

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第4期

Vol.39 No.4

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

京津冀地区钢铁行业污染物排放清单及对 PM _{2.5} 影响	段文娇, 郎建全, 程水源, 贾佳, 王晓琦 (1445)
京津冀内陆平原区 PM _{2.5} 浓度时空变化定量模拟	郝静, 孙成, 郭兴宇, 王卫, 刘方田, 党海燕 (1455)
成都市冬季相对湿度对颗粒物浓度和大气能见度的影响	刘凡, 谭钦文, 江霞, 蒋文举, 宋丹林 (1466)
华山地区 PM _{2.5} 中无机离子垂直分布特征	曹聪, 王格慧, 吴灿, 李建军, 刘浪, 李瑾, 余兴 (1473)
烟花爆竹集中燃放的大气细颗粒物 (PM _{2.5}) 成分图谱	谢瑞加, 侯红霞, 陈永山 (1484)
长三角地区中小燃煤锅炉 PM _{2.5} 成分谱特征	徐健, 黄成, 李莉, 陈勇航, 楼晟荣, 乔利平, 王鸿宇 (1493)
民用燃煤排放分级颗粒物中重金属排放因子	严沁, 孔少飞, 刘海彪, 王伟, 吴剑, 郑明明, 郑淑睿, 杨国威, 吴方琪 (1502)
冬、春季青岛大气气溶胶中乙二酸的分布特征及影响因素	张帅, 石金辉, 姚小红, 高会旺 (1512)
青岛大气降水中微量元素的浓度及溶解度	李茜, 石金辉, 李鹏志, 姚小红, 高会旺 (1520)
辽东湾大气中多环芳烃的含量组成及气粒分配	张玉凤, 宋永刚, 田金, 赵海勃, 杨爽, 吴金浩 (1527)
典型地区大气新型卤代阻燃剂污染特征、来源分析及人体暴露	李琦路, 杨孔, 李军, 张干 (1537)
苏州工业园区室内外颗粒物中多溴联苯醚污染特征及人体暴露水平	王俊霞, 顾海东, 张占恩, 钱飞跃 (1544)
上海市大气污染对感冒疾病相对危险度的影响	杨丝絮, 马玉霞, 周建丁, 周骥 (1552)
城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性: 以宁波市北仑区芦江为例	曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 纵亚男, 唐剑锋 (1560)
艾比湖区域景观格局与河流水质关系探讨	曹灿, 张飞, 阿依尼格·亚力坤, 朱世丹, 郭苗, 阿丽米热·塔力甫江, Kung Hsiangte (1568)
三峡澎溪河水华期间水体 CH ₄ 浓度及其通量变化特征初探	秦宇, 张渝阳, 李哲, 马健荣 (1578)
漓江段地表水体旱季硝酸盐动态变化特征及其来源	苗迎, 章程, 肖琼, 赵海娟, 李成习 (1589)
柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价	张清华, 韦永著, 曹建华, 于爽 (1598)
黄柏河流域梯级水库沉积物磷形态特征及磷释放通量分析	刘佳, 雷丹, 李琼, 王亮, 张平, 肖尚斌 (1608)
白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估	高秋生, 焦立新, 杨柳, 田自强, 杨苏文, 安月霞, 贾海斌, 崔志丹 (1616)
典型有机氯农药在珠三角地区多介质环境中的归趋模拟	高梓闻, 徐月, 亦如瀚 (1628)
河道水旁路处理中试工艺中 PPCPs 的去除效果及机制	李力, 朱楦, 白瑶, 赵健, 曹之淇, 郭泓利, 李凌云, 左剑思 (1637)
蔡普生在氯消毒过程中的去除、转化与风险评价	樊鑫鑫, 杜尔登, 李佳琦, 赵丽丽, 王聿琳, 彭明国 (1645)
真空紫外/氯处理饮用水典型致嗅物质	孙昕, 张焱, 史路肖, 陈笑涵, 唐晓 (1654)
热活化过硫酸盐降解三氯生	蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 陆鸢鹤 (1661)
水体模拟颗粒物对四环素的吸附特性及基本规律	徐龙凤, 魏群山, 吕强, 唐立朋, 刘亚男, 柳建设 (1668)
海水优化 ANAMMOX 包埋固定化及其处理含海水污水的脱氮性能	单晓静, 于德爽, 李津, 陈光辉, 冯莉, 吕廷廷, 邵青 (1677)
外源甜菜碱投加增强高盐废水厌氧氨氧化脱氮性能	于德爽, 吴国栋, 李津, 周同, 王晓静 (1688)
硝化污泥富集及其强化高氨氮冲击的中试研究	盛晓琳, 崔灿灿, 王家德, 刘锐, 徐峰, 陈吕军 (1697)
分段进水对改良 A ² /O-BAF 双污泥系统反硝化除磷脱氮的影响	南彦斌, 彭永臻, 曾立云, 赵智超, 刘宏, 李慧, 陈永志 (1704)
不同温度下应用比值控制实现连续流好氧颗粒污泥短程硝化	梁东博, 卞伟, 阚睿哲, 王文啸, 赵青, 孙艺齐, 李军 (1713)
智能化曝气控制 A/O 工艺活性污泥特性演化对内源反硝化脱氮的作用机制	徐旻昶, 胡湛波, 张穗生, 李昊航 (1720)
温度对一体式厌氧流化床膜生物反应器运行效能及微生物群落结构的影响	李玥, 胡奇, 高文 (1731)
污泥臭原位置量工艺中抗生素的去除	汪鲁, 黄伟伟, 李彦刚, 强志民 (1739)
零价铁对污泥厌氧消化过程中四环素抗性基因水平转移的作用影响	杨帆, 徐雯丽, 钱雅洁, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1748)
环境因子对全自养脱氮颗粒污泥功能菌协同效应的影响	陈希, 钱飞跃, 王建芳, 高军军, 沈耀良, 贾珣 (1756)
后置固相反硝化滤池工艺沿程微生物特性	张千, 吉芳英, 徐璇 (1763)
复合菌株 YH01 + YH02 强化 SBR 好氧反硝化脱氮及菌群结构分析	陈海升, 曹刚, 张迪, 黄郑郑, 莫测辉 (1773)
氮磷失衡下膨胀污泥性能及膨胀菌群落结构变化	贺雪濛, 丁丽丽, 张璐璐, 顾卓江, 任洪强 (1782)
1 株铜绿假单胞菌对砷的降解特性及代谢途径	李想, 张雪英, 周俊, 宋军, 王建刚, 雍晓雨, 贾红华 (1794)
铜尾矿库坝面土壤微生物群落动态的驱动因子	李磊, 景炬辉, 刘晋仙, 柴宝峰 (1804)
垦殖对桂林会仙喀斯特湿地土壤养分与微生物活性的影响	黄科朝, 沈育伊, 徐广平, 黄玉清, 张德楠, 孙英杰, 李艳琼, 何文, 周龙武 (1813)
黄土丘陵区退耕还林还草对土壤细菌群落结构的影响	陈孟立, 曾全超, 黄懿梅, 倪银霞 (1824)
河岸带表层土壤的铁氨氧化 (Feammox) 脱氮机制的探究	丁帮琛, 李正魁, 朱鸿杰, 陈湜, 覃云斌, 杨建华, 胡优优 (1833)
藏猪扰动作用下的高寒草甸土壤退化特征及微生物群落结构变化	展鹏飞, 肖德荣, 闫鹏飞, 刘振亚, 马金成, 陈志明, 格茸, 田伟, 王行 (1840)
深圳湾典型红树植物根表铁膜及其重金属富集特征	沈小雪, 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉 (1851)
香港周边海域野生鱼体内 DDTs 和 PCBs 的含量分布和食用风险评估	苏杨, 鲍恋君, 曾永平 (1861)
偏远高山湿地土壤中 PAHs 污染特征: 以神农架大九湖为例	胡天鹏, 邢新丽, 柯艳萍, 毛瑶, 黎荧, 郑煌, 喻月, 张家泉, 祁士华 (1872)
西南地区典型森林水库土壤和沉积物汞的迁移转化特征	孙涛, 马明, 王永敏, 安思危, 王定勇 (1880)
广西西江流域土壤镉含量特征及风险评估	宋波, 杨子杰, 张云霞, 王佛鹏, 周浪, 李黎, 钟雪梅 (1888)
长期施肥对旱地红壤及作物中砷累积的影响	张蓉, 余光辉, 李亚青 (1901)
三元土壤调理剂对田间水稻镉累积转运的影响	辜娇峰, 周航, 贾润语, 王倩倩, 李虹呈, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (1910)
稻田土壤性质与水稻镉含量的定量关系	王梦梦, 何梦媛, 苏德纯 (1918)
钙基膨润土辅助对堆肥及土壤 Cu、Zn 形态转化和白菜吸收的影响	赵军超, 王权, 任秀娜, 李荣华, Mukesh Kumar Awasthi, Altaf Hussain Lahori, 张增强 (1926)
外源碳和氮输入对降水变化下土壤呼吸的短期影响	贺云龙, 齐玉春, 彭琴, 董云社, 郭树芳, 闫钟清, 李兆林, 王丽芹 (1934)
模拟降水量减少对大豆-冬小麦轮作农田土壤呼吸的影响	王朝辉, 陈书涛, 孙鹭, 胡正华 (1943)
紫色土丘陵区农田源头沟渠一氧化氮排放的季节差异及影响因素	田琳琳, 任光前, 朱波 (1952)
季节非对称升温对喀斯特土壤 CO ₂ 释放的影响	唐国勇, 张春华, 刘方炎, 李昆, 马艳 (1962)
《环境科学》征订启事 (1472) 《环境科学》征稿简则 (1511) 信息 (1755, 1839, 1925)	

