行分析, 并用制备的 Fe-Cu-400 催化剂活化过一硫酸盐 (PMS) 降解四环素 (TC), 研究了不同反应条件对降解效果的影响. 结果表明 Fe-Cu-400/PMS 体系具有较好的降解效果, 随着 PMS 浓度和初始 pH 的提高, TC 降解效率明显增加; 无机阴离子 (H_2PO_4^- 、 HCO_3^- 、 Cl^-) 均对 TC 的降解有不同程度的促进作用, 而 NO_3^- 对 TC 的降解则表现出较弱的抑制作用. Fe-Cu-400 在循环使用 5 次后仍具有较好活化性能. 通过自由基抑制实验和 XPS 测试分析了 Fe-Cu-400/PMS 体系的活化机制和分解产生的主要活性物种. 通过 LC-MS 结合 TOC 分析, 推测出 TC 经水解、脱甲基、脱羟基和脱氨基作用达到降解和矿化.

关键词: Fe/Cu 双金属; 非均相催化; 过一硫酸盐; 四环素 (TC); 降解机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)07-3203-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201709227

Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate

LI Jing, BAO Jian-guo*, DU Jiang-kun, LENG Yi-fei, KONG Shu-qiong

(School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: A green, highly efficient, and porous copper-ferrite heterogeneous catalyst (Fe-Cu-400) with good magnetism was synthesized via a coprecipitation method. The catalysts were characterized using XRD, BET, FESEM, and EDS. The performance of Fe-Cu-400 as a catalyst was evaluated by activating peroxymonosulfate (PMS) for degradation of tetracycline (TC) in aqueous solution and investigating the influence of several water parameters. The Fe-Cu-400/PMS system showed a greater TC degradation ability, and the degradation rate of TC was enhanced with an increase in the PMS concentration and the initial pH of the coupled Fe-Cu-400/PMS system. Anions including H_2PO_4^- , HCO_3^- , and Cl^- promoted TC degradation, whereas NO_3^- showed a low inhibitory influence. In addition, Fe-Cu-400 exhibited excellent reusability towards activating PMS for TC degradation after five runs of tests. Possible mechanisms of the activation of PMS by Fe-Cu-400 and the main reactive species were proposed based on radical identification tests and XPS analysis. Furthermore, a potential degradation pathway was proposed that included hydrolysis and sequential removal of *N*-methyl, hydroxyl, and amine functional groups according to the results of LC-MS and TOC detections.

Key words: Fe/Cu oxides; heterogeneous catalysis; peroxymonosulfate; tetracycline (TC); degradation mechanism

四环素类抗生素 (tetracyclines, TCs) 是由放线菌产生的一类广谱抗生素, 其价格低廉, 是目前世界上使用最广泛、用量最大的抗生素种类之一^[1]. 近年来, 水环境中四环素类抗生素及其抗性基因的污染受到人们的广泛关注^[2-5]. 四环素类抗生素作为人、兽用药和饲料添加剂被大量使用, 这也导致了环境中四环素类污染物的积累^[6]. 由于环境生物对 TCs 降解能力的低效性和传统水处理技术的局限性, 大量四环素类抗生素仍存在于地表水、地下水和土壤中, 对生态系统和人类健康构成了潜在危害^[7,8]. 因此, 探寻高效环保的四环素降解方法显得尤为重要.

以硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 为基础的高级氧化技术是一种降解有机污染物的新型处理技术. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可通过活化过一硫酸盐 (PMS) 产生. 目前, 常见的

PMS 活化方式有紫外光辐射、热活化和过渡金属活化等^[9,10]. 其中以过渡金属离子 Co(II) 及其氧化物最具活化效率, 但因其生物毒性强、难回收利用等缺陷限制了其在实践中的应用^[11]. 因此寻求具低毒性、易回收的过渡金属催化剂具有重要的现实意义.

Fe、Cu 是自然环境中广泛存在的过渡金属, 来源丰富、成本低廉、生物毒性低. 先前的研究表明, 铜氧化物能够有效活化 PMS 降解有机污染物, 但因不具有磁性难以分离和循环利用^[12]. 单独的氧化铁活性较低, 常与其他金属进行结合, 形成双金属氧

收稿日期: 2017-09-26; 修订日期: 2017-12-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41373083); 国家自然科学基金国际 (地区) 合作与交流项目 (41611130185)

作者简介: 李晶 (1991 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制与环境影响评价, E-mail: 1522283346@qq.com

* 通信作者, E-mail: bjjianguo@cug.edu.cn

化物,如纳米尖晶石铁基氧化物— MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Ni, Mn$)等, Fe 的复合使得催化剂的催化活性进一步增强, M 的浸出量进一步减小,而且催化剂的铁磁特性也使得其易于回收利用^[13, 14]. 因此,开发新型 Fe/Cu 双金属氧化物催化剂,简化合成方法,降低制备成本,提高催化活性具有较高的应用价值.

本研究采用共沉淀法制备出绿色、高效、具有磁性的介孔 Fe/Cu 双金属氧化物催化剂,以四环素(TC)为目标污染物研究其对 PMS 的催化活性. 借助 XRD、BET、FESEM 等方法对催化剂进行表征,考察 PMS 浓度、初始 pH 和无机阴离子对其活化 PMS 降解 TC 的影响. 研究催化剂的稳定性和活化 PMS 的机制. 捕捉 TC 的降解产物,提出 TC 的降解途径,以期为基于硫酸根自由基高级氧化技术在去除抗生素污染物方面提供一定的理论参考.

1 材料与方 法

1.1 化学药品

四环素(TC)、甲醇(色谱纯)和乙腈(色谱纯)购自上海 Aladdin 公司, Oxone (PMS) 购自 Sigma-Aldrich 公司,七水合硫酸亚铁、无水硫酸铜、草酸、磷酸二氢钠、硝酸钠、碳酸氢钠、氯化钠、叔丁醇、苯酚、氢氧化钠、硫酸购自国药集团化学试剂有限公司. 实验用水均为超纯水. TC ($C_{22}H_{24}O_8N_2$) 化学结构式如图 1 所示.

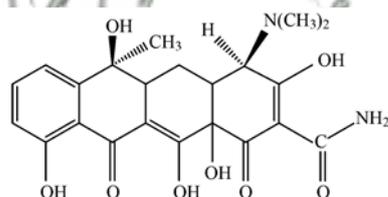


图 1 TC 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of tetracycline

1.2 催化剂的制备与表征

1.2.1 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 Fe/Cu 双金属氧化物. 具体制备方法如下: 称取 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ 溶于 50 mL 去离子水中,利用恒温磁力搅拌仪升温至 60°C ,并保持恒定. 分别称取 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Fe^{2+}/Cu^{2+} 的摩尔比为 2:1),混合后溶于 50 mL 去离子水中,并将混合液逐滴快速滴加到草酸溶液中. 磁力搅拌 30 min,生成黄绿色草酸沉淀,冷却后,真空抽滤,并用去离子水反复洗涤沉淀,抽滤洗涤后的沉淀

置于 70°C 恒温鼓风干燥箱中干燥 12 h. 将干燥的草酸沉淀在 400°C (以 $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温)下煅烧 1 h,得到 Fe/Cu 双金属氧化物,命名为 Fe-Cu-400,放入干燥器中待用.

单独铁、铜氧化物制备过程中不添加其他金属离子,用同样的方法经过 400°C 煅烧,分别得到 Fe-400、Cu-400.

