

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第4期

Vol.38 No.4

**2017**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

西宁近郊大气氮干湿沉降研究 ..... 许稳,金鑫,罗少辉,冯兆忠,张霖,潘月鹏,刘学军(1279)

兰州春夏季 PM<sub>10</sub> 碳组分昼夜变化特征与来源分析 ..... 马丽,余晔,王博,赵素平,李刚(1289)

海南三亚大气颗粒物中水溶性无机离子浓度及其粒径分布特征 ..... 王璐,刘子锐,温天雪,苗红妍,王跃思(1298)

2015年北京城区大气 PM<sub>2.5</sub> 中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及前体气体的污染特征 ..... 丁萌萌,周健楠,刘保献,王焱,张博韬,石爱军,杨懂艳,常森(1307)

北京市某垃圾焚烧厂周边大气二噁英污染特征及暴露风险 ..... 齐丽,任玥,刘爱民,黄业茹,赵震,王江,李泓(1317)

北京和保定地区大气细颗粒物中可培养细菌的种群特征 ..... 胡亚东,马安周,吕鹏翼,张扬,庄国强(1327)

基于实时交通数据的南京市主次干道机动车排放特征分析 ..... 李笑语,吴琳,邹超,张意,毛洪钧,荆博宇(1340)

过渡金属掺杂对镉锡烧绿石催化碳烟燃烧性能的影响 ..... 李曦峰,孙宇琦,王仲鹏,牟宗刚,崔兆杰(1348)

南水北调中线北京段水质状况分析 ..... 徐华山,赵磊,孙昊苏,任玉芬,丁涛,常帅,王海东,李森,果钊(1357)

三峡前置库汉丰湖试运行年水文水质变化特征 ..... 杨兵,何丙辉,王德宝(1366)

基于偏最小二乘模型的河流水质对土地利用的响应 ..... 李琳琳,张依章,唐常源,郑磊,孟伟,卢少勇,敦宇(1376)

抚仙湖夏季热分层时期水温及水质分布特征 ..... 王琳杰,余辉,牛勇,牛远,张有林,刘倩,吉正元(1384)

千岛湖溶解氧与浮游植物垂向分层特征及其影响因素 ..... 俞焰,刘德富,杨正健,张佳磊,徐雅倩,刘晋高,严广寒(1393)

高通量测序技术研究辽河真核浮游藻类的群落结构特征 ..... 王靖淇,王书平,张远,林佳宁,高欣,臧小苗,赵茜(1403)

三门湾近海有机污染对浮游细菌群落的影响 ..... 戴文芳,郭永豪,郁维娜,熊金波(1414)

沉积物-水界面氮的源解析和硝化反硝化 ..... 金赞芳,龚嘉临,施伊丽,金漫彤,李非里(1423)

广州南沙红树林湿地水体和沉积物中有机氯农药的残留特征 ..... 丁洋,黄焕芳,李绘,罗杰,郑煌,孙焰,杨丹,张原,祁士华(1431)

太湖西岸河网沉积物中重金属污染特征及风险评价 ..... 边博,周燕,张琴(1442)

锁磷剂对杭州西湖底泥磷释放的控制效果 ..... 朱广伟,李静,朱梦圆,龚志军,许海,杨桂军,张运林,秦伯强(1451)

超滤处理东江水不可逆膜污染物的识别和活性炭对其吸附去除 ..... 杨海燕,王灿,鄢忠森,李冬平,赵焱,瞿芳术,梁恒,徐叶琴,李圭白(1460)

UV/SPS 降解水中三氯生的效能及动力学 ..... 李青松,李学艳,姚宁波,骆靖宇,李国新,陈国元,高乃云(1467)

真空紫外-亚硫酸盐法降解 PFOS 影响因素 ..... 韩慧丽,王宏杰,董文艺(1477)

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 协同光催化还原 Cr(VI) 及氧化磺基水杨酸 ..... 李莉莉,陈翠柏,兰华春,刘菲,安晓强(1483)

锆改性硅藻土吸附水中磷的研究 ..... 范艺,王哲,赵连勤,吴德意(1490)

3种常规消毒方法对磺胺类抗性基因削减效果的比较 ..... 郑吉,周振超,陈芳,陈涛,魏媛媛,韩玥,陈红(1497)

典型生活污水处理工艺对雌激素效应的去除 ..... 张秋亚,马晓妍,王晓昌,游猛(1506)

SRT 对酵母-SBR 处理油脂废水稳定性的影响 ..... 吕文洲,张树林,乔宇祥,刘英(1513)

分散染料 neocron black(NB) 的生物降解特性 ..... 杨波,丁凤友,徐辉,李方,田晴,马春燕(1520)

多聚磷酸盐激酶基因在污水生物除磷中的功能 ..... 南亚萍,周厚田,苏雪莹,袁林江(1529)

生物膜短程硝化系统的恢复及其转化为 CANON 工艺的过程 ..... 付昆明,周厚田,苏雪莹,王会芳(1536)

厌氧氨氧化反应器脱氮性能及细菌群落多样性分析 ..... 曹雁,王桐屿,秦玉洁,韩彬,任君怡(1544)

内环境调节层对厌氧生物反应器填埋场中氮转化的影响 ..... 何正坤,宋博宇,朱南文,董军(1551)

矿化垃圾中 Fe(III) 还原耦合 CH<sub>4</sub> 厌氧去除特性 ..... 王立立,何婷,龙焰,刘常宝(1558)

应用铅铋同位素示踪研究泉州某林地垂直剖面土壤中重金属污染及来源解析 ..... 孙境蔚,于瑞莲,胡恭任,苏光明,王晓明(1566)

畜禽粪有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异 ..... 何梦媛,董同喜,茹淑华,苏德纯(1576)

山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析 ..... 葛蔚,程琪琪,柴超,曾路生,吴娟,陈清华,朱祥伟,马东(1587)

江汉平原典型土壤环境中有机磷农药的分布特征及影响因素 ..... 王建伟,张彩香,潘真真,廖小平,刘媛,吕幽,汤蜜(1597)

基于生物有效性的农田土壤磷素组分特征及其影响因素分析 ..... 蔡观,胡亚军,王婷婷,袁红朝,王久荣,李巧云,葛体达,吴金水(1606)

秸秆还田对外源氮在土壤中转化及其微生物响应的影响 ..... 陈珊,丁咸庆,祝贞科,王娟,彭佩钦,葛体达,吴金水(1613)

生物炭输入对城郊农业区农田地表反照率及土壤呼吸的影响 ..... 张阳阳,胡学玉,邹娟,张迪,陈威,王向前,陈窈君,刘扬(1622)

淹水水稻土消耗 N<sub>2</sub>O 能力及机制 ..... 王玲,邢肖毅,秦红灵,刘毅,魏文学(1633)

不同污水处理工艺非二氧化碳温室气体的释放 ..... 李惠娟,彭党聪,刘文博,姚倩,卓杨(1640)

施用不同污泥堆肥对土壤温室气体排放的影响 ..... 杨雨滢,易建婷,张成,陈宏,木志坚(1647)

不同镉水平下纳米沸石对土壤 pH、CEC 及 Cd 形态的影响 ..... 迟苏琳,徐卫红,熊仕娟,王卫中,秦余丽,赵婉伊,张春来,李彦华,李桃,张进忠,熊治庭,王正银,谢德体(1654)

不同作物对外源硒动态吸收、转运的差异及其机制 ..... 彭琴,李哲,梁东丽,王梦柯,郭璐(1667)

褪黑素对水稻幼芽镍胁迫的缓解作用 ..... 刘仕翔,黄益宗,罗泽娇,黄永春,蒋航(1675)