热活化过硫酸盐降解三氯生

蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 陆隼鹤*

(南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘要: 基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化技术被广泛应用于土壤和地下水污染修复. 本研究系统地考察了三氯生在热活化过硫酸盐高级氧化过程中的动力学、中间产物和降解途径. 结果表明, 提高反应温度或增加过硫酸盐的浓度, 可加快三氯生的降解. 三氯生的降解符合假一级反应动力学规律, 反应活化能(E_a)为 $142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 水中的腐殖酸显著抑制了三氯生的降解, 而氯离子(Cl^-)对三氯生降解的影响比较复杂. 当 Cl^- 浓度为 $5 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 三氯生的降解受到了轻微的促进; 但是当 Cl^- 的浓度增加至 $10 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甚至更高时, 三氯生的降解反而受到了抑制. 通过质谱分析发现三氯生降解过程中生成了 4-氯-邻苯二酚、2,4-二氯苯酚和 2-氯-5-(2,4-二氯-6-羟基苯氧基)-1,4-苯醌等 6 种主要中间产物, 并由此推测醚键的断裂和酚环羟基化是三氯生的可能降解途径. 本研究为基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术去除水中三氯生的应用可行性提供了依据.

关键词: 三氯生; 硫酸根自由基; 热活化; 动力学; 中间产物

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)04-1661-07 DOI: 10.13227/j.hjks.201707201

Degradation of Triclosan by Heat Activated Persulfate Oxidation

JIANG Meng-di, ZHANG Qing-yue, JI Yue-fei, LU Jun-he*

(College of Resources & Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)-based advanced oxidation technologies (SR-AOPs) are widely used for remediation of contaminated groundwater and soils. This study investigated the reaction kinetics, products, and transformation pathways of triclosan, a widely used antimicrobial agent, during its degradation by heat activated persulfate oxidation. Experimental results revealed that increasing temperature or initial persulfate concentration significantly enhanced the degradation of triclosan. The reaction could be fitted in the pseudo-first-order kinetic model and the activation energy (E_a) was determined to be $142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The presence of humic acid markedly inhibited triclosan degradation, whereas chloride (Cl^-) showed a more complicated effect. Triclosan degradation was slightly accelerated in the presence of $5 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cl}^-$, however, a higher concentration of Cl^- (e.g., $10 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) showed an inhibitory effect. Using liquid chromatography-mass spectrometry, a total of six transformation products, including 4-chlorocatechol, 2,4-dichlorophenol, and 2-chloro-5-(2,4-dichloro-6-hydroxyphenoxy)-1,4-benzoquinone, were identified. Accordingly, the cleavage of the ether bond and hydroxylation of the phenol ring were proposed as the principal pathways of triclosan degradation upon reaction with $\text{SO}_4^{\cdot-}$. The findings of this study can be used to evaluate the feasibility of decontamination of triclosan by SR-AOPs.

Key words: triclosan; sulfate radical; heat activation; kinetics; transformation products

三氯生(triclosan)是一种广谱抗菌剂,广泛用于肥皂、牙膏、除臭剂等个人护理用品和生活用品中^[1,2]. 有研究表明,三氯生会对一些水生物种或者哺乳动物造成内分泌干扰效应^[3,4];在光照以及氯消毒过程中,三氯生会转化为一些毒性更高的二噁英以及氯化衍生物,对生态系统和人体健康构成了潜在的危害^[5,6]. 由于传统的污水处理工艺对三氯生的去除效果有限,三氯生可通过市政废水的排放进入环境. 世界各地的地表水和地下水都检测到了三氯生,浓度从 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 不等^[7-9]. 目前,可有效去除三氯生的技术主要有芬顿^[10],臭氧(O_3)氧化^[11]和光催化氧化^[12]等. 其中芬顿氧化受 pH 影响较大,仅在酸性条件下效果较好^[10];三氯生虽然可以有效地被 O_3 方法降解^[11],但 O_3 不适合在地下水修复的场景下使用.