1.2.2 催化剂的表征

催化剂晶型通过 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO, PANalytical B. V., the Netherlands)进行分析;催化剂表面形貌采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Quanta 450 FEG, FEI, USA)观察并结合能量色散 X 射线光谱仪(EDX)进行元素分析. 催化剂表面积和孔径分布采用全自动比表面积分析仪(ASAP 2020, Micromeritics, USA)进行测定. 催化剂表面的元素价态采用 X 射线电子能谱仪(XPS, VG Multilab 2000, Thermo Election)进行测定.

1.3 实验方法

1.3.1 TC 降解实验

室温下 (20 ± 2) $^\circ\text{C}$,在 250 mL 烧瓶中加入 100 mL $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TC 溶液,再加入一定浓度的 PMS 溶液,混合均匀,用硫酸或氢氧化钠调节 pH 值约为 7. 加入 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe-Cu-400 催化剂启动反应体系并计时,机械搅拌 15 min. 在 0、1、3、5、7、10、15 min 取样 1 mL,与 1 mL 淬灭剂甲醇混合. 样品经 $0.22 \mu\text{m}$ 有机滤膜过滤后,通过高效液相色谱测定体系中残余 TC 的浓度. Fe-Cu-400 循环利用实验中,利用磁铁将催化剂与反应后的溶液分离,再用去离子水洗涤 3 次后,放入 60°C 真空干燥箱内烘干. 所有反应实验均重复 3 次.

1.3.2 TC 的定量分析

TC 的浓度采用 HPLC (1220 Infinity LC, Agilent, USA)进行分析,色谱柱为 C18 反向柱 ($4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$, Agilent). 色谱分析条件:流动相 67% 的 0.1% 甲酸溶液、22% 乙腈和 11% 甲醇,流速 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 等梯度洗脱,柱温 40°C ,进样量 $20 \mu\text{L}$,检测波长 355 nm.

TOC 采用总有机碳分析仪(TOC-LCPH,岛津,日本)测定.

1.3.3 TC 的降解产物分析

采用液相质谱联用仪(Q Exactive system, Thermo scientific, USA)测定 TC 的降解产物,色谱分离柱为 C18 反向柱 ($4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, $3 \mu\text{m}$, Phenomenex),流动相 67% 的 0.1% 甲酸溶液、22%

乙腈和 11% 甲醇, 流速 $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 等梯度洗脱, 进样量 $5 \mu\text{L}$, 质谱使用电喷雾解离源、正离子模式. 数据采集使用 m/z 范围为 $200 \sim 600$ 下的全扫描模式.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

催化剂 Fe-Cu-400、Fe-400 和 Cu-400 的 X 射线衍射分析如图 2 所示. Fe-400 材料在 2θ 角分别为 24.17° 、 33.21° 、 35.73° 、 54.19° 和 62.5° 处的不同衍射峰与 Fe_2O_3 (JCPDS card No. 01-1053) 相符合; Cu-400 材料在 2θ 角分别为 32.55° 、 35.56° 、 38.73° 、 48.89° 和 61.6° 处的不同衍射峰与 CuO (JCPDS card No. 02-1021) 相符合; 而 Fe-Cu-400 分别具有 Fe_2O_3 和 CuO 的特征衍射峰, 这初步表明合成的 Fe-Cu-400 含有 Fe_2O_3 和 CuO.

Fe-Cu-400 的比表面积和孔径分布如图 3 所示. Fe-Cu-400 伴有 H_3 型滞回线的第 IV 类等温线特性, 为介孔材料特征. BJH 孔径分布图表明, 颗粒的孔隙大小主要在 $2 \sim 60 \text{ nm}$ 范围内, 孔径为 5.9 nm . Fe-Cu-400 颗粒的 BET 表面积和孔隙体积分别为 $149.7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.259 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. 以上数据表明,

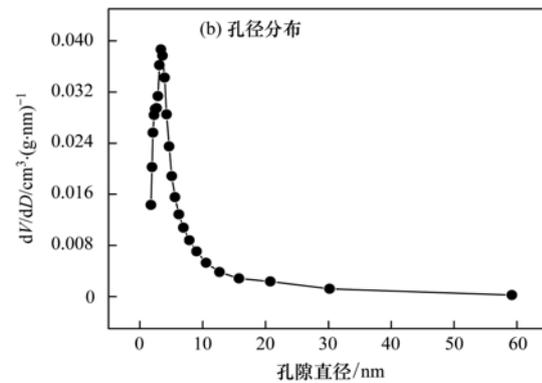
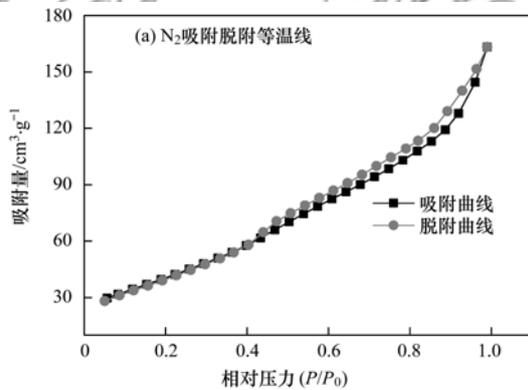


图 3 Fe-Cu-400 的 N_2 吸附脱附等温线及孔径分布

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the pore size distribution of Fe-Cu-400

2.2 Fe-Cu-400 的催化特性

图 5 为不同体系下 TC 的降解效果. 单独投加 Fe-Cu-400 对 TC 几乎没有去除效果, 因此, 可以忽略 Fe-Cu-400 对 TC 的吸附作用. PMS 对 TC 降解率接近 33%, 这可能是由于 PMS 发生碱活化(氢氧化钠调 pH 为 7)生成少量 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 导致 TC 降解^[15]. 当加入催化剂后, TC 降解反应明显加快. 加入 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe-400 和 Cu-400 催化剂后, 15 min 内 TC 的降解率分别为 50% 和 66%, 而加入 Fe-Cu-400 催化剂后, TC 降解进一步加快, 15 min 内即可

Fe-Cu-400 催化剂具有较大的表面积和发达的孔隙空间, 能提供更多的催化活性位点, 对提高催化效率有益.

FESEM 结合 EDS 分析观察 Fe-Cu-400 的形貌. Fe-Cu-400 长方体颗粒样品的表面具有大量孔隙和裂缝[图 4(a)], 且样品包含 Fe、Cu、O 这 3 种元素[图 4(b)], 综上可得, 铁铜草酸前驱体在 400°C 煅烧过程中形成了多孔 CuO 和 Fe_2O_3 颗粒的复合物.

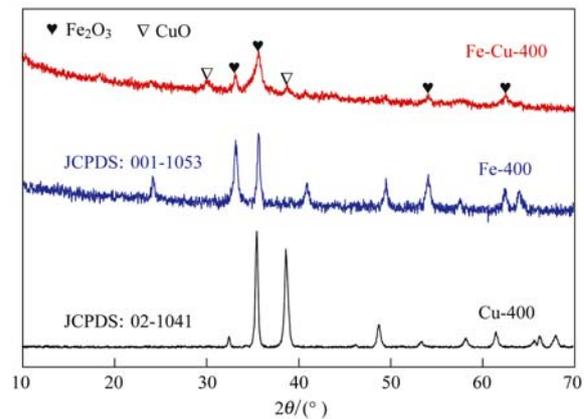


图 2 Fe-Cu-400、Fe-400 和 Cu-400 材料的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of Fe-Cu-400, Fe-400, and Cu-400 particles

降解 94%. 以上结果表明, 3 种催化剂均可以活化 PMS, 产生强氧化性自由基降解 TC. 此外, 加入摩尔比为 2:1 的 Fe-400 和 Cu-400 的混合物, 15 min 在内 TC 的降解率仅为 81%, 其活化性能低于 Fe-Cu-400, 这说明 Fe-Cu-400 中的 Fe、Cu 具有潜在的协同作用.