不同形态磺胺类药物在根-土界面的空间分布及毒性评价 ..... 金彩霞,司晓薇,王万峰,王春峰,王子英,张琴文,王婉(1683)

三峡库区消落带沉积物对鱼体富集率的影响 ..... 孙松,李楚娴,张成,王永敏,王定勇(1689)

重庆市居民头发重金属富集特征及其相关性分析 ..... 何明靖,李琦,王登祥,赵佳渊,杨婷(1697)

16S rRNA 高通量测序研究集雨窖水中微生物群落结构及多样性 ..... 杨浩,张国珍,杨晓妮,武福平,赵炜,张洪伟,张翔(1704)

石墨烯掺杂聚苯胺阳极提高微生物燃料电池性能 ..... 黄力华,李秀芬,任月萍,王新华(1717)

美国污染场地清理的风险评估简介及政策制定 ..... 容跃(1726)

《环境科学》征稿简则(1505) 《环境科学》征订启事(1682) 信息(1339, 1459, 1612)

# UV/SPS 降解水中三氯生的效能及动力学

李青松<sup>1</sup>, 李学艳<sup>2</sup>, 姚宁波<sup>1,2</sup>, 骆靖宇<sup>1,2</sup>, 李国新<sup>1</sup>, 陈国元<sup>1</sup>, 高乃云<sup>3</sup>

(1. 厦门理工学院水资源环境研究所, 厦门 361024; 2. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 3. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 采用短波紫外光激活过硫酸钠(UV/SPS)对水中三氯生(TCS)的去除进行了研究,考察了紫外光波长、紫外光强、过硫酸钠(PS)投加量、pH值和腐殖酸(HA)等因素对TCS去除的影响,计算了自由基( $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )与TCS的二级反应速率常数及其对TCS去除的贡献值,鉴定了反应中主导自由基,对比了 $\text{UV}_{254}/\text{SPS}$ 和 $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对天然水体中TCS的去除效果,GC/MS分析了TCS降解的中间产物及可能的降解路径.结果表明UV/SPS能有效去除TCS,紫外光波长为254nm,光强为 $11.5\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,SPS浓度为 $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,100s后初始浓度为 $275\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的TCS去除率可达98.15%,TCS降解过程符合拟一级反应动力学方程,其动力学常数 $K=0.0392\text{s}^{-1}$ .实验范围内TCS去除的速率常数随紫外光强( $I$ )和SPS投加量的增加而增大,波长对TCS去除影响不显著,中性条件不利于TCS降解,HA对TCS去除具有抑制作用. $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与TCS反应速率常数分别为 $7.62\times 10^9\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $9.86\times 10^9\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , $\text{UV}_{254}/\text{SPS}$ 中主导自由基为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,其对TCS去除贡献率为97.63%. $\text{UV}_{254}/\text{SPS}$ 工艺更能有效地去除TCS,其拟一级动力学常数 $K$ 值是 $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺的4.13倍.TCS降解过程中主要生成了2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)、苯酚等中间产物.

**关键词:** 三氯生;紫外;过硫酸钠;效能;动力学;中间产物

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)04-1467-10 DOI: 10.13227/j.hjks.201609211

## Efficiency and Kinetics of Triclosan Degradation in Aqueous Solution by UV/Sodium Persulfate

LI Qing-song<sup>1</sup>, LI Xue-yan<sup>2</sup>, YAO Ning-bo<sup>1,2</sup>, LUO Jing-yu<sup>1,2</sup>, LI Guo-xin<sup>1</sup>, CHEN Guo-yuan<sup>1</sup>, GAO Nai-yun<sup>3</sup>

(1. Water Resources and Environmental Institute, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 3. National Key Laboratory of Pollution Control and Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** UV activated sodium persulfate was employed to remove triclosan (TCS) in aqueous solution. The effects of several factors such as UV wavelength,  $\text{UV}_{254}$  intensity, sodium persulfate dosage, pH value, and HA on TCS degradation were investigated. The second-order rate constants of free radicals ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) reacting with TCS and their contributions to TCS removal were determined, respectively. The dominant free radical was also identified. Furthermore, the TCS degradation efficiency in natural water by  $\text{UV}_{254}/\text{SPS}$  and  $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$  was compared. Finally, the possible pathway and intermediate products of TCS degradation were analyzed with GC/MS. The results indicated that  $\text{UV}_{254}$  activated sodium persulfate could effectively remove TCS. The removal rate of TCS could reach 98.15% within 100s under the conditions of UV wavelength of 254 nm, UV intensity of  $11.5\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , sodium persulfate dosage of  $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , and TCS initial concentration of  $275\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . TCS degradation followed the pseudo-first-order kinetic model and the pseudo-first-order rate constant was determined to be  $0.0392\text{s}^{-1}$ . Pseudo-first-order rate constant for TCS degradation increased with the increase of  $\text{UV}_{254}$  intensity ( $I$ ) and sodium persulfate dosage within experiment ranges. The effect of UV wavelength on TCS removal was not notable. Neutral condition was detrimental to TCS degradation. TCS removal was inhibited in the presence of HA. The reaction rate constants for  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  reacting with TCS were  $7.62\times 10^9\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  and  $9.86\times 10^9\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectively.  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  was the dominant free radical and its contribution rate to TCS removal was 97.63% in  $\text{UV}_{254}/\text{SPS}$  system. The  $K$  value of  $\text{UV}_{254}/\text{SPS}$  was 4.13 times higher than that of  $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$  process, which demonstrated that  $\text{UV}_{254}/\text{SPS}$  process could remove TCS more effectively than  $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$ . The main intermediate products found were 2,4-DCP and phenol in the degradation process of TCS in Milli-Q water by  $\text{UV}_{254}/\text{SPS}$ .

**Key words:** triclosan (TCS); UV; sodium persulfate; efficiency; kinetics; intermediates

收稿日期: 2016-09-26; 修订日期: 2016-10-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51378446, 51408518); 福建省高校新世纪优秀人才支持计划项目(JA14227); 福建省自然科学基金项目(2016J01695); 福建省科技计划引导性项目(2017Y01010018); 江苏省企业研究生工作站合作项目; 厦门市科技局项目(3502Z20131157, 3502Z20150051)

作者简介: 李青松(1979~), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为水处理理论与技术, E-mail: leetsingsong@sina.com

三氯生 (triclosan, TCS) 作为一种抗菌消毒剂被广泛添加于个人护理品及日常生活用品 (香皂、牙膏、洗手液等) 中, 目前 TCS 在水体中被频繁检出, 其在珠江流域水体中浓度高达  $478 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  [1,2], 研究表明 TCS 干扰人体的激素分泌、抑制藻类的生长发育、导致细菌的抗药性且在降解过程中会生成甲基三氯生、二噁英、氯仿等毒性更大的副产物 [3], 对人体健康和水生生物产生了潜在威胁, 因此有必要对 TCS 的去除进行研究。

基于过硫酸盐的高级氧化技术是一种利用过硫酸盐活化后产生高氧化还原电位的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  ( $E^0$  2.5 ~ 3.1V) 和  $\cdot\text{OH}$  ( $E^0$  1.8 ~ 2.7 V) 等活性自由基去除污染物的新型水处理技术 [4,5], 活化过硫酸盐降解 TCS 类污染物在相关文献中已有所报道 [6,7]。研究发现过硫酸盐可在波长  $< 270 \text{ nm}$  的紫外光照射下 O—O 键断裂生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{UV} \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{\cdot-}$ ) [8], 诸多科研工作者 [9~11] 利用紫外 (ultraviolet, UV) 激活过硫酸盐对难降解有机污染物的去除进行了研究, 鉴于 UV 技术已在水厂得到大量应用, 采用 UV 激活过硫酸盐, 在利用 UV 消毒杀菌的同时又能活化过硫酸盐产生强氧化性的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  氧化去除有机污染物, 因此研究 UV 激活过硫酸盐去除 TCS 更具现实意义。