近年来,基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化技术广泛应用于土壤和地下水污染修复^[13]. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有较高的氧化还原电位($E^0 = 2.5 \sim 3.1 \text{ V}$),和羟基 $\text{HO}\cdot$ 的电位相当($E^0 = 1.8 \sim 2.7 \text{ V}$),但 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解有机污染物时受 pH 的影响小,有利于在近中性的条件中使用^[14-16]. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以通过加热^[17]、紫外光^[18]和过渡金属催化^[19,20]等方法活化过硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)产生. 其中紫外光活化的方法安全无毒,不会造成二次污染,但是紫外光的产生成本比较高,在土壤和地下水修复的应用中会受到限制. 而过渡金属催化对 pH 有一定的选择性,当反

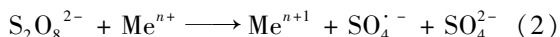
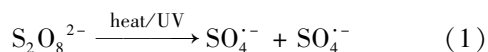
收稿日期: 2017-07-24; 修订日期: 2017-09-27

基金项目: 南京农业大学大学生实践创新训练计划项目(1613A06); 江苏省优势学科项目

作者简介: 蒋梦迪(1992~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境污染控制, E-mail: eyn.jiang@foxmail.com

* 通信作者, E-mail: jhlu@njau.edu.cn

应 pH 较高时, 过渡金属容易形成沉淀, 影响活化效率, 同时也可能造成二次污染. 热活化虽然需要消耗能量, 但受 pH 影响较小.



因此, 本研究采用热活化过硫酸盐降解水中的三氯生, 考察了温度、过硫酸盐浓度以及水中溶解的天然有机质、氯离子(Cl^-)和溴离子(Br^-)对三氯生降解的影响, 同时对中间产物进行分析, 探讨了三氯生的降解机制, 以期评价基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术去除水中三氯生的应用可行性提供依据.

1 材料与方法

1.1 试剂

过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、三氯生(98%)和腐殖酸(HA)均购自 Aldrich 公司(中国上海), 乙腈、甲醇和乙酸均为色谱纯, 购自 TEDIA (Fairfield). 研究中使用的其他试剂, 如氯化钠(NaCl)等均为分析纯以上级别. 用去离子水配制浓度为 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过硫酸钠溶液、 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三氯生母液和 $100.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HA 母液, 置于冰箱保存, 反应溶液由储备液加去离子水稀释得到. 其中, HA 储备液的总有机碳(TOC)含量用耶拿 multi N/C 3100 TOC 仪测定.

1.2 实验方法

所有反应均在 42 mL EPA 瓶中进行. 三氯生的初始浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐缓冲液调节溶液 pH 至 7.0. 将反应瓶置于恒温水浴锅中, 预热后加入过硫酸盐开始反应. 每隔 10 min, 取 0.8 mL 反应液, 迅速和 0.2 mL 的甲醇混合以终止反应, 用高效液相色谱(HPLC)分析样品中三氯生的剩余浓度. 在上述的反应体系中, 分别考察温度(40、45、50、55℃), 过硫酸盐的浓度(0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), HA 浓度(2.0、4.0、6.0、8.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), Cl^- 浓度(5、10、20 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 Br^- 浓度(5、10、20 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)对三氯生降解的影响. 所有样品在 HPLC 分析前均置于 4℃ 冰箱保存.

1.3 三氯生的定量分析

样品中三氯生的浓度用日立(Hitachi) L-2000 型 HPLC 进行分析. 具体条件为: C18 反相色谱柱(Hitachi LaChrom, $5 \mu\text{m} \times 4.6 \text{ mm} \times 125 \text{ mm}$); 流动

相为水与 0.1% 乙酸和乙腈与 0.1% 乙酸(体积比 20:80), 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样量为 40 μL ; 采用二极管阵列检测器(DAD), 定量波长为 224 nm.

1.4 中间产物的鉴定

将 3 份 50 mL 反应液置于 50℃ 恒温水浴锅中, 其中三氯生的初始浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 过硫酸钠浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 7.0. 反应 30、60 和 90 min 后分别取出反应液置于冰浴中以终止反应. 样品混合后使用 Waters Oasis HLB 柱(WAT106202)进行固相萃取, 富集后的样品通过配备有电喷雾离子化接口(ESI)的 Agilent 6410 三重四极杆质谱仪(MS)分析. 仪器设为负离子和全扫描(50~500 m/z)模式, 具体参数为: 毛细管电压 -3.5 kV; 碎裂电压 135 V; 氮气($\geq 99.995\%$)作干燥气, 流速 10 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$; 温度 350℃; 喷雾器压力 40 psi (280 kPa).

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

设置三氯生初始浓度为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 过硫酸钠浓度为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当反应温度为 50℃ 时, 60 min 内三氯生的降解率达到 71%, 这表明三氯生可以有效地被降解. 改变温度能够影响过硫酸盐的分解效率, 从而改变反应液中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的平衡浓度^[21,22]. 因此, 研究考察了不同反应温度(40、45、50 和 55℃)对过硫酸盐降解三氯生的影响. 结果如图 1(a)所示, 当温度从 40℃ 升高至 55℃ 时, 30 min 内三氯生的降解率由 13% 升高至 80%, 这表明提高反应温度会加快三氯生的降解. 温度的升高会导致活化生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 增加; 而且, 根据一般化学反应规律, 反应速率常数也随温度的升高而变大, 因此温度的升高会显著加快三氯生的降解. 在不同反应温度下, 三氯生的降解曲线均可以用一级反应动力学方程拟合:

$$\ln(c_t/c_0) = -k_{\text{obs}} \times t \quad (3)$$

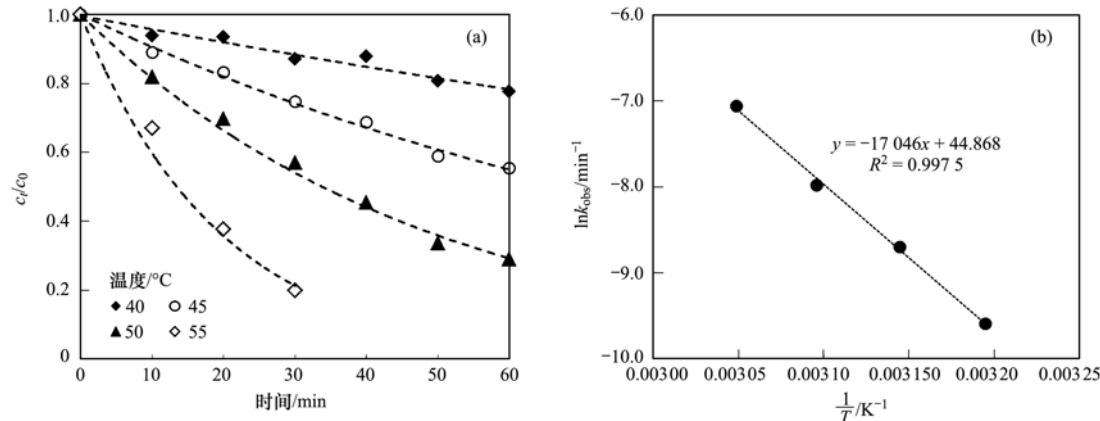
式中, c_0 为三氯生的初始浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), c_t 为在 t 时, 反应液中剩余的三氯生浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), k_{obs} 为表观一级反应动力学常数(min^{-1}), 其数值可通过拟合实验数据得到. k_{obs} 与反应温度的关系符合阿伦尼乌斯方程(Arrhenius equation):

$$\ln k_{\text{obs}} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

其中, A 是指前因子(min^{-1}); E_a 是活化能

($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)； R 是摩尔气体常量 ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)； T 是绝对温度 (K)。如图 1(b) 所示，