2.3 PMS 浓度的影响

为了研究 PMS 浓度对 Fe-Cu-400/PMS 体系降解 TC 的影响, 固定 Fe-Cu-400 为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 从图 6 可知, 当 PMS 浓度从 $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 0.3

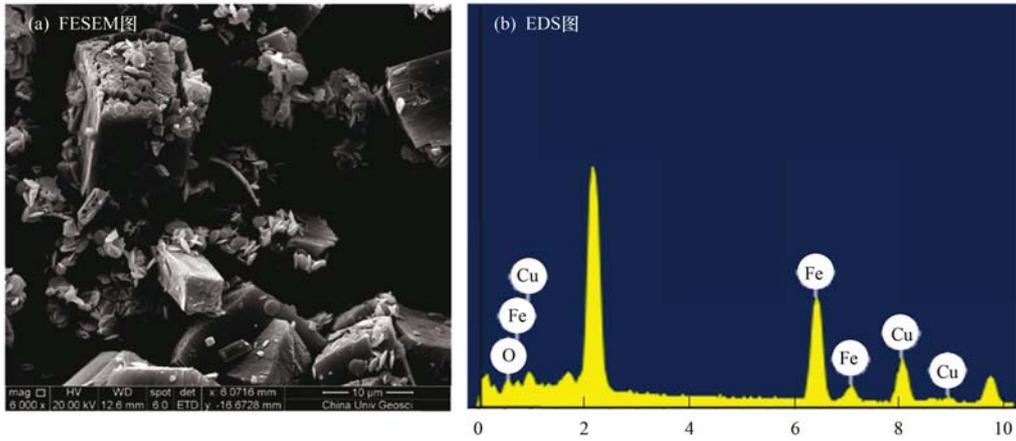


图 4 Fe-Cu-400 的 FESEM 和 EDS 图

Fig. 4 FESEM and EDS images of Fe-Cu-400

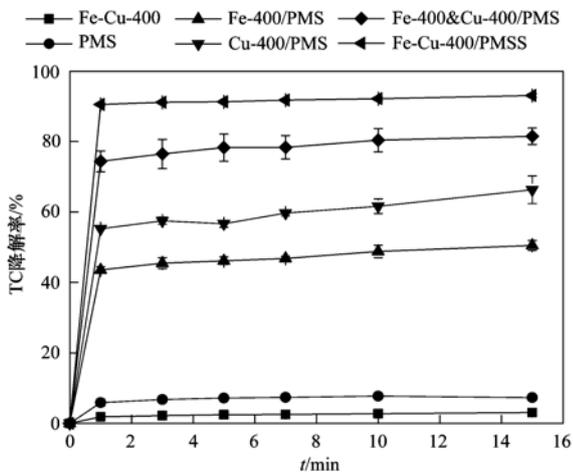
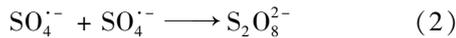
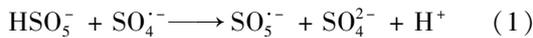


图 5 不同体系 TC 降解效果

Fig. 5 Degradation of TC under different systems

mmol·L⁻¹时, TC 降解率从 42.6% 提升到 93.1%, 进一步增加 PMS 浓度不能显著提高降解率. PMS 促进作用是由于 HSO₅⁻ 附着在 Fe-Cu-400 表面的活性位点产生强氧化性自由基; PMS 过量的负面作用可能是 PMS 激发的活性位点数目有限,大量自由基相互反应,产生氧化能力较弱的 SO₅⁻ 等[见式(1)~(2)]^[16].



2.4 初始 pH 的影响

溶液初始 pH 值可以影响 PMS 的活化,同时对 TC 在水溶液中的存在形态产生影响. 因此,对不同初始 pH(3、5、7、9)下 TC 的降解进行了研究,结果如图 7 所示. 从中可以看出,随着初始 pH 的升高, Fe-Cu-400 活化 PMS 降解 TC 的效率也显著地提高. 初始 pH 为 9 较 pH 为 3, TC 的降解率高 30%. 这可能是由于酸性条件下更容易发生自由基

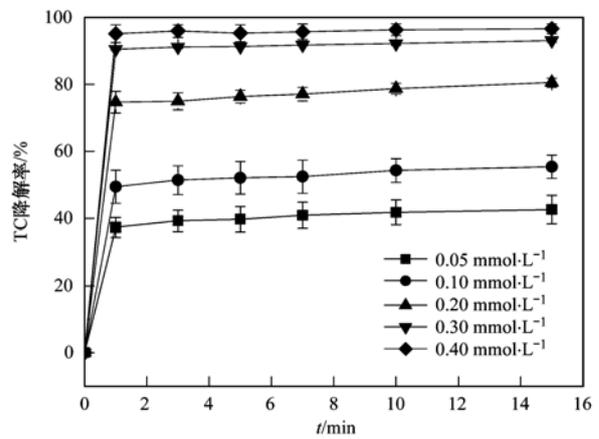


图 6 PMS 浓度对 TC 降解的影响

Fig. 6 Effect of PMS concentration on TC

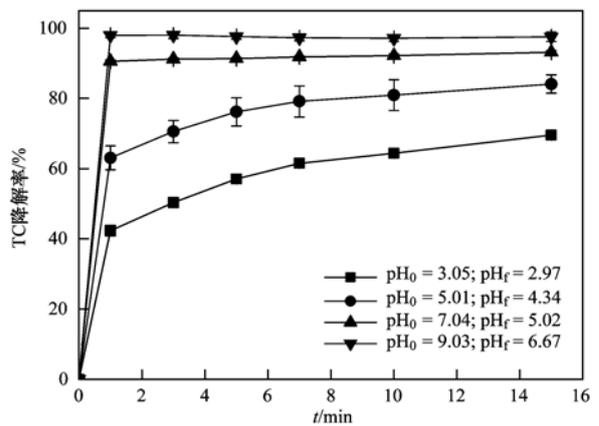


图 7 pH 对 TC 降解的影响

Fig. 7 Effect of pH on TC degradation

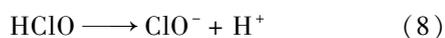
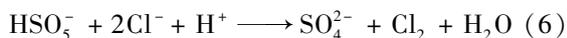
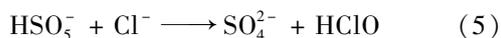
淬灭反应,而在碱性条件下更容易形成金属—OH—HSO₅超氧复合物,削弱 S—O 键,进而促进 HSO₅⁻ 的分解^[17]. 此外, PMS 也可以被碱活化,在碱性溶液中一部分的 PMS 可通过自身水解产生自由基. 反应过程中溶液 pH 值一直呈下降趋势,这可

能与 PMS 分解产生氢离子有关. Fe-Cu-400/PMS 体系可以适应更广的 pH 范围(pH 为 3~9),相较于 Fenton 反应有明显优势.