本实验采用 UV 激活过硫酸钠 (sodium persulfate, SPS) 去除 TCS, 考察 UV 波长、UV 光强、SPS 的投加量、pH 值、HA 等因素对 UV/SPS 工艺

去除 TCS 的影响, 计算了自由基与 TCS 的二级反应速率常数及其对 TCS 去除的贡献值, 鉴定了反应中主导自由基, GC/MS 鉴定了 TCS 降解的中间产物并给出了可能的降解路径, 以期为水中 TCS 的去除提供基础数据、应用参考和理论指导。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

LC-20A 高效液相色谱仪 (Shimadzu, 日本), 自动进样器 (SIL-20A), 检测器 (SPD-M20A); GCMS-QP2010ultra (Shimadzu, 日本), GC/MS 自动进样器 (AOC-5000, 日本岛津), 色谱柱 (Rxi<sup>®</sup>-5ms:  $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ , 日本岛津); pH 计 (Eutevch, 美国), HJ-6A 型磁力恒温搅拌器 (江苏金坛峥嵘仪器); 紫外灯 (主波长分别为 185 nm 和 254 nm, 扬紫特种紫外线光源, 低压汞灯, 10 W), 紫外线强度计 (TN-2365A, 台湾泰纳)。

三氯生 (TCS)、苯甲酸 (BA, 纯度  $> 99.5\%$ , 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); 过硫酸钠 (SPS)、HCl、NaOH 均为分析纯;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (HPLC, 90%, 西亚化工), HA (Tech, 美国 Sigma-Aldrich<sup>®</sup>), 过氧化氢 (AR,  $\geq 30\%$ , 国药集团); 甲醇 (HPLC 级, 美国 TEDIA)、乙腈 (HPLC 级, 德国 Merck)、叔丁醇 (HPLC 级, 上海安谱); Milli-Q 超纯水 ( $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ), 实验用水未特别说明外均采用经  $0.45 \mu\text{m}$  玻璃纤维滤膜过滤后的厦门坂头水库水, 其水质见表 1。

表 1 坂头水库水质指标

Table 1 Water quality parameters of Bantou Reservoir

| 浊度/NTU      | TOC/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | UV <sub>254</sub> / $\text{cm}^{-1}$ | pH          | 电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ |
|-------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------|---|
| 8.24 ~ 8.30 | 2.402 ~ 2.813                        | 0.240 ~ 0.301                        | 7.40 ~ 8.00 | 175.0 ~ 178.2                           |

### 1.2 实验方法

本实验在室温下外加磁力搅拌的烧杯中进行, 称取一定量的 TCS 标准品, 用超纯水溶解后作为储备液。实验时取一定量 TCS 储备液配制成初始浓度为  $275 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液, 投加一定量 SPS 磁力搅拌混合后, 开始计时, 设定时间取样, 水样用甲醇淬灭经  $0.45 \mu\text{m}$  的玻璃纤维滤膜过滤后分析。除考察 pH 影响实验外, 其他实验 pH 均为 7.80 左右。实验前 5 min 开紫外灯以使其发光稳定, 紫外线强度计的探头固定在图 1 所示液面处测光强。

### 1.3 分析方法

本实验中采用 HPLC 和 GC/MS 对 BA 和 TCS 及其降解产物进行鉴定分析。

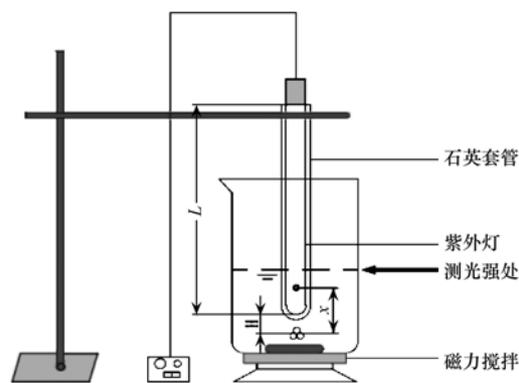


图 1 实验工艺示意

Fig. 1 Schematic diagram of the reactor

HPLC 条件: 色谱柱为 Inertsil<sup>®</sup> ODS-SP (250

mm × 4.6 mm, 5 μm), 流速为 1.0 mL·min<sup>-1</sup> 进样体积 10 μL, S/N 大于 3; TCS 测定时流动相为乙腈/水 = 65/35 (体积比), 检测波长 λ = 225 nm; BA 测定时流动相为乙腈/5% cH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 65/35 (体积比), 检测波长 λ = 227 nm.

GC/MS 条件: 载气为高纯氮气, 90 kPa; 进样量 1 μL; 无分流进样方式; 进样口温度为 280℃; 升温程序: 初始温度为 60℃, 保留 3 min, 以 5℃·min<sup>-1</sup> 升温至 150℃, 持续 5 min, 然后以 10℃·min<sup>-1</sup> 升温至 280℃, 持续 3 min; MS 离子化温度为 250℃; 接口温度 280℃; 采用 Scan 扫描: m/z 起始为 50, 终止为 600, 扫描时间为 4~40 min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 UV<sub>254</sub>、SPS、UV<sub>254</sub>/SPS 去除 TCS 的效果

考察 UV<sub>254</sub>、SPS 以及 UV<sub>254</sub>/SPS 对 TCS 的去除效果, 结果见图 2.

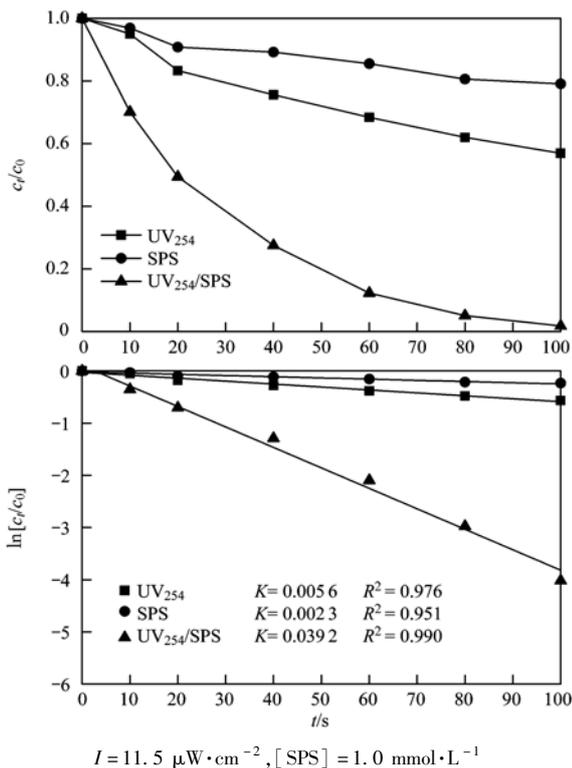


图 2 UV<sub>254</sub>、SPS、UV<sub>254</sub>/SPS 降解 TCS 的效果

Fig. 2 Degradation efficiency of TCS by UV<sub>254</sub>, SPS and UV<sub>254</sub>/SPS