线性拟合 $\ln k_{\text{obs}}$ 与 $1/T$ ，由斜率得知热活化过硫酸盐降解三氯生反应的表现活化能为 $142 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



反应条件： $[\text{三氯生}]_0 = 1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $[\text{过硫酸钠}]_0 = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $\text{pH} = 7.0$ ； $t = 60 \text{ min}$

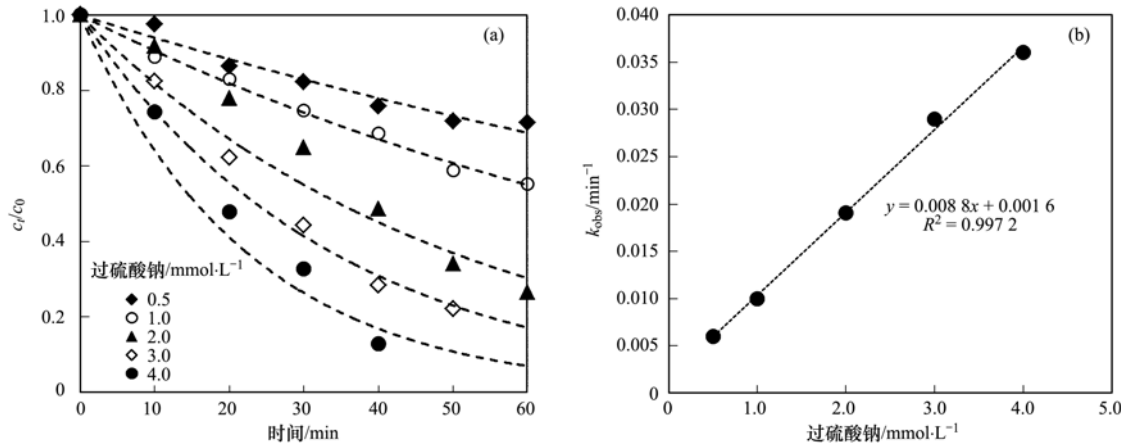
图 1 温度对过硫酸盐降解三氯生的影响

Fig. 1 Effects of temperature on the degradation of triclosan by persulfate

2.2 过硫酸盐浓度的影响

如图 2(a) 所示，增加过硫酸钠的初始浓度，三氯生降解明显加快。过硫酸钠浓度为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，60 min 内三氯生的降解率为 28.5%；而当过硫酸钠浓度为 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，反应 60 min，降解率达到 73.5%。在反应液中，过硫酸钠的初始浓度越

高，活化产生的自由基就越多^[23~25]，三氯生的降解就越快。在不同过硫酸钠浓度下，三氯生的降解也都符合一级反应动力学规律，其表观反应动力学常数 k_{obs} 可通过拟合实验数据得到。由图 2(b) 可知，增加过硫酸钠浓度， k_{obs} 也随之增大，且与过硫酸钠的浓度成正比。



反应条件： $[\text{三氯生}]_0 = 1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $T = 45^\circ\text{C}$ ； $\text{pH} = 7.0$ ； $t = 60 \text{ min}$

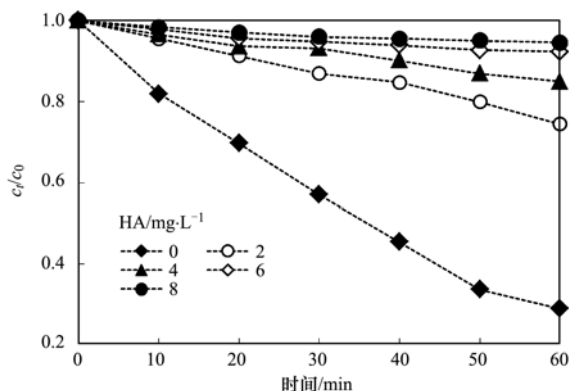
图 2 过硫酸盐浓度对热活化过硫酸盐降解三氯生的影响

Fig. 2 Effects of persulfate concentration on the degradation of triclosan by heat activated persulfate

2.3 腐殖酸的影响

自然水体中广泛存在着天然有机质，研究发现它们会对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 降解有机污染物产生影响^[23,24]。实验选择以 HA 模拟水体中的天然有机质，如图 3 所示，HA 对三氯生的降解产生了明显的抑制作用，并随着加入浓度的升高，抑制程度也随之增加。不加 HA 的情况下，反应 60 min 时三氯生的降解率是 71%，而加入 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ HA (以 TOC 计) 后，三氯

生的降解率降低到了 26%；当加入的 HA 浓度为 $4.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，三氯生的降解率就降低到了 15%。HA 分子中含有羟基和胺基等基团，它们是富含电子的活性基团，很容易和一些亲电试剂 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$) 反应^[26,27]。因此，反应液中存在的 HA 会和三氯生竞争自由基，导致三氯生的降解受到抑制。而随着 HA 浓度的增加，竞争作用越明显，三氯生降解受到的抑制就越强。



反应条件: [三氯生]₀ = 1.0 mg·L⁻¹;

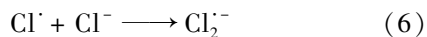
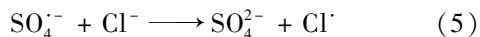
[过硫酸钠]₀ = 1.0 mmol·L⁻¹; T = 50℃; t = 60 min

图3 腐殖酸对热活化过硫酸盐降解三氯生的影响

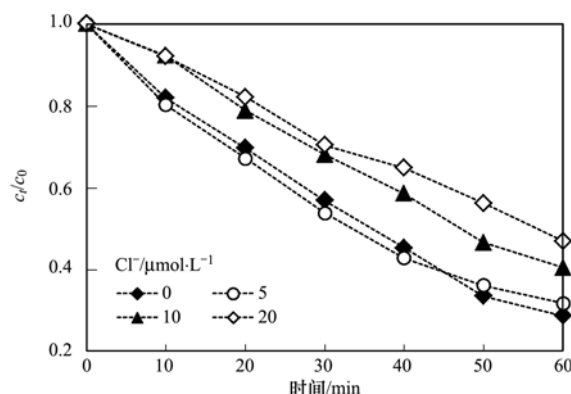
Fig. 3 Effects of HA on the degradation of triclosan by heat activated persulfate