2.5 无机阴离子的影响

自然水体中具有一定的离子强度,无机离子是其中必不可少的组分. 图 8 表示在 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2PO_4^- 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 等无机阴离子存在下, Fe-Cu-400/PMS 体系对于 TC 的降解情况. 其中, H_2PO_4^- 、 HCO_3^- 、 Cl^- 的引入加强了 Fe-Cu-400/PMS 体系降解 TC 的能力. H_2PO_4^- 能水解产生 H^+ , 与 OH^- 反应生成 H_2O , 可能减少反应体系中 OH^- 对 HSO_5^- 的消耗, 从而对 Fe-Cu-400/PMS 降解 TC 有较大的促进作用^[18]. HCO_3^- 能提高溶液的 pH 值, $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCO_3^- 能将溶液的初始 pH 从 7.03 提高至 8.53, 而 pH 的增加能促进 PMS 的活化, 从而提高底物的降解速率; 此外, PMS 能氧化 HCO_3^- 产生一种双电子氧化物 HCO_4^- [见式(3)~(4)]^[19], 从而能够促进 TC 的降解. Cl^- 与 HSO_5^- 反应生成具有强氧化性的 HClO , 进一步电离出 ClO^- , 从而增强 TC 降解过程[见式(5)~(8)].

NO_3^- 能稍抑制 Fe-Cu-400/PMS 体系降解 TC 的效果, 这可能是由于离子强度增加的负反应. 当溶液 pH 值低于 7.2 时(Fe-Cu-400 的等电点 pH_{pzc} 为 7.2), NO_3^- 阴离子将与 HSO_5^- 竞争 Fe-Cu-400 上的吸附位点干扰了 HSO_5^- 离子与催化位点的相互作用, 进而影响了对 PMS 的活化效率.



2.6 催化剂的循环使用特性

由图 9 可知, Fe-Cu-400 催化剂在重复利用过程中仍然表现出良好的催化降解效果. 经过 5 次重复利用实验后, 催化剂的催化效率由 98.3% 下降到 88.1%. 这可能是由于在反应过程中少量活性过渡金属离子从催化剂中溶出, 降低了催化剂效能. 此外, 有机污染物的吸附也可能阻塞催化剂表面的活性位点^[20]. 总体上, Fe-Cu-400 催化剂具有稳定的催化性能, 能够在实际应用中循环使用.

2.7 自由基的鉴定

在活化 PMS 体系中, 通常产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 通

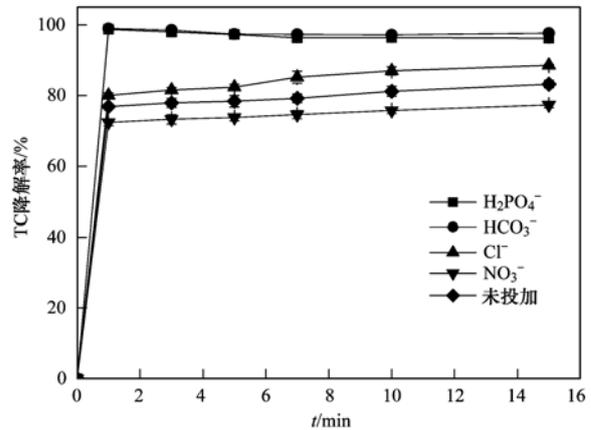


图 8 无机阴离子对 TC 降解的影响

Fig. 8 Effect of anions on TC degradation

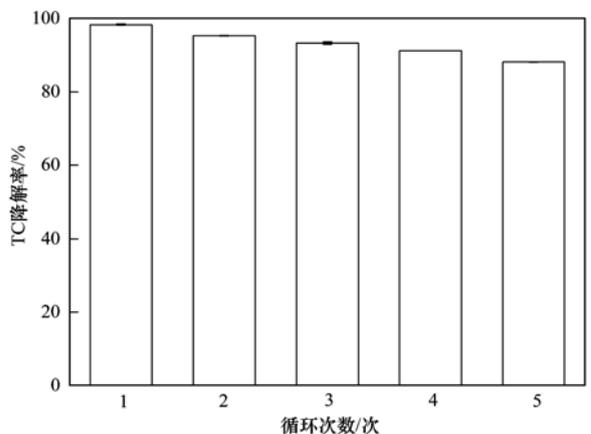


图 9 Fe-Cu-400 重复利用对 TC 降解的影响

Fig. 9 Effect of repeated use of Fe-Cu-400 on TC degradation

过加入自由基淬灭剂判断起主要作用自由基^[21]. 甲醇(MA)对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭效果很好, 而叔丁醇(TBA)对 $\cdot\text{OH}$ 淬灭效果强, 对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的淬灭效果很弱^[22]. 因此采用 TBA 和 MA 对 Fe-Cu-400/PMS 体系中自由基进行鉴定, 从图 10 可以看出, 在投加 TBA 体系中, 15 min 时降解率依然可达到 88%, 相

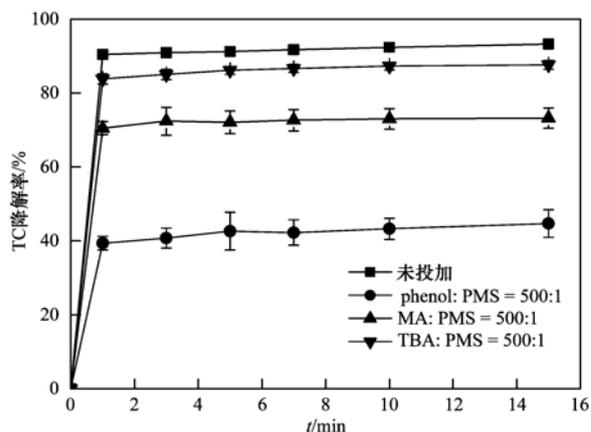


图 10 不同自由基抑制剂对 TC 降解的影响

Fig. 10 Effect of different radical scavengers on TC degradation

比未投加淬灭剂体系降解效果不明显;而在投加 MA 体系中, TC 降解速率明显下降,反应 15 min 的降解率仅为 73%。因此, Fe-Cu-400/PMS 体系中起主要作用的是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

此外,苯酚(phenol)被认为能够更有效地淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ [23]。苯酚具有疏水性,易于吸附于固相物质表面,当溶液中 PMS 与 Fe-Cu-400 催化剂接触后,反应产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会被 phenol 淬灭。从图 10 可知,在投加苯酚体系中,反应 15 min 降解率仅为 40%,远小于 TBA 和 MA 作为抑制剂时的 88% 和 73%。因此, Fe-Cu-400 活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可能发生在催化剂表面。

2.8 Fe-Cu-400 活化 PMS 降解 TC 的机制

PMS 可以被不同价态的铁、铜氧化物活化,其中 $\text{M}^{n+1}/\text{M}^n$ (M 代表过渡金属)之间快速的氧化还原反应,对活化 PMS 起到了至关重要的作用 [24]。Ji 等 [25] 利用合成的 CuO 颗粒活化 PMS 降解苯酚,结果表明, CuO/Oxone 体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是主要的活性物种, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 之间的循环反应促进了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生。Ji 等 [26] 研究了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PMS}$ 体系对 RhB 的降解,结果表明,均相 $\text{Fe}^{3+}/\text{PMS}$ 发生氧化还原反应,产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 从而使 RhB 降解。本研究中 Fe-400 和 Cu-400 均能够活化 PMS 降解 TC,且 Fe-Cu-400 活化效率更高(见图

4)。其原因可能为 Fe-Cu-400 表面存在 $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 的氧化还原过程。