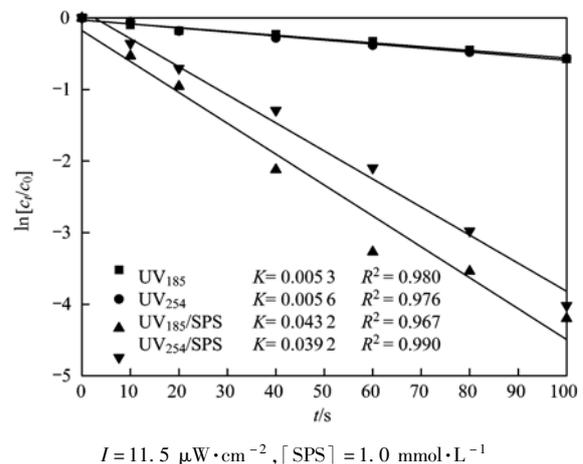
从图 2 可知单独 UV<sub>254</sub> 和 SPS 无法有效去除 TCS, 实验中 100 s 时去除率分别为 43.11%、20.91%。UV<sub>254</sub>/SPS 显著增强了 TCS 的去除效果, 100 s 时的去除率增大为 98.15%, 其拟一级动力学常数为 0.0392 s<sup>-1</sup>。单独 UV<sub>254</sub> 能去除 TCS 的原因可能是紫外光辐照使一部分 TCS 发生直接光解, 此

外水中共存的其他物质经紫外辐射后也有可能生成少量·OH、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 等活性自由基间接氧化污染物<sup>[12]</sup>。SPS 分子中含有过氧基且在水中可电离产生 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, 其氧化还原电位 E<sup>0</sup> = 2.01 V, 理论上可以氧化降解部分有机物<sup>[13]</sup>, 因此单独 SPS 对 TCS 也有一定的去除作用, 但 SPS 常温下性质稳定, 与污染物反应速率较慢<sup>[14]</sup>。UV<sub>254</sub>/SPS 能快速有效去除 TCS 的原因是 SPS 经 UV 激活后产生具有强氧化性的 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 此外 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在水溶液中也会发生反应生成·OH, 自由基的强氧化性促使 TCS 得到迅速降解<sup>[4,5]</sup>。

### 2.2 UV/SPS 去除 TCS 影响因素

#### 2.2.1 UV 波长对 TCS 去除的影响

UV 波长影响光子的能量, 实验中与 UV<sub>254</sub> 对比研究了 UV<sub>185</sub> 及 UV<sub>185</sub>/SPS 对 TCS 去除的效果, 结果见图 3.



I = 11.5 μW·cm<sup>-2</sup>, [SPS] = 1.0 mmol·L<sup>-1</sup>

图 3 UV 波长对 TCS 降解的影响

Fig. 3 Degradation of TCS by UV/SPS at different UV wavelengths

从图 3 可知单独 UV<sub>185</sub>、UV<sub>254</sub> 去除 TCS 的拟一级动力学常数分别为 0.0053 s<sup>-1</sup>、0.0056 s<sup>-1</sup>。UV<sub>185</sub>/SPS、UV<sub>254</sub>/SPS 去除 TCS 的速率明显增大, 其速率常数分别增大为 0.0432 s<sup>-1</sup>、0.0392 s<sup>-1</sup>。UV<sub>185</sub>/SPS 工艺相对 UV<sub>254</sub>/SPS 更能有效去除 TCS 的原因是 H<sub>2</sub>O 在 185 nm 紫外光照射下裂解成·OH 和·O<sup>[15]</sup>, 这些具有氧化性的活性自由基加速了 TCS 的去除。由于只有波长大于 200 nm 的紫外光才能在空气中传播, 在水溶液中 UV<sub>185</sub> 极易被水分子吸收使其在水层中的穿透能力较差且在有限的空间内生成的大量活性自由基易自我淬灭<sup>[15]</sup>。

#### 2.2.2 UV 光强对 TCS 去除的影响

UV 光强对 TCS 去除有重要影响, 实验中可将紫外灯管看做由无数个长度为 dx 均匀辐射的点光

源组成的长度为  $L$  的线光源,将样品溶液看做聚集于灯光下距离灯管底部  $H$ ,辐照面积为  $S$  的质点群.点光源距离样品溶液的距离为  $x$ ,各点光源 100 s 内辐射的光子数为  $n$ ,则反应 100 s 时间内溶液接收的总光子数  $N(N \propto I)$  可用式(1)表示. 设降解单位质量的 TCS 所消耗的光子数为  $N_0$ ,则质量为  $M$  的 TCS 的降解率  $\eta\%$  可表示为式(2). 实验中通过调节紫外灯距离液面的高度就可使溶液得到不同强度 ( $I$ ) 的紫外辐照,结果见图 4.

$$N = \int_H^{H+L} \frac{Sn}{4\pi x^2} dx = \frac{SnL}{4\pi(H+L)H} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{N}{N_0 M} \times 100\% \quad (2)$$

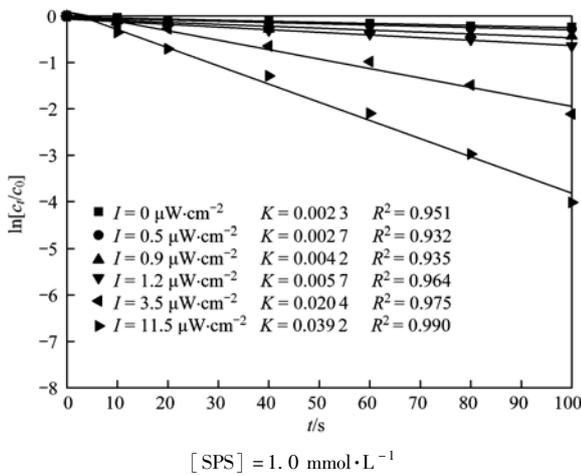


图 4 UV 光强对 UV<sub>254</sub>/SPS 降解 TCS 的影响

Fig. 4 Degradation of TCS by UV<sub>254</sub>/SPS at different UV intensities

由图 4 可知 TCS 去除的拟一级动力学常数  $K$  随光强的增强而逐渐增大,光强为  $0.5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,反应速率常数  $K$  值为  $0.0027 \text{ s}^{-1}$ ,实验中 100 s 时其去除率仅为 24.10%,光强增大为 0.9、1.2、3.5 和  $11.5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,TCS 去除的速率常数分别增大为 0.0042、0.0057、0.0204 和  $0.0392 \text{ s}^{-1}$ ,对拟一级动力学常数  $K$  和光强 ( $I$ ) 线性拟合后发现呈正相关,拟合方程为  $K = 0.0033I + 0.0027$  ( $R^2 = 0.947$ ). 自由基的生成速率取决于光强大小,光强增大使自由基的生成速率加快,单位时间内积累的自由基增多,增加了与 TCS 碰撞的概率,此外,光强增大也使 UV 直接光解作用增强,因此光强增大,反应的速率常数增大,去除率提高. 这与励佳等<sup>[16]</sup>应用紫外光催化  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  降解水中的联苯得到的规律一致.

### 2.2.3 SPS 投加量对 TCS 去除的影响

SPS 浓度直接影响自由基的产量,因此考察

SPS 投加量对 TCS 去除的影响,结果见图 5.