2.4 卤素离子的影响

在基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化体系中, 卤素离子可以被氧化为一系列具有活性的卤素物质^[28,29], 它们可能对三氯生的降解产生影响. 由图4可知, 当溶液中含有 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 时, 三氯生的降解受到了轻微的促进; 但是当 Cl^- 浓度增加至 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甚至更高时, 三氯生的降解反而受到了抑制. 如反应式(5)~(6), $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 首先可以与 Cl^- 反应生成氯自由基 ($\text{Cl}^\cdot$) ($E^0 = 2.41 \text{ V}$), 而生成的 $\text{Cl}^\cdot$ 可以继续和 Cl^- 反应生成 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ ($E^0 = 1.36 \text{ V}$). 这些生成的氯自由基 ($\text{Cl}^\cdot$ 和 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$) 都具有一定的氧化能力, 可以与富含电子的化合物 (比如酚类) 发生反应, 生成氯化化合物^[20]. 因此当 Cl^- 浓度较低时, $\text{Cl}^\cdot$ 虽然和三氯生竞争了反应液中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 但生成的 $\text{Cl}^\cdot$ 会参与三氯生的降解, 抵消了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的清除, 三氯生的降解反而受到了轻微的促进; 但是随着 Cl^- 浓度的增加, 消耗的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 也随之增加, 而生成的 $\text{Cl}^\cdot$ 又进一步转化为氧化能力相对较弱的 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, 从而导致三氯生的降解速率降低.



如图5所示, Br^- 的加入也会抑制三氯生的降解, 且抑制程度随着 Br^- 浓度的增加而增强. 当 Br^- 浓度为 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 60 min 时三氯生的降解率只有 47%, 而没有 Br^- 时三氯生的降解率却是 71%. 这可能是因为 Br^- 会与三氯生竞争反应液中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 生成 $\text{Br}^\cdot$, 但是 $\text{Br}^\cdot$ 的氧化能力 ($E^0 = 1.36 \text{ V}$) 相对较弱^[30], 从而造成了三氯生降解速率降低.

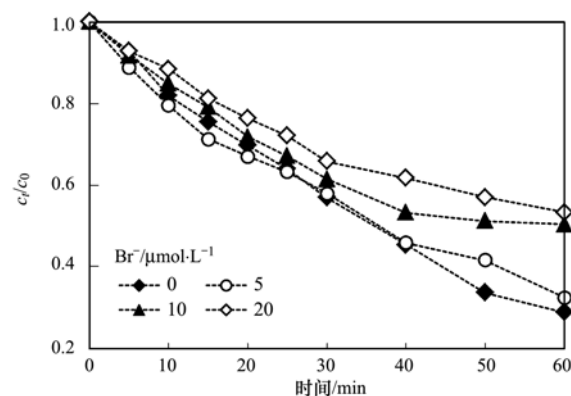


反应条件: [三氯生]₀ = 1.0 mg·L⁻¹;

[过硫酸钠]₀ = 1.0 mmol·L⁻¹; T = 50℃; t = 60 min

图4 氯离子对热活化过硫酸盐降解三氯生的影响

Fig. 4 Effects of Cl^- on the degradation of triclosan by heat activated persulfate



反应条件: [三氯生]₀ = 1.0 mg·L⁻¹;

[过硫酸钠]₀ = 1.0 mmol·L⁻¹; T = 50℃; t = 60 min

图5 溴离子对热活化过硫酸盐降解三氯生的影响

Fig. 5 Effects of Br^- on the degradation of triclosan by heat activated persulfate

2.5 三氯生降解的中间产物和途径

利用 MS 对热活化过硫酸盐降解三氯生过程中的产物进行了分析, 如图6所示. 由于三氯生分子含有 3 个氯原子, 在 MS 上很容易根据氯元素的特征同位素指纹判断和它有关的产物, 同时确定产物分子中含有的氯原子个数, 然后结合产物峰的 m/z 推测对应的分子式. MS 图中除了残留三氯生的峰簇 (m/z 287/289/291/293), 还出现了 6 个含氯元素的峰簇. 其中 m/z 161/163/165 对应的 M: (M + 2): (M + 4) 接近 9: 6: 1, 推测该物质含有 2 个氯原子, 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl}_2$, 经对比标准样品确定该产物是 2,4-二氯苯酚; m/z 143/145 对应物质的特征吸收峰簇比例为 3: 1, 说明该产物含有 1 个氯原子, 推测分子式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$; 而 m/z 317/319/321/323、 m/z 333/335/337/339、 m/z 349/351/353/355、 m/z

383/385/387/389 对应物质的特征吸收峰簇比例都为 27:27:9:1, 说明分子中都含有 3 个氯原子, 根据分子量判断, 它们很可能是三氯生的氧化、羟基化产物. 结合以上分析, 推测三氯生可能的降解途径有 2 条, 如图 7 所示. 第一条途径是醚键断裂, 由 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 直接进攻三氯生分子中的醚键, 使之断裂, 生成 2,4-二氯苯酚 (m/z 161/163/165) 和 4-氯-邻苯二酚 (m/z 143/145); 第二条降解途径是酚环羟基化, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是亲电物质, 可通过电子转移使三氯生形成阳离子自由基, 该物质很不稳定, 可以和 H_2O 进一步结合转化为羟基化的三氯生, 由于

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的强氧化性, 羟基化的三氯生又会被氧化成醌类的中间体, 而产物 m/z 317/319/321/323、 m/z 333/335/337/339、 m/z 349/351/353/355、 m/z 383/385/387/389 分子中都含有 3 个氯原子, 且分子质量和这种醌类的中间体分别相差 16、32、64 和 82, 结合羟基的定向作用和氯原子的空间阻碍作用, 推测这 4 种产物分别为 2-氯-5-(2,4-二氯-6-羟基苯氧基)-1,4-苯醌、2-氯-5-(2,4-二氯-5,6-二羟基苯氧基)-1,4-苯醌、2-氯-5-(2,4-二氯-3,5,6-三羟基苯氧基)-1,4-苯醌^[12, 31] 和六羟基化的三氯生.