通过 XPS 技术对反应前、后 Fe-Cu-400 表面 Fe 和 Cu 元素的化学价态进行了表征,分析其反应过程中的价态转化,推测可能的反应机制。由图 11 (a)可知, Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 峰的结合能分别为 710.8 eV 和 724.1 eV,表明反应前 Fe-Cu-400 催化剂表面的 Fe 全部以 +3 价态存在(同 XRD 分析一致)。反应后, Fe-Cu-400 表面 Fe 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道结合能分别降为 709.7 eV 和 724.0 eV,表明反应后 Fe-Cu-400 催化剂表面的 Fe(III) 部分还原为了 Fe(II)。通过 XPS 拟合可知,约有 40% 的 Fe(III) 还原为了 Fe(II),表明 Fe-Cu-400 表面 Fe(III) 参与了 PMS 的活化。

由图 11(b)可知,反应前 Fe-Cu-400 催化剂表面的 Cu 全部以 +2 价态存在,反应后,催化剂表面的 Cu(II) 部分还原为了 Cu(I) (Cu 2p 轨道结合能由 934.3 eV 降为 933.2 eV),基于积分面积分析,约有 54.9% 的 Cu(II) 还原为了 Cu(I),表明 Fe-Cu-400 表面 Cu(II) 参与了 PMS 的活化。综上推断 Fe-Cu-400 通过表面的 Fe(III)/Fe(II) 和 Cu(II)/Cu(I) 耦合 PMS 活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 从而进行催化。

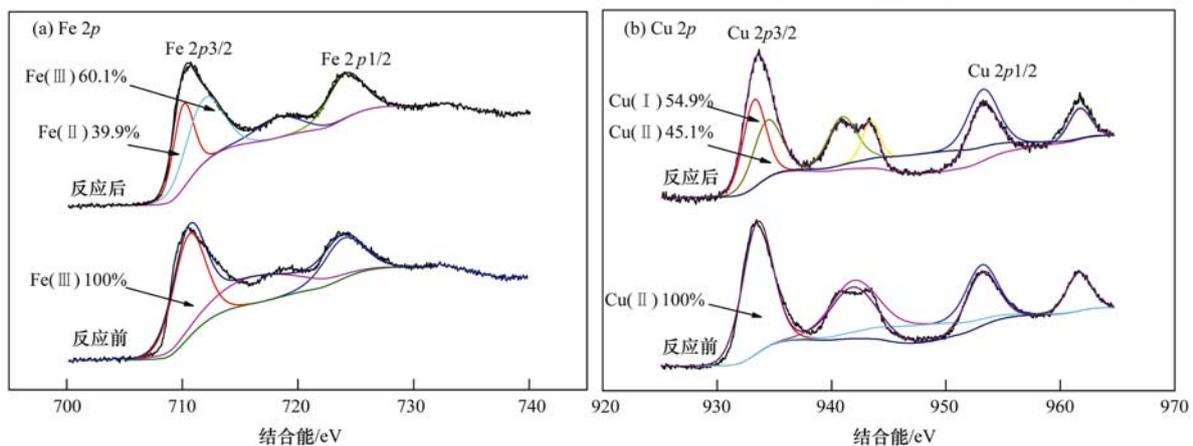
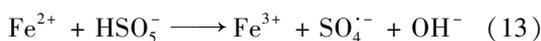
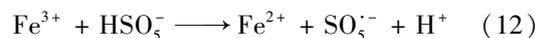
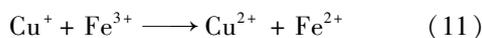
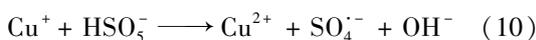
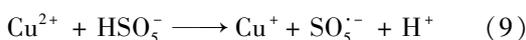


图 11 Fe-Cu-400 催化剂的 XPS 图

Fig. 11 XPS spectra of the Fe-Cu-400 catalyst

Fe-Cu-400 活化 PMS 形成自由基的机制推测如下 [见式(9) ~ (13)]:

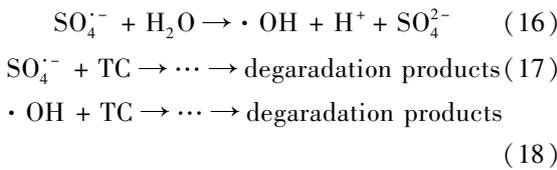


此外,由于 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 氧化还原电位小于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [见式(14) ~ (15)],表面生成的 Cu^+ 与 Fe^{3+} 反应,生成 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} [见式(11)] [27]:



Fe-Cu-400 活化 PMS 降解 TC 的机制如图 12 所示:有机污染物 TC 吸附于 Fe-Cu-400 的表面(约

7% 的 TC 吸附在 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe-Cu-400 表面), Fe-Cu-400 表面活性位点 Cu(II) 和 Fe(III) 活化 PMS 产生 $\text{SO}_5^{\cdot-}$, 同时氧化还原生成 Cu(I) 和 Fe(II), 随后, Cu(I) 和 Fe(II) 能够迅速地提供电子给 PMS 分子, 使 $\text{O}=\text{O}$ 间断裂产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$; 反应产生的 Cu(I) 不仅能够与 PMS 反应产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 而且在 Fe-Cu-400 表面产生 Fe(II), Cu(II) 与 Fe(II) 通过协同作用进一步促进了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生. 最后, TC 在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和少量的 $\cdot\text{OH}$ 进攻下降解和矿化[见式(16)~(18)].