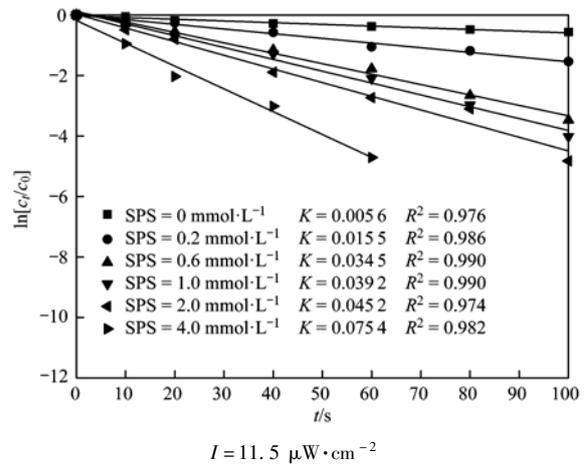


图 5 SPS 投加量对 UV<sub>254</sub>/SPS 降解 TCS 的影响

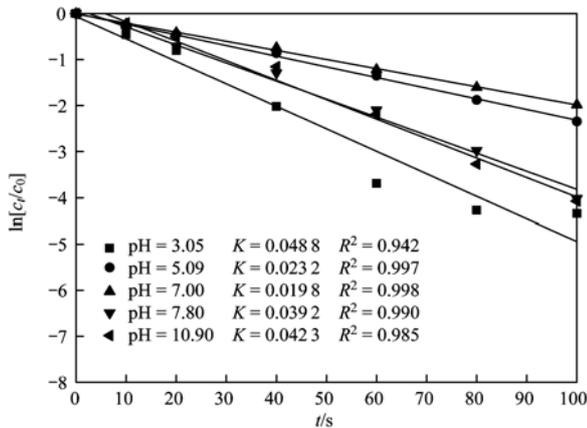
Fig. 5 Degradation of TCS by UV<sub>254</sub>/SPS at different dosages of SPS

从图 5 可知 TCS 去除的拟一级动力学常数  $K$  随 SPS 浓度的增加而增大,低 SPS 浓度 ( $\leq 0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时,TCS 去除的速率常数  $K$  随着 SPS 浓度的增加迅速增大,当 SPS 的浓度为  $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,其  $K$  值为  $0.0155 \text{ s}^{-1}$ ,增大 SPS 的浓度至  $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $K$  值增大为  $0.0345 \text{ s}^{-1}$ ,当 SPS 的浓度增大到  $4.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,其速率常数  $K$  值为  $0.0754 \text{ s}^{-1}$ . 廖云燕等<sup>[17]</sup>应用过硫酸盐技术去除阿特拉津(ATZ),推断自由基的产量和  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  浓度呈线性关系. SPS 的浓度增加,UV<sub>254</sub>/SPS 产生更多的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  氧化降解 TCS,TCS 的去除率增大. 从拟一级动力学常数  $K$  看 TCS 去除速率随 SPS 浓度增加而增大,但对  $K$  值和 SPS 的浓度 ( $0 \sim 4.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 进行线性拟合,发现线性关系较差,在 SPS 浓度较低 ( $\leq 0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时对  $K$  值和 SPS 的浓度拟合后发现具有较好的线性关系,符合线性方程  $K = 0.048 [\text{SPS}] + 0.0057$  ( $R^2 = 0.999$ ),当 SPS 的浓度增加到  $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  以上时,符合线性方程  $K = 0.013 [\text{SPS}] + 0.0241$  ( $R^2 = 0.937$ ),可以发现当 SPS 浓度达到  $0.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  后继续增加 SPS 浓度,TCS 降解的拟一级速率常数增速减缓,其原因可能是当 SPS 的浓度过大时,短时间生成的大量  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  容易自我淬灭且过量的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  也会与  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  反应,在消耗  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的同时降低了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的利用率<sup>[18]</sup>. Liu 等<sup>[10]</sup>在利用 UV<sub>254</sub>/SPS 降解土霉素时,发现当 SPS 浓度超过  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $K$  与 SPS 的线性回归斜率变小,这与其结论类似.

### 2.2.4 pH 对 TCS 去除的影响

pH 影响 UV<sub>254</sub>/SPS 工艺中自由基的存在形式,

因此实验考察了 pH 对 TCS 去除的影响,结果见图 6.



$I = 11.5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $[\text{SPS}] = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 6 pH 对 UV<sub>254</sub>/SPS 降解 TCS 的影响

Fig. 6 Degradation of TCS by UV<sub>254</sub>/SPS at different pH values

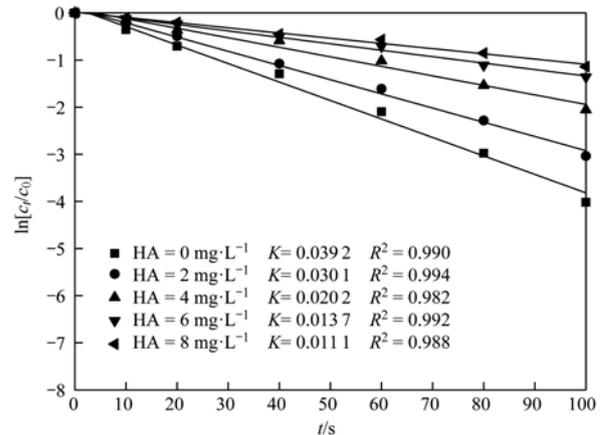
从图 6 可知不同 pH 下 UV<sub>254</sub>/SPS 对 TCS 均有较好的去除效果, pH 接近中性时去除效果稍差, 当 pH 为 7.0 时反应的速率常数为  $0.0198 \text{ s}^{-1}$ , 实验中 100 s 时 TCS 去除率为 86.15%; 当 pH 减小至 5.09、3.05 时, 其  $K$  值分别增大为  $0.0232 \text{ s}^{-1}$ 、 $0.0488 \text{ s}^{-1}$ ; pH 增大至 7.80 和 10.90 时,  $K$  值分别为  $0.0392 \text{ s}^{-1}$ 、 $0.0423 \text{ s}^{-1}$ . 溶液呈酸性或碱性时 TCS 的去除率增大的原因可能是酸碱可催化 SPS 产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [19~22], 在酸性条件下酸催化 SPS 的活化能仅为  $108.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 易生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [23,24], 且  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  在酸性条件下具有更高的氧化还原电位 [25], 在碱性条件下  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  中 O—O 键均裂产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  也会与  $\text{OH}^-$  反应生成强氧化性的  $\cdot\text{OH}$  共同降解 TCS [26]. Lau 等 [26] 和李硕等 [27] 采用 UV/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  降解有机污染物均发现碱性或酸性条件有利于污染物的降解.

### 2.2.5 HA 对 TCS 去除的影响

腐殖酸 (HA) 是天然水体里主要存在的有机物 [28], 实验以 HA 模拟水体中的天然有机物, 考察 HA 对 TCS 去除的影响, 结果见图 7.

从图 7 可知 TCS 去除的拟一级动力学常数  $K$  随着 HA 浓度的增加逐渐降低, 当 HA 的浓度为 2、4、6 和  $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, TCS 去除的速率常数  $K$  值依次减小为  $0.0301$ 、 $0.0202$ 、 $0.0137$ 、 $0.0111 \text{ s}^{-1}$ . 不同 HA 浓度下 TCS 的去除与反应的拟一级动力学常数  $K$  呈现一致规律, HA 浓度增大,  $K$  值减小, TCS 的去除率降低.

HA 对 TCS 去除具有抑制作用的原因是 HA 是分子中含有大量的芳香羧基、羟基、胺基等发色基



$I = 11.5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $[\text{SPS}] = 1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 7 NOM 对 UV<sub>254</sub>/SPS 降解 TCS 的影响

Fig. 7 Degradation of TCS by UV<sub>254</sub>/SPS in the presence of NOM

团的光敏物质 [29], 可直接吸收紫外光, 对 SPS 吸收光能产生竞争抑制, 降低了溶液中自由基的产率, 同时 HA 中的活性基团也会与 TCS 竞争  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  等活性自由基降低 TCS 的去除率 [30,31], 这与 Luo 等 [32] 利用 UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  降解 ATZ 实验中 ATZ 的去除率和降解速率均随着 HA 浓度的增加而降低的结论类似.