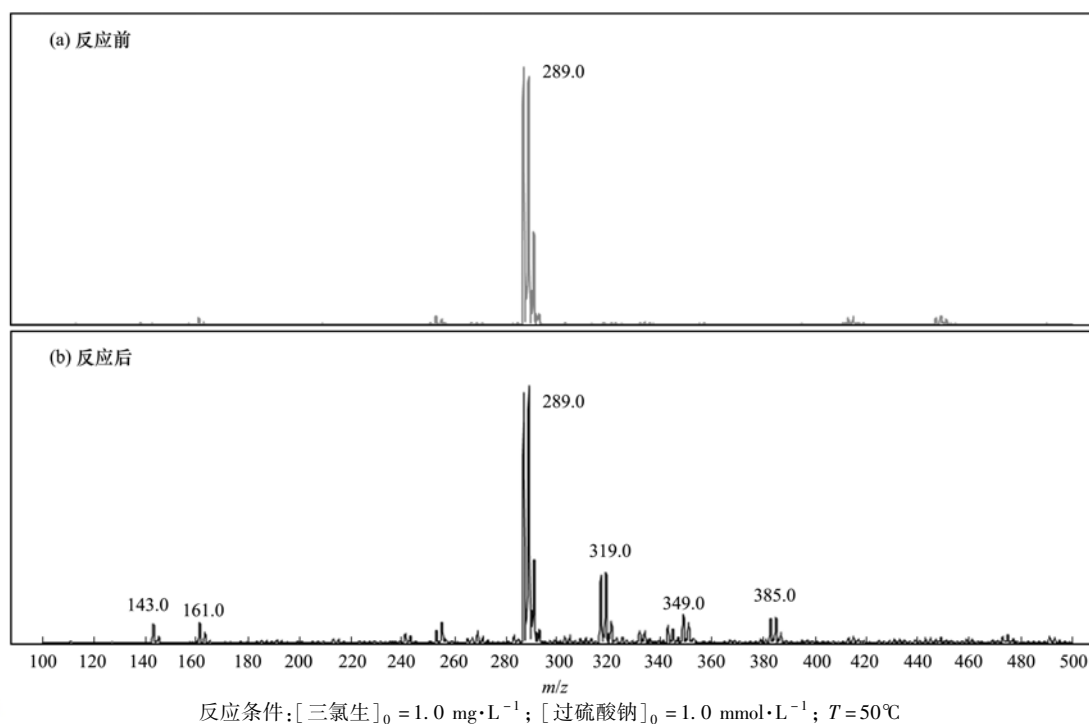


图 6 热活化过硫酸盐降解三氯生的中间产物的质谱

Fig. 6 MS of the transformation products of triclosan produced by heat activated persulfate oxidation

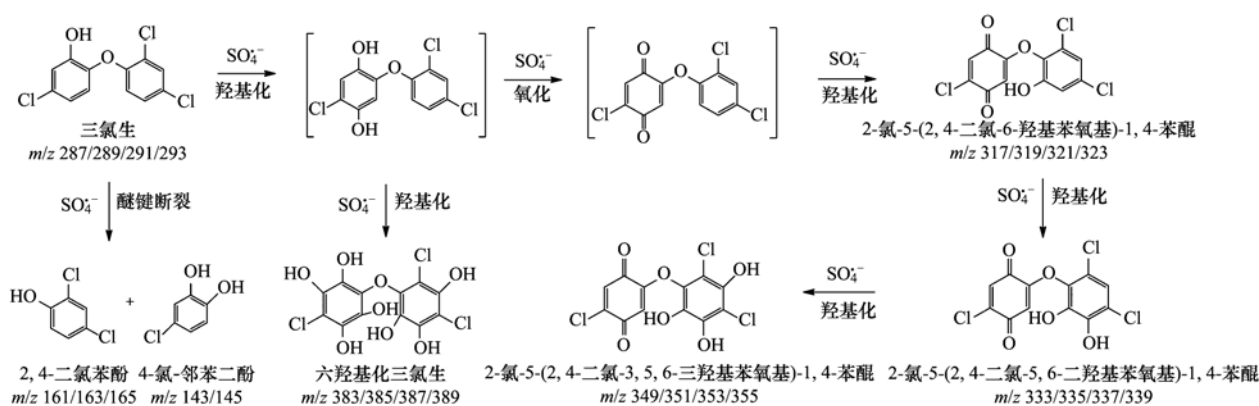


图 7 热活化过硫酸盐降解三氯生的反应途径

Fig. 7 Proposed transformation pathways for triclosan degradation by heat activated persulfate oxidation

3 结论

热活化过硫酸盐可有效降解水中的三氯生, 降解符合一级反应动力学规律, 表观活化能为 $142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 增加过硫酸盐的浓度, 可提高三氯生的降解速率, 且反应速率常数和过硫酸盐的浓度呈正比. 三氯生的降解受到 HA 、 Cl^- 和 Br^- 的影响. 其中, Cl^- 对反应的影响比较复杂, 低浓度的 Cl^- 会促进三氯生的降解, 而高浓度的 Cl^- 却会抑制反应的进行. HA 和 Br^- 则都对反应有抑制作用. 三氯生的降解主要从醚键的断裂和酚环羟基化开始, 通过 MS 分析, 检测到了 4-氯-邻苯二酚、2,4-二氯苯酚和 2-氯-5-(2,4-二氯-6-羟基苯氧基)-1,4-苯醌等中间产物.

参考文献:

- [1] Schweizer H P. Triclosan: a widely used biocide and its link to antibiotics[J]. FEMS Microbiology Letters, 2001, **202**(1): 1-7.
- [2] Hua W Y, Bennett E R, Letcher R J. Triclosan in waste and surface waters from the upper Detroit River by liquid chromatography-electrospray-tandem quadrupole mass spectrometry[J]. Environment International, 2005, **31**(5): 621-630.
- [3] Fair P A, Lee H B, Adams J, et al. Occurrence of triclosan in plasma of wild Atlantic bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) and in their environment[J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(8-9): 2248-2254.
- [4] Tatarazako N, Ishibashi H, Teshima K, et al. Effects of triclosan on various aquatic organisms[J]. Environmental Sciences: An International Journal of Environmental Physiology and Toxicology, 2004, **11**(2): 133-140.
- [5] Buth J M, Steen P O, Sueper C, et al. Dioxin photoproducts of triclosan and its chlorinated derivatives in sediment cores[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(12): 4545-4551.
- [6] 徐海丽, 林毅, 孙倩, 等. 三氯生的生态效应及其在环境中的迁移转化[J]. 生态毒理学报, 2012, **7**(3): 225-233.
Xu H L, Lin Y, Sun Q, et al. Ecological effects of triclosan and its transport and transformation in the environment[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2012, **7**(3): 225-233.
- [7] Singer H, Müller S, Tixier C, et al. Triclosan: ? Occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(23): 4998-5004.
- [8] McAvoy D C, Schatowitz B, Jacob M, et al. Measurement of triclosan in wastewater treatment systems[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002, **21**(7): 1323-1329.
- [9] Zhao J L, Ying G G, Liu Y S, et al. Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: from source to the receiving environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **179**(1-3): 215-222.
- [10] Yang B, Ying G G, Zhao J L, et al. Oxidation of triclosan by ferrate: reaction kinetics, products identification and toxicity evaluation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **186**(1): 227-235.
- [11] Suarez S, Dodd M C, Omil F, et al. Kinetics of triclosan oxidation by aqueous ozone and consequent loss of antibacterial activity: relevance to municipal wastewater ozonation[J]. Water Research, 2007, **41**(12): 2481-2490.
- [12] Rafqah S, Wong-Wah-Chung P, Nelieu S, et al. Phototransformation of triclosan in the presence of TiO_2 in aqueous suspension: mechanistic approach [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, **66**(1-2): 119-125.
- [13] Zhang B T, Zhang Y, Teng Y G, et al. Sulfate radical and its application in decontamination technologies[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2015, **45**(16): 1756-1800.
- [14] Wardman P. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1989, **18**(4): 1637-1755.
- [15] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(20): 4790-4797.
- [16] Lin C J, Peltkonen S O. The chemistry of atmospheric mercury: a review[J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(13): 2067-2079.
- [17] 赵进英, 张耀斌, 全燮, 等. 加热和亚铁离子活化过硫酸钠氧化降解 4-CP 的研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(5): 1233-1238.
Zhao J Y, Zhang Y B, Quan X, et al. Sodium peroxydisulfate activation by heat and Fe(II) for the degradation of 4-CP[J]. Environmental Science, 2010, **31**(5): 1233-1238.
- [18] Fang J Y, Shang C. Bromate formation from bromide oxidation by the UV/persulfate process [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(16): 8976-8983.
- [19] Wu J, Zhang H, Qiu J J. Degradation of acid orange 7 in aqueous solution by a novel electro/ Fe^{2+} /peroxydisulfate process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **215-216**: 138-145.
- [20] Anipsitakis G P, Dionysiou D D, Gonzalez M A. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(3): 1000-1007.
- [21] Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2010, **40**(1): 55-91.
- [22] Gu X G, Lu S G, Li L, et al. Oxidation of 1,1,1-trichloroethane stimulated by thermally activated persulfate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, **50**(19): 11029-11036.
- [23] Ji Y F, Dong C X, Kong D Y, et al. Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **263**: 45-54.
- [24] Nie M H, Yang Y, Zhang Z J, et al. Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous

- solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **246**: 373-382.
- [25] 廖云燕, 刘国强, 赵力, 等. 利用热活化过硫酸盐技术去除阿特拉津[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(4): 931-937.
- Liao Y Y, Liu G Q, Zhao L, *et al.* Removal of atrazine in heat activated persulfate oxidation process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(4): 931-937.
- [26] Westerhoff P, Mezyk S P, Cooper W J, *et al.* Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee River fulvic acid and other dissolved organic matter isolates[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(13): 4640-4646.
- [27] Gara P M D, Bosio G N, Gonzalez M C, *et al.* A combined theoretical and experimental study on the oxidation of fulvic acid by the sulfate radical anion[J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2009, **8**(7): 992-997.
- [28] Liang C J, Wang Z S, Mohanty N. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20°C [J]. Science of the Total Environment, 2006, **370**(2-3): 271-277.
- [29] Yang Y, Pignatello J J, Ma J, *et al.* Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(4): 2344-2351.
- [30] Lutze H V, Bakkour R, Kerlin N, *et al.* Formation of bromate in sulfate radical based oxidation: Mechanistic aspects and suppression by dissolved organic matter[J]. Water Research, 2014, **53**: 370-377.
- [31] Song Z, Wang N, Zhu L H, *et al.* Efficient oxidative degradation of triclosan by using an enhanced Fenton-like process [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **198-199**: 379-387.