2.9 TC 的降解产物和途径分析

采用 LC-MS 捕捉 TC 的降解产物, 如表 1 所示,

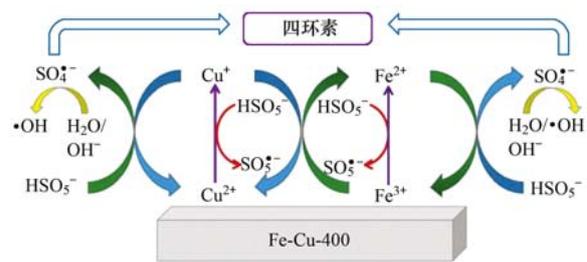
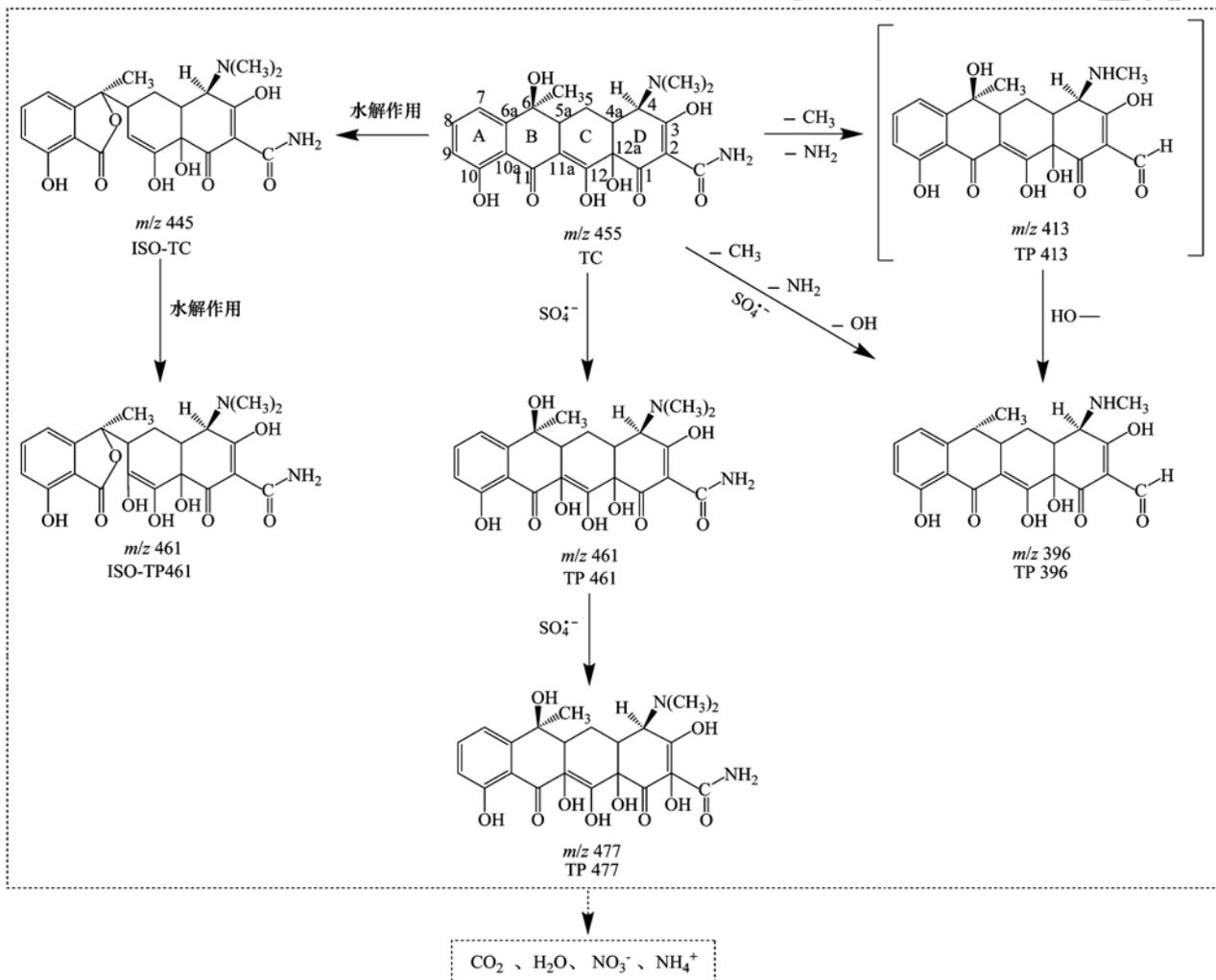


图 12 Fe-Cu-400 活化 PMS 的机制

Fig. 12 Schematic diagram of the mechanism of PMS activation by Fe-Cu-400

捕捉到 ISO-TC、ISO-TP461、TP461、TP477、TP396 等中间产物(结构式见图 13). 本研究中捕捉到的大部分降解产物在以前的研究中均有报道. 图 14 显示了 TC 降解过程中 TOC 变化情况, 降解 15 min 后, 矿化度可达 44%. 由此可以看出 Fe-Cu-400 活化 PMS 降解 TC 不仅具有良好的降解效果, 而且具有一定矿化能力. 根据捕捉到的中间产物, 结合



大括号内为可能产生但未检测出的中间产物

图 13 Fe-Cu-400/PMS 体系中 TC 的降解途径

Fig. 13 Possible degradation pathways of TC in the Fe-Cu-400/PMS system

SO₄⁻ 氧化规律和先前的报道,提出 Fe-Cu-400/PMS 体系中 TC 可能的降解途径.

表 1 TC 在 Fe-Cu-400/PMS 体系中降解后的中间产物

Table 1 Degradation intermediates of TC in the system of Fe-Cu-400/PMS by LC-MS

序号	化学式	保留时间/min	m/z
TC	C ₂₂ H ₂₅ O ₈ N ₂	4.62	445.16
ISO-TC	C ₂₂ H ₂₅ O ₈ N ₂	4.45	445.16
ISO-TP461	C ₂₂ H ₂₅ O ₉ N ₂	6.16	461.16
TP461	C ₂₂ H ₂₅ O ₉ N ₂	3.41	461.16
TP477	C ₂₂ H ₂₅ O ₁₀ N ₂	4.71	477.15
TP396	C ₂₁ H ₁₈ O ₇ N	7.60	396.80

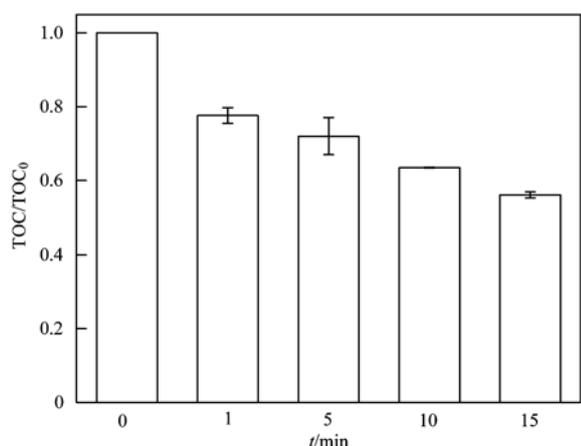


图 14 TC 降解过程中 TOC 的变化

Fig. 14 Change in TOC during TC degradation

TC 的降解过程主要有 3 种途径(图 13). 第一种途径, TC 的水解途径,由于该反应是在水合体系下完成的,不可避免地会发生四环素的水解反应,有研究表明,在中性或弱碱性条件下(pH 为 6.5~9), 6 位的碳原子易攻击 11 位的碳原子,不可逆地形成异四环素^[28],形成的 ISO-TC 在高活性的反应位点 C11a 加氧得到 ISO-TP461. 第二种途径, SO₄⁻ 和少量·OH 直接攻击 TC 分子, C11a 加氧发生羟基化得到 TP461,进一步在 C2-C3 活性位点发生加成氧化反应得到产物 TP477. 第三种途径,在 SO₄⁻ 的主要攻击下, TC C4 位的氮甲基经过脱甲基作用, C2 位的酰胺键脱氨基作用以及 C6 位的脱羟基作用,形成了产物 TP396,其中脱掉甲基和氨基的中间产物 TP413 在本研究中没有捕捉到,但极可能存在中间产物. 最后,在 SO₄⁻ 和少量·OH 的继续进攻下,这些中间产物发生开环反应,最终矿化成 NH₄⁺、NO₃⁻、CO₂ 和 H₂O.

3 结论

(1) 成功制备了绿色、高效、具有磁性的介孔

催化剂 Fe-Cu-400,能高效活化 PMS 降解 TC,表现出优异的循环使用特性,并具有一定的矿化能力.

(2) TC 降解效率随着 PMS 浓度、初始 pH 的增加而提高,无机阴离子(H₂PO₄⁻、HCO₃⁻、Cl⁻)均对 TC 的降解有不同程度的促进作用,而 NO₃⁻ 对 TC 的降解则表现出较弱的抑制作用.

(3) SO₄⁻ 可能是 PMS 分解产生的主要活性物质,催化剂可能通过表面的 Fe(III)/Fe(II) 和 Cu(II)/Cu(I) 耦合 PMS 产生 SO₄⁻.

(4) 捕捉到 5 种可能的 TC 降解产物. 推测出在 Fe-Cu-400/PMS 体系中, TC 可能通过水解作用、脱甲基作用、脱羟基作用和脱氨基作用达到降解和矿化.