### 2.3 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 TCS 反应速率及其对 TCS 去除的贡献值

#### 2.3.1 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 TCS 反应速率常数的测定

在利用过硫酸盐氧化去除污染物的过程中,  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  参与了主要反应, 发挥了重要作用 [33].  $\cdot\text{OH}$  和 TCS 的反应速率常数可通过 UV<sub>254</sub>/ $\text{H}_2\text{O}_2$  产生主要活性自由基  $\cdot\text{OH}$  氧化 TCS, 以苯甲酸 (BA) 为参照污染物, 采用动力学竞争的方法测得. 由于 UV<sub>254</sub>/SPS 中同时存在  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和 TCS 的反应速率常数的测定中可加入浓度大于 SPS 的叔丁醇 (TBA) 以掩蔽  $\cdot\text{OH}$  的反应.

实验用水为 Milli-Q 水, TCS 的浓度为  $0.950 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 加入与 TCS 等物质量的 BA, SPS 的浓度为  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , TBA 的浓度为  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 紫外光强度为  $11.5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 其中 BA 与  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  反应的二级动力学常数分别为  $5.9 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $1.2 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  [11]. UV<sub>254</sub>/ $\text{H}_2\text{O}_2$  和 UV<sub>254</sub>/SPS 工艺中目标污染物 TCS 和参照污染物 BA 设定时间分别取样测定浓度, 两种工艺中各做了 3 次 BA 与 TCS 竞争动力学的平行实验, 结果见图 8.

UV<sub>254</sub>/ $\text{H}_2\text{O}_2$  中  $\cdot\text{OH}$  和 TCS 的反应速率常数的测定:

$$-\frac{d[\text{TCS}]}{dt} = k_{\text{app1}}[\text{TCS}] = k_1'\alpha[\text{H}_2\text{O}_2][\text{TCS}]$$

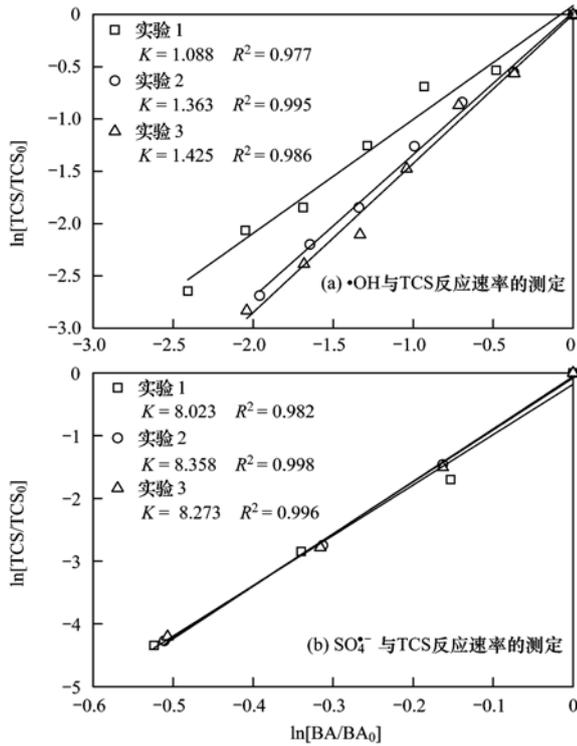


图8 ·OH与TCS反应速率及SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>与TCS反应速率的测定

Fig. 8 Determination of reaction rate constants for TCS reacting with ·OH and SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>

$$= (k''_{1\cdot\text{OH}}[\cdot\text{OH}] + k''_{1\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2] + k''_{1\text{others}}[\text{others}]) \times [\text{TCS}] \quad (3)$$

式中,  $k_{\text{app1}}$  为表观一级速率常数,  $\text{s}^{-1}$ ;  $k''_i$ 、 $k''_{li}$  为各种活性自由基与 TCS 的二级反应速率常数,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $\alpha$  为一定条件下自由基产率。

由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子及其他活性自由基对 TCS 氧化降解作用很小, 可忽略, 当  $[\cdot\text{OH}] \gg [\text{TCS}]$  时, 二级反应可看做拟一级反应, 令  $k_1 = k''_{1\cdot\text{OH}}[\cdot\text{OH}]$ ,  $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$  中能生成的  $[\cdot\text{OH}]$  为定值。

式(3)变为式(4):

$$-\frac{d[\text{TCS}]}{dt} \approx k''_{1\cdot\text{OH}}[\cdot\text{OH}][\text{TCS}] = k_1[\text{TCS}] \quad (4)$$

同样:

$$-\frac{d[\text{BA}]}{dt} = k_{\text{app2}}[\text{BA}] = \dots = k_2[\text{BA}] \quad (5)$$

式(4)积分后由图 8(a) 可得:

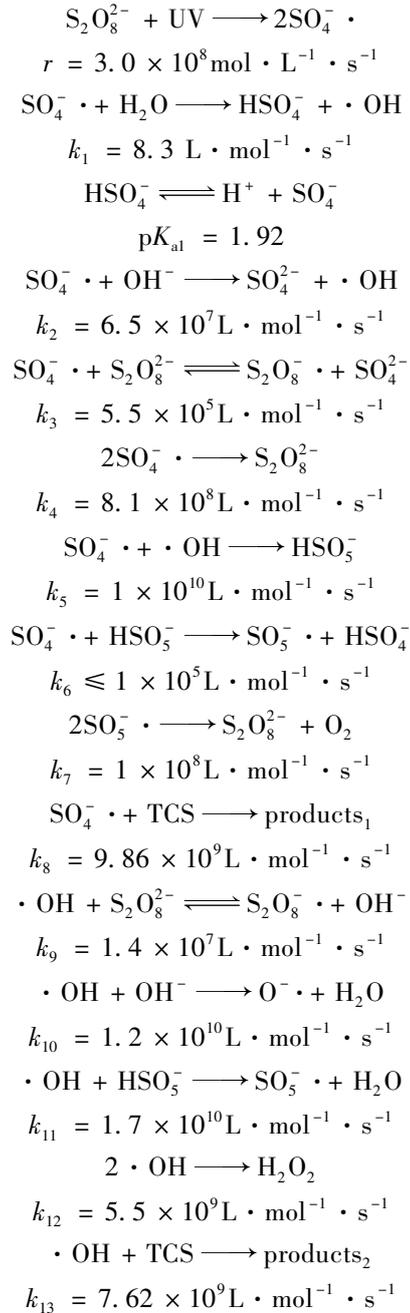
$$k''_{1\cdot\text{OH}} = k''_{2\cdot\text{OH}} \frac{\ln\left[\frac{\text{TCS}_0}{\text{TCS}}\right]}{\ln\left[\frac{\text{BA}_0}{\text{BA}}\right]} = 7.62 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (6)$$

采取同样方法, 由图 8(b) 可得  $k''_{1\text{SO}_4\cdot-} = 9.86 \times$

$10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

### 2.3.2 ·OH、SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>对TCS去除的贡献值

·OH、SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>与TCS反应的二级速率常数( $k_{\cdot\text{OH}}$ 、 $k_{\text{SO}_4\cdot-}$ )与反应平衡时自由基浓度( $[\cdot\text{OH}]$ 、 $[\text{SO}_4\cdot-]$ )的乘积( $k_{\cdot\text{OH}}[\cdot\text{OH}]$ 、 $k_{\text{SO}_4\cdot-}[\text{SO}_4\cdot-]$ )可分别表示两种自由基对TCS去除的贡献值, 在  $\text{UV}_{254}/\text{SPS}$  去除TCS的实验中, 主要发生了以下反应:



$\text{UV}_{254}/\text{SPS}$  系统中  $\text{SO}_4\cdot-$  和  $\cdot\text{OH}$  的生成变化可用下式表示:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SO}_4\cdot-]}{dt} &= r - k_1[\text{SO}_4\cdot-][\text{H}_2\text{O}] - \\ &k_2[\text{SO}_4\cdot-][\text{OH}^-] - k_3[\text{SO}_4\cdot-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& k_4[\text{SO}_4^{\cdot-}]^2 - k_5[\text{SO}_4^{\cdot-}][\cdot\text{OH}] - \\
& k_6[\text{SO}_4^{\cdot-}][\text{HSO}_5^-] - k_8[\text{SO}_4^{\cdot-}][\text{TCS}] \quad (7) \\
& \frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = k_1[\text{SO}_4^{\cdot-}][\text{H}_2\text{O}] + \\
& k_2[\text{SO}_4^{\cdot-}][\text{OH}^-] - k_5[\text{SO}_4^{\cdot-}][\cdot\text{OH}] - \\
& k_9[\cdot\text{OH}][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] - k_{10}[\cdot\text{OH}][\text{OH}^-] - \\
& k_{11}[\cdot\text{OH}][\text{HSO}_5^-] - k_{12}[\cdot\text{OH}]^2 - \\
& k_{13}[\cdot\text{OH}][\text{TCS}] \quad (8)
\end{aligned}$$

式中,  $[i]$  表示各物质的浓度,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $r$  表示 UV<sub>254</sub>/SPS 系统  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的生成速率,  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , 本实验中计算出  $r = 3.0 \times 10^8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $k_i$  为自由基、自由基与 TCS 或中间物的反应速率常数,  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

本实验中 SPS 的浓度 ( $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 远远高于 TCS 浓度 (约  $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 当系统处于稳态条件下时,  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  浓度维持在一个恒定值, 其生成速率等于消耗速率, 即:

$$\frac{d[\text{SO}_4^{\cdot-}]}{dt} = \frac{d[\cdot\text{OH}]}{dt} = 0 \quad (9)$$

为了使系统满足稳态条件, 以 TCS 在超纯水中降解前 20 s 为研究对象, 20 s 后 TCS 的浓度的变化很小. 由于稳态时自由基的浓度很低, 可以忽略自由基的互淬反应及由于自由基的互淬而产生的  $\text{HSO}_5^-$  参与的反应, 此时的 pH 值为 5.5, TCS 的浓度为  $1.84 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 根据以上条件可计算出稳态条件下  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的浓度分别为  $8.17 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $2.51 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

UV<sub>254</sub>/SPS 去除 TCS 过程中拟一级反应方程可表示为:

$$\begin{aligned}
-\frac{d[\text{TCS}]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{TCS}] = & (k_8[\text{SO}_4^{\cdot-}] + \\
& k_{13}[\cdot\text{OH}] + k''_{\text{SPS}}[\text{SPS}] + \\
& k''_{\text{others}}[\text{others}]) \times [\text{TCS}] \quad (10)
\end{aligned}$$

式中,  $k_{\text{app}}$  表示表观一级反应速率常数,  $\text{s}^{-1}$ ;  $k_8$ 、 $k_{13}$ 、 $k''_{\text{SPS}}$ 、 $k''_{\text{others}}$  分别表示  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、SPS 和其他活性自由基与 TCS 反应的二级反应速率常数,  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

常温下 SPS 十分稳定, 氧化降解污染物效率较低, 其他自由基对 TCS 的去除贡献很小, 上式可简化为:

$$\begin{aligned}
-\frac{d[\text{TCS}]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{TCS}] \approx & (k_8[\text{SO}_4^{\cdot-}] + \\
& k_{13}[\cdot\text{OH}]) \times [\text{TCS}] \quad (11)
\end{aligned}$$

式中,  $k_8[\text{SO}_4^{\cdot-}]$  和  $k_{13}[\cdot\text{OH}]$  可分别表示  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和

$\cdot\text{OH}$  对 TCS 降解的贡献值, 其值分别为  $0.247 \text{ s}^{-1}$ 、 $0.006 \text{ s}^{-1}$ , 其贡献率分别为 97.63%、2.37%, 而对超纯水中 TCS 前 20 s 的降解过程进行一级动力学拟合, 其表观一级速率常数  $k_{\text{app}} = 0.200 \text{ s}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  对 TCS 氧化降解的贡献值及 TCS 在超纯水中去除的表观一级动力学常数 ( $k_{\text{app}}$ ) 如图 9 所示.

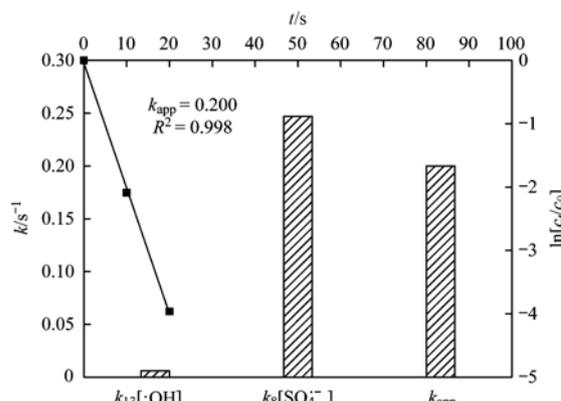


图 9  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  对 TCS 去除的贡献值及 TCS 在超纯水中去除的一级动力学拟合

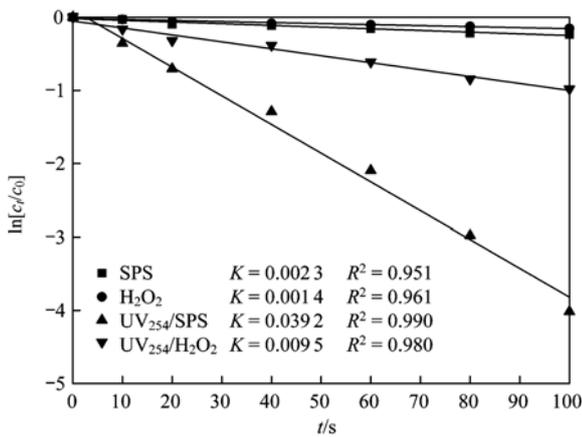
Fig. 9 Contributions of  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  to TCS removal and fitting of pseudo-first-order kinetics model of TCS degradation in Milli-Q water by UV<sub>254</sub>/SPS

从图 9 可以看出在实验 pH (pH = 6.2) 下  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  是系统中主要存在的自由基, TCS 的降解主要依靠  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 这也验证了 Liu 等<sup>[33]</sup> 通过电子顺磁共振 (EPR) 技术检测发现在基于  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的高级氧化体系中, 酸性条件下  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  是主要自由基的结论.  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$  对 TCS 氧化降解的贡献值之和略大于表观一级动力学速率  $k_{\text{app}}$  的原因是实验中忽略了自由基之间的互淬反应及自由基与由于自由基互淬而产生的  $\text{HSO}_5^-$  的反应. Luo 等<sup>[9]</sup> 研究了 UV/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  对 2,4,6-三氯苯甲醚 (TCA) 的降解发现  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  对 TCA 降解的贡献值远远大于  $\cdot\text{OH}$ , 这与其结论类似.

#### 2.4 UV<sub>254</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 UV<sub>254</sub>/SPS 去除 TCS 对比

为了考察  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  对天然水体中 TCS 去除的效果, 对比研究了 UV<sub>254</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 UV<sub>254</sub>/SPS 去除 TCS 效果, 结果见图 10.