环境科学

CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory from Iron and Steel Industry in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and Its Impact on PM _{2.5}	DUAN Wen-jiao, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (1445)
Simulation of the Spatio-temporally Resolved PM _{2.5} Aerosol Mass Concentration over the Inland Plain of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	HAO Jing, SUN Cheng, GUO Xing-yu, <i>et al.</i> (1455)
Effect of Relative Humidity on Particulate Matter Concentration and Visibility During Winter in Chengdu	LIU Fan, TAN Qin-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1466)
Vertical Distributional Characteristics of Inorganic Ions of PM _{2.5} at Mt. Huashan, Inland China	CAO Cong, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> (1473)
Analysis of the Composition of Atmospheric Fine Particles (PM _{2.5}) Produced by Burning Fireworks	XIE Rui-jia, HOU Hong-xia, CHEN Yong-shan (1484)
Chemical Composition Characteristics of PM _{2.5} Emitted by Medium and Small Capacity Coal-fired Boilers in the Yangtze River Delta Region	XU Jian, HUANG Cheng, LI Li, <i>et al.</i> (1493)
Emission Factors of Heavy Metals in Size-resolved Particles Emitted from Residential Coal Combustion	YAN Qin, KONG Shao-fei, LIU Hai-biao, <i>et al.</i> (1502)
Distribution of Oxalate in Atmospheric Aerosols and the Related Influencing Factors in Qingdao, During Winter and Spring	ZHANG Shuai, SHI Jin-hui, YAO Xiao-hong, <i>et al.</i> (1512)
Concentrations and Solubility of Trace Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	LI Qian, SHI Jin-hui, LI Peng-zhi, <i>et al.</i> (1520)
Occurrence and Gas-particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air of Liaodong Bay	ZHANG Yu-feng, SONG Yong-gang, TIAN Jin, <i>et al.</i> (1527)
Analysis of Sources, Pollution Characteristics, and Human Exposure to Atmospheric New Halogenated Flame Retardants in Selected Areas	LI Qi-lu, YANG Kong, LI Jun, <i>et al.</i> (1537)
Contamination Characterization and Human Exposure Levels to Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor and Outdoor Air in Industrial Park of Suzhou City	WANG Jun-xia, GU Hai-dong, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Air Pollution on the Cold Disease in Shanghai	YANG Si-xu, MA Yu-xia, ZHOU Jian-ding, <i>et al.</i> (1552)
Fluorescent Dissolved Organic Matter and Its Correlation with Water Quality in a Urban River: A Case Study of the Lujiang River in Beilun, Ningbo	CAO Chang-li, LIANG Meng-qi, HE Gui-ying, <i>et al.</i> (1560)
Relationship Between Landscape Pattern and Water Quality in the Ebinur Lake Region	CAO Can, ZHANG Fei, Ayinigeer·Yalikun, <i>et al.</i> (1568)
CH ₄ Fluxes During the Algal Bloom in the Pengxi River	QIN Yu, ZHANG Yu-yang, LI Zhe, <i>et al.</i> (1578)
Dynamic Variations and Sources of Nitrate During Dry Season in the Lijiang River	MIAO Ying, ZHANG Cheng, XIAO Qiong, <i>et al.</i> (1589)
Heavy Metal Pollution of the Drinking Water Sources in the Lujiang River Basin, and Related Health Risk Assessments	ZHANG Qing-hua, WEI Yong-zhu, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (1598)
Characteristics of Phosphorus Fractions and Phosphate Diffusion Fluxes of Sediments in Cascade Reservoirs of the Huangbai River	LIU Jia, LEI Dan, LI Qiong, <i>et al.</i> (1608)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, JIAO Li-xin, YANG Liu, <i>et al.</i> (1616)
Simulating the Fate of Typical Organochlorine Pesticides in the Multimedia Environment of the Pearl River Delta	GAO Zi-wen, XU Yue, YI Ru-han (1628)
Mechanisms and Efficiencies of Removal of PPCPs by Pilot River Water Bypass Treatment Process	LI Li, ZHU Bing, BAI Yao, <i>et al.</i> (1637)
Chlorination of Naproxen: Removal, Transformation and Risk Assessment	FAN Xin-xin, DU Er-deng, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (1645)
Removing Typical Odorants in Drinking Water by Vacuum Ultraviolet Combined with Chlorine	SUN Xin, ZHANG Yi, SHI Lu-xiao, <i>et al.</i> (1654)
Degradation of Triclosan by Heat Activated Persulfate Oxidation	JIANG Meng-di, ZHANG Qing-yue, JI Yue-fei, <i>et al.</i> (1661)
Adsorption of Tetracycline on Simulated Suspended Particles in Water	XU Long-feng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (1668)
Characteristics and Performance of Embedded ANAMMOX Bacteria in Treating Saline Wastewater	SHAN Xiao-jing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1677)
Enhanced Nitrogen Removal of ANAMMOX Treating Saline Wastewater With Betaine Addition	YU De-shuang, WU Guo-dong, LI Jin, <i>et al.</i> (1688)
Pilot-scale Experiment on Enrichment of Nitrifying Activated Sludge and Its Application in Enhancing a Wastewater Biological Treatment System Against Ammonia Shocking Loads	SHENG Xiao-lin, CUI Can-can, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (1697)
Effect of Step Feed on Denitrifying Phosphorus and Nitrate Removal in a Modification of the Two Sludge A ² /O-BAF System	NAN Yan-bin, PENG Yong-zhen, ZENG Li-yun, <i>et al.</i> (1704)
Achieving Partial Nitrification in a Continuous-flow Aerobic Granular Sludge Reactor at Different Temperatures Through Ratio Control	LIANG Dong-bo, BIAN Wei, KAN Rui-zhe, <i>et al.</i> (1713)
Mechanism of Action of Activated Sludge Properties in Nitrogen Removal by Endogenous Denitrification Through an Intelligent Aeration-controlled A/O Process	XU Min-yang, HU Zhan-bo, ZHANG Sui-sheng, <i>et al.</i> (1720)
Effect of Temperature on the Performance and Microbial Community Structure in an Integrated Anaerobic Fluidized-bed Membrane Bioreactor Treating Benzothiazole Wastewater	LI Yue, HU Qi, GAO Da-wen (1731)
Removal of Antibiotics During In-situ Sludge Ozone-reduction Process	WANG Lu, BEN Wei-wei, LI Yan-gang, <i>et al.</i> (1739)
Effect of Zero Valent Iron on the Horizontal Gene Transfer of Tetracycline Resistance Genes During Anaerobic Sludge Digestion Process	YANG Fan, XU Wen-li, QIAN Ya-jie, <i>et al.</i> (1748)
Effects of Environmental Factors on the Synergy of Functional Bacteria in Completely Autotrophic Granular Sludge	CHEN Xi, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (1756)
Microbiological Characteristics of a Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process	ZHANG Qian, JI Fang-ying, XU Xuan (1763)
Aerobic Denitrification and Microbial Community Shift in SBR Bioaugmented with Strains YH01 and YH02	CHEN Hai-sheng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (1773)
Performance, Sludge Characteristics, and the Microbial Community Dynamics of Bulking Sludge Under Different Nitrogen and Phosphorus Imbalances	HE Xue-meng, DING Li-li, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1782)
Degradation Characteristics and Metabolic Pathway of a Pyrene-Degrading <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain	LI Xiang, ZHANG Xue-ying, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (1794)
Driving Factors of the Dynamics of Microbial Community in a Dam of Copper Mine Tailings	LI Cui, JING Ju-hui, LIU Jin-xian, <i>et al.</i> (1804)
Effects of Reclamation on Soil Nutrients and Microbial Activities in the Huixian Karst Wetland in Guilin	HUANG Ke-chao, SHEN Yu-yi, XU Guang-ping, <i>et al.</i> (1813)
Effects of the Farmland-to-Forest/Grassland Conversion Program on the Soil Bacterial Community in the Loess Hilly Region	CHEN Meng-li, ZENG Quan-chao, HUANG Yi-mei, <i>et al.</i> (1824)
Insight into the Mechanism of Feammox in the Surface Soils of a Riparian Zone	DING Bang-jing, LI Zheng-kui, ZHU Hong-jie, <i>et al.</i> (1833)
Soil Degradation-Associated Microbial Community Structure Changes in an Alpine Meadow Under Tibetan Pig Herding	ZHAN Peng-fei, XIAO De-rong, YAN Peng-fei, <i>et al.</i> (1840)
Characteristics of Iron Plaque and Its Heavy Metal Enrichment in Typical Mangrove Plants in Shenzhen Bay, China	SHEN Xiao-xue, LI Rui-li, CHAI Min-wei, <i>et al.</i> (1851)
Spatial Distribution of DDTs and PCBs in Wild Fish from Hong Kong Coastal Areas and Potential Human Health Risk Assessment	SU Yang, BAO Lian-jun, ZENG Eddy Y (1861)
Pollution Characteristics of PAHs in Soil from a Remote Mountain Wetland-Dajihu Lake, Shengnongjia	HU Tian-peng, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1872)
Migration and Transformation of Mercury in Unsubmerged Soil and Sediment at One Typical Forest Reservoir in Southwest China	SUN Tao, MA Ming, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (1880)
Accumulation of Cd and Its Risks in the Soils of the Xijiang River Drainage Basin in Guangxi	SONG Bo, YANG Zi-jie, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (1888)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on As Accumulation in Upland Red Earth and the Crops Growing on It	ZHANG Rong, YU Guang-hui, LI Ya-qing (1901)
Effects of a Tribasic Amendment on Cadmium and Arsenic Accumulation and Translocation in Rice in a Field Experiment	GU Jiao-feng, ZHOU Hang, JIA Run-yu, <i>et al.</i> (1910)
Quantitative Relationship Between Paddy Soil Properties and Cadmium Content in Rice Grains	WANG Meng-meng, HE Meng-yuan, SU De-chun (1918)
Effect of Ca-bentonite on Cu and Zn Forms in Compost and Soil, and Their Absorption by Chinese Cabbage	ZHAO Jun-chao, WANG Quan, REN Xiu-na, <i>et al.</i> (1926)
Effects of Short-term Exogenous Nitrogen and Carbon Input on Soil Respiration Under Changing Precipitation Pattern	HE Yun-long, QI Yu-chun, PENG Qin, <i>et al.</i> (1934)
Effects of Simulated Precipitation Reduction on Soil Respiration in a Soybean-Winter Wheat Rotation Cropland	WANG Zhao-hui, CHEN Shu-tao, SUN Lu, <i>et al.</i> (1943)
Seasonal Variation in Nitric Oxide Emission from an Agricultural Headwater Ditch in the Hilly Purple Soil Area and the Factors Influencing Emission	TIAN Lin-lin, REN Guang-qian, ZHU Bo (1952)
Effects of Seasonal Asymmetric Warming on Soil CO ₂ Release in Karst Region	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (1962)