参考文献:

- [1] Huang L H, Liu G F, Dong G H, *et al.* Reaction mechanism of zero-valent iron coupling with microbe to degrade tetracycline in permeable reactive barrier (PRB) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **316**: 525-533.
- [2] Wang X N, Jia J P, Wang Y L. Combination of photocatalysis with hydrodynamic cavitation for degradation of tetracycline [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **315**: 274-282.
- [3] Ye Z L, Deng Y J, Lou Y Y, *et al.* Adsorption behavior of tetracyclines by struvite particles in the process of phosphorus recovery from synthetic swine wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **313**: 1633-1638.
- [4] Alavi N, Babaei A A, Shirmardi M, *et al.* Assessment of oxytetracycline and tetracycline antibiotics in manure samples in different cities of Khuzestan Province, Iran [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22** (22): 17948-17954.
- [5] Zhang D X, Zhao J C, Wang Q X, *et al.* *Trueperella pyogenes* isolated from dairy cows with endometritis in Inner Mongolia, China: tetracycline susceptibility and tetracycline-resistance gene distribution [J]. *Microbial Pathogenesis*, 2017, **105**: 51-56.
- [6] Ahmed A A, Thiele-Bruhn S, Aziz S G, *et al.* Interaction of polar and nonpolar organic pollutants with soil organic matter: sorption experiments and molecular dynamics simulation [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **508**: 276-287.
- [7] He D, Sun Y B, Xin L, *et al.* Aqueous tetracycline degradation by non-thermal plasma combined with nano-TiO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **258**: 18-25.
- [8] Li S, Hu J Y. Photolytic and photocatalytic degradation of tetracycline: effect of humic acid on degradation kinetics and mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **318**: 134-144.
- [9] Zhang X L, Feng M B, Qu R J, *et al.* Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic CuFe₂O₄/MWCNTs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **301**: 1-11.
- [10] Jafari A J, Kakavandi B, Jaafarzadeh N, *et al.* Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC @ Fe₃O₄ as a heterogeneous persulfate activator: adsorption and degradation studies [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,

- 2017, **45**: 323-333.
- [11] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38** (13): 3705-3712.
- [12] 唐琪, 王玉如, 郭菁豪, 等. CuO 活化过硫酸盐对孔雀石绿的降解[J]. *环境工程学报*, 2017, **11** (4): 2084-2090.
Tang Q, Wang Y R, Guo J H, *et al.* Degradation of malachite green by persulfates activated with CuO [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, **11** (4): 2084-2090.
- [13] Zhang X Y, Ding Y B, Tang H Q, *et al.* Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO₂ microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: efficiency, stability and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **236**: 251-262.
- [14] Yang Q J, Choi H, Al-Abed S R, *et al.* Iron-cobalt mixed oxide nanocatalysts: Heterogeneous peroxymonosulfate activation, cobalt leaching, and ferromagnetic properties for environmental applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **88** (3-4): 462-469.
- [15] 蔡美芳. 非均相催化过一硫酸氢盐降解典型抗生素 [D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
Cai M F. Heterogenous activation of peroxymonosulphate for degradation of typical antibiotics [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [16] 王忠明, 陈家斌, 张黎明, 等. 活性炭负载 Co₃O₄ 活化过一硫酸盐降解金橙 G [J]. *环境科学*, 2016, **37** (7): 2591-2600.
Wang Z M, Chen J B, Zhang L M, *et al.* Activated carbon supported Co₃O₄ catalysts to activate peroxymonosulfate for orange G degradation [J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (7): 2591-2600.
- [17] Hu P D, Long M C. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **181**: 103-117.
- [18] 冯善方, 邓思萍, 杜嘉雯, 等. 三维有序介孔 Co₃O₄ 非均相活化单过硫酸氢钾降解罗丹明 B [J]. *环境科学*, 2016, **37** (11): 4247-4254.
Feng S F, Deng S P, Du J W, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate with three-dimensional ordered mesoporous Co₃O₄ for the degradation of rhodamine B [J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (11): 4247-4254.
- [19] 杨世迎, 张君, 韩强, 等. HCO₃⁻ 对 Co²⁺ 催化 HSO₅⁻ 降解水中偶氮染料酸性橙 7 的影响 [J]. *环境化学*, 2014, **33** (3): 500-507.
Yang S Y, Zhang J, Han Q, *et al.* Influence of HCO₃⁻ on the degradation of azo dye acid orange 7 by Co²⁺/HSO₅⁻ system [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, **33** (3): 500-507.
- [20] 杜江坤. 新型硫、锰改性铁基材料的制备及其去除水体污染物的研究 [D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2016.
Du J K. Fabrication of novel iron-based materials modified with S, Mn for removal of aqueous contaminants [D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan), 2016.
- [21] Oh W D, Lua S K, Dong Z L, *et al.* Performance of magnetic activated carbon composite as peroxymonosulfate activator and regenerable adsorbent via sulfate radical-mediated oxidation processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **284**: 1-9.
- [22] Zhang T, Zhu H B, Croué J P. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe₂O₄ spinel in water: efficiency, stability, and mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47** (6): 2784-2791.
- [23] 王莹, 魏成耀, 黄天寅, 等. 氮掺杂碳纳米管活化过一硫酸盐降解酸性橙 A07 [J]. *中国环境科学*, 2017, **37** (7): 2583-2590.
Wang Y, Wei C Y, Huang T Y, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by nitrogen-doped carbon nanotubes to decolorize acid orange 7 [J]. *China Environmental Science*, 2017, **37** (7): 2583-2590.
- [24] Ren Y M, Lin L Q, Ma J, *et al.* Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosin MF₂O₄ (M = Co, Cu, Mn, and Zn) as heterogeneous catalysts in the water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **165**: 572-578.
- [25] Ji F, Li C L, Deng L. Performance of CuO/Oxone system: heterogeneous catalytic oxidation of phenol at ambient conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **178**: 239-243.
- [26] Ji F, Li C L, Wei X Y, *et al.* Efficient performance of porous Fe₂O₃ in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for decolorization of Rhodamine B [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **231**: 434-440.
- [27] 丁耀彬. 基于过渡金属氧化物催化活化过一硫酸盐高级氧化方法及其在有机污染物降解中的应用 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
Ding Y B. Advanced oxidation technologies based on activation of peroxymonosulfate by transition metal oxides for degradation of organic pollutants [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013.
- [28] Leng Y F, Bao J G, Chang G F, *et al.* Biotransformation of tetracycline by a novel bacterial strain *Stenotrophomonas maltophilia* DT1 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **318**: 125-133.

CONTENTS

Spatial-Temporal Change Evolution of PM _{2.5} in Typical Regions of China in Recent 20 Years	LUO Yi, DENG Qiong-fei, YANG Kun, <i>et al.</i> (3003)
Evaluation the Extent of Health Damage Caused by PM _{2.5} Particulate in Xi'an City	WEI Guo-ru, SHI Xing-min (3014)
Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province	JIANG Qi, WANG Fei, SUN Ye-le (3022)
Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of PM _{2.5} During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing	XU Zu-fei, CAO Fang, GAO Song, <i>et al.</i> (3033)
Comparison of Chemical Components Characteristics of PM _{2.5} Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an	LIANG Lin-lin, SUN Jun-ying, ZHANG Yang-mei, <i>et al.</i> (3042)
Characteristics and Sources of Carbon Components in PM _{2.5} During Autumn and Winter in Panjin City	ZHANG Lei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (3051)
Aerosol Optical Properties and Light Absorption Enhancement of EC During Wintertime in Nanjing	HUANG Cong-cong, MA Yan, ZHENG Jun (3057)
Concentration, Solubility, and Dry Deposition Flux of Trace Elements in Fine and Coarse Particles in Qingdao During Summer	LI Peng-zhi, LI Qian, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (3067)
Characteristics and Sources of Dissolved Heavy Metals in Summer Precipitation of Taiyuan City, China	YE Ai-ling, CHENG Ming-chao, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (3075)
Characteristics of and Factors Affecting Atmospheric CO ₂ Concentration in Hangzhou	PU Jing-jiao, XU Hong-hui, JIANG Yu-jun, <i>et al.</i> (3082)
Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources	JING Sheng-ao, WANG Hong-li, ZHU Hai-lin, <i>et al.</i> (3090)
Characteristics of Industrial VOCs Emission Sources and Control Technology Application in a Prefecture-level City Region-Based on Qinhuangdao City HU Xu-ru, HU Xiao-yu, WANG Can (3096)
Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production	GUO Bin, YAO Rui-jing, ZHANG Shuo, <i>et al.</i> (3102)
Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-duty Gasoline Vehicles	HUANG Cheng, HU Qing-yao, LU Jun (3110)
Pollution Levels and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Nanjing	TIAN Chun-hui, YANG Ruo-zhu, Gulizhaer Yilihamu, <i>et al.</i> (3118)
Contamination Levels and Source Analysis of Heavy Metals in the Finer Particles of Urban Road Dust from Xi'an, China	SHI Dong-qí, LU Xin-wei (3126)
pCO ₂ in the Main Rivers of the Three Gorges Reservoir and Its Influencing Factors	LUO Jia-chen, MAO Rong, LI Si-yue (3134)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Surface Water and Groundwater of the Jinghe River	KOU Yong-chao, KUA Kun, LI Zhou, <i>et al.</i> (3142)
Urban Runoff Phosphorus Removal Pathways in Bioretention Systems	LI Li-qing, LIU Yu-qing, YANG Jia-min, <i>et al.</i> (3150)
Succession Characteristics of Phytoplankton Functional Groups and Their Relationships with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai YANG Li, ZHANG Wei, SHANG Guang-xia, <i>et al.</i> (3158)
Spatio-temporal Variations of Diatom Community and Their Relationship with Water Environment in Fuxian Lake	LI Rui, CHEN Guang-jie, KANG Wen-gang, <i>et al.</i> (3168)
Effects of Algal Blooms and Their Degradation on the Sediment-water Micro-interface	WANG Yong-ping, XIE Rui, CHAO Jian-ying, <i>et al.</i> (3179)
Effect of Biochar on Root Morphological Characteristics of Wetland Plants and Purification Capacity of Constructed Wetland	XU De-fu, PAN Qian-cheng, LI Ying-xue, <i>et al.</i> (3187)
Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone	ZHANG Lan-he, GAO Wei-wei, CHEN Zi-cheng, <i>et al.</i> (3194)
Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate	LI Jing, BAO Jian-guo, DU Jiang-kun, <i>et al.</i> (3203)
Behavior and Mechanisms of Cd(II) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets	KANG Li, LIU Wen, LIU Xiao-na, <i>et al.</i> (3212)
Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-suit Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (3222)
Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing	ZHONG Yan, WANG Jiang-yan, CHEN Jing, <i>et al.</i> (3230)
Effects of Conductivity on Performance of a Combined System of Anaerobic Acidification, Forward Osmosis, and a Microbial Fuel Cell	LU Yu-qin, LIU Jin-meng, WANG Xin-hua, <i>et al.</i> (3240)
COD Requirement for Biological Phosphorus Removal Granule System Under Different Phosphorus Concentrations	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i> (3247)
Effect of Substrate Concentration on SAD Collaborative Nitrogen and Carbon Removal Efficiency in an ABR Reactor	ZHANG Min, JIANG Ying, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (3254)
Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor FU Bing-bing, PAN Jian-xin, MA Jing-de, <i>et al.</i> (3262)
Stability of Nitrification Combined with Limited Filamentous Bulking Under Intermittent Aeration	GAO Chun-di, SUN Da-yang, AN Ran, <i>et al.</i> (3271)
Filamentous Sludge Microbial Community of a SBR Reactor Based on High-throughput Sequencing	HONG Ying, YAO Jun-qin, MA Bin, <i>et al.</i> (3279)
Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion SU Run-hua, DING Li-li, REN Hong-qiang (3286)
Effects of Gas/Water Ratio on the Characteristics of Nitrogen Removal and the Microbial Community in Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process ZHANG Qian, JI Fang-ying, FU Xu-fang, <i>et al.</i> (3297)
Comparison of Extraction Methods of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge	SUN Xiu-yue, TANG Zhu, YANG Xin-ping (3306)
Identification and Characterization of a Hypothermic Alkaliphilic Aerobic Denitrifying Bacterium <i>Pseudomonas monteilii</i> Strain H97	CAI Xi, HE Teng-xia, YE Qing, <i>et al.</i> (3314)
Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, <i>et al.</i> (3321)
Microbial Community Distributions in Soils of an Oil Exploitation Site	CAI Ping-ping, NING Zhuo, HE Ze, <i>et al.</i> (3329)
Characteristics of Soil Physicochemical Properties and Enzyme Activities over Different Reclaimed Years in a Copper Tailings Dam	WANG Rui-hong, JIA Tong, CAO Miao-wen, <i>et al.</i> (3339)
Risk Analysis of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil Around a Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi	GUO Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, <i>et al.</i> (3349)
Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (3358)
Profile Distribution of Paddy Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors in Chengdu Plain	LI Shan, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3365)
Correlation Between Soil Organic and Inorganic Carbon and Environmental Factors in Cotton Fields in Different Continuous Cropping Years in the Oasis of the Northern Tarim Basin ZHAO Jing-jing, GONG Lu, AN Shen-qun, <i>et al.</i> (3373)
Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Soil Physicochemical Factors in Four Different Land Use Types of the Northern Tarim Basin AN Shen-qun, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (3382)
Short-term Mechanism of Warming-induced Stability for Organic Carbon in the Karst Plateau Soil	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (3391)
Effects of Boron Treatment on Arsenic Uptake and Efflux in Rice Seedlings	ZHU Yi, SUN Guo-xin, CHEN Zheng, <i>et al.</i> (3400)
Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG liang, <i>et al.</i> (3409)
Seasonal Variation in Surface Ozone and Its Effect on the Winter Wheat and Rice in Nanjing, China	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, WEI Li, <i>et al.</i> (3418)
Hair Mercury Concentrations in Residents of Fuling and Zhongxian in the Three Gorges Reservoir Region and Their Influence Factors	CHENG Nan, XIE Qing, FAN Yu-fei, <i>et al.</i> (3426)
Removal of Typical Antibiotics During Aerobic Composting of Human Feces	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian (3434)
Effect of COD/SO ₄ ²⁻ Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues	QIANG Hong, LI Yu-yu, PEI Meng-fu (3443)
Characteristics of Odor Emissions from Fresh Compost During Storage and Application	HE Pin-jing, JIANG Ning-ling, XU Xian, <i>et al.</i> (3452)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on Ammonia Volatilization from a Paddy Field Treated with Conventional Synthetic Fertilizer and Manure PANG Bing-kun, ZHANG Jing-sha, WU Jie, <i>et al.</i> (3460)