从图 10 可以看出单独 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 也无法有效去除 TCS, 其速率常数  $K$  值为  $0.0014 \text{ s}^{-1}$ , 实验中 100s 时 TCS 的去除率仅为 14.23%. UV<sub>254</sub>/SPS 和 UV<sub>254</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 去除 TCS 的速率常数分别增大为  $0.0392 \text{ s}^{-1}$ 、 $0.0095 \text{ s}^{-1}$ , UV<sub>254</sub> 强化了 SPS、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 TCS 的去除效果, 说明 TCS 的降解主要依靠 SPS、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 经 UV<sub>254</sub> 激活后产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ , 对比 UV<sub>254</sub>/SPS 和



$I = 11.5 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}, [\text{SPS}] = [\text{H}_2\text{O}_2] = 1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 10 UV<sub>254</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 UV<sub>254</sub>/SPS 去除天然水体中 TCS 效果

Fig. 10 Degradation efficiency of TCS in natural water by UV<sub>254</sub>/SPS and UV<sub>254</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

UV<sub>254</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的拟一级动力学速率常数  $K$  可知, UV<sub>254</sub>/SPS 更能有效地去除 TCS, 其  $K$  值是 UV<sub>254</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺的 4.13 倍。

SPS 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 结构相似, 分子中都含有 O—O, 理论上相同浓度的 SPS 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化激活后生成 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 和 ·OH 的量 (mol) 一样, 但 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 会与 H<sub>2</sub>O 或 OH<sup>-</sup> 反应生成 ·OH, 即 UV<sub>254</sub>/SPS 体系中同时存在 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 和 ·OH, UV<sub>254</sub>/SPS 和 UV<sub>254</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺中自由基的关系可以简单表示成  $[n(\text{SO}_4^{\cdot-}) + n(\cdot\text{OH})]_{\text{UV/SPS}} = [n(\cdot\text{OH})]_{\text{UV/H}_2\text{O}_2}$ . SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 和 ·OH 与 TCS 的反应速率接近, 实验中 UV<sub>254</sub>/SPS 去除 TCS 的速率明显高于 UV<sub>254</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的原因是 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 的半衰期 (30 ~ 40 μs) 相比 ·OH (10<sup>-3</sup> μs) 较长且具有比 ·OH 更高的氧化还原电位<sup>[34]</sup>. Tan 等<sup>[35]</sup> 用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 UV/SPS 工艺去除安替吡啉, 发现 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工艺去除率更高, 这与其结论不一致, 原因可能是 ·OH 对含氮杂环类的安替比林更敏感, 易被 ·OH 攻击。

### 2.5 UV<sub>254</sub>/SPS 降解 TCS 的中间产物及路径

用 HC-C18 小柱固相萃取富集 500 mL 经 UV<sub>254</sub>/SPS 氧化降解 20 s 的 TCS 溶液 (超纯水配), 甲醇洗脱吹干后, 用乙腈定容至 1 mL, 在 GC/MS 上扫描分析后得到了 TCS 的降解产物, 结果见表 2, 最后给出了 TCS 可能的降解路径, 见图 11。

SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 攻击醚键后, 醚键断裂生成 1,3-二氯苯和 2,4-二氯苯酚, SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 继续氧化 1,3-二氯苯和 2,4-二氯苯酚, 生成一些分子量更小的苯酚、苯甲醛类物质, 这些物质在后续的氧化降解过程中开环, 生成一些短链羧酸直至最后矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O. Chen

等<sup>[36]</sup> 研究了臭氧化预处理废水中三氯生, 经碱性彗星电泳法和 MTT 测试研究了 TCS 和 2,4-DCP 的遗传毒性, 发现 2,4-DCP 的遗传毒性较 TCS 有所降低, TCS 经 UV<sub>254</sub>/SPS 氧化降解后生成的主要降解产物 2,4-DCP 的毒性较 TCS 有所降低, 同时脱氯生成的一些小分子物质的可生化性提高。

表 2 GC/MS 检出的 UV<sub>254</sub>/SPS 降解 TCS 的中间产物

Table 2 Intermediates detected by GC/MS during TCS degradation in UV<sub>254</sub>/SPS system

| 序号 | 出峰时间 /min | m/z |             | 化学式   | 结构式 |
|----|-----------|-----|-------------|---|-----|
|    |           | 母离子 | 子离子         |   |     |
| 1  | 5.360     | 105 | 77, 51      | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O                 | ①   |
| 2  | 5.890     | 112 | 94, 66      | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>    | ②   |
| 3  | 5.895     | 112 | 94, 66      | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>    | ③   |
| 4  | 5.910     | 94  | 66          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O                 | ④   |
| 5  | 11.020    | 162 | 126, 98, 63 | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O | ⑤   |
| 6  | 38.020    | 146 | 111, 85, 75 | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>   | ⑥   |

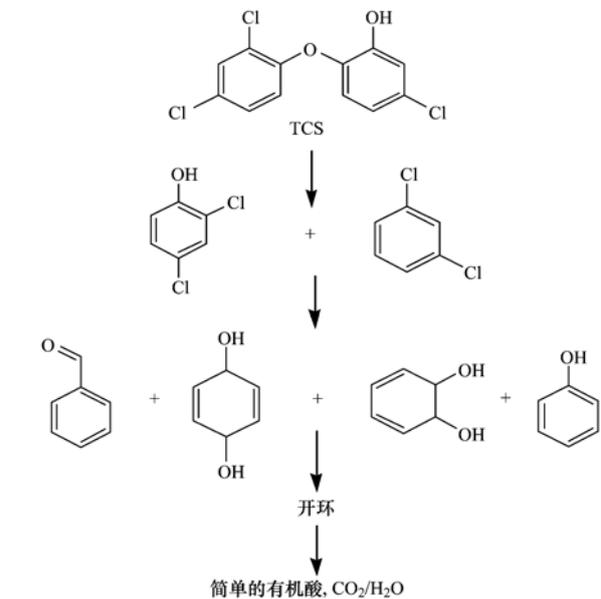
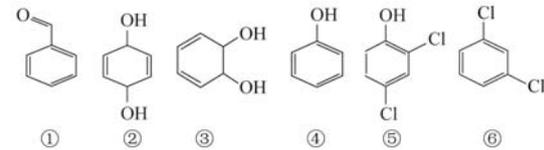


图 11 UV<sub>254</sub>/SPS 氧化 TCS 可能的降解路径

Fig. 11 Proposed TCS degradation pathway in UV<sub>254</sub>/SPS oxidation system

### 3 结论

(1) UV<sub>254</sub>/SPS 工艺能有效去除 TCS, 紫外光强为 11.5 μW·cm<sup>-2</sup>, SPS 的浓度为 1.0 mmol·L<sup>-1</sup> 时, TCS 的初始浓度为 275 μg·L<sup>-1</sup>, 100 s 时去除率可达 98.15%。

(2) 波长 ( $UV_{185}$ 、 $UV_{254}$ ) 对 TCS 去除影响不大, 实验范围内 TCS 去除的拟一级速率常数  $K$  随紫外光强 ( $I$ ) 和 SPS 的投加量的增加而增大, 酸性或碱性环境均有利于 TCS 的去除, HA 抑制了 TCS 的去除。

(3)  $\cdot OH$  和  $SO_4^{\cdot -}$  与 TCS 反应速率分别为  $7.62 \times 10^9 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ 、 $9.86 \times 10^9 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ , 两种自由基 ( $\cdot OH$ 、 $SO_4^{\cdot -}$ ) 对 TCS 降解的贡献率分别为 97.63%、2.37%, 反应过程中主导自由基为  $SO_4^{\cdot -}$ 。

(4)  $UV_{254}/SPS$  工艺更能有效地去除 TCS, 其  $K$  值是  $UV_{254}/H_2O_2$  工艺的 4.13 倍; TCS 降解过程中生成 2,4-DCP、苯酚等一些小分子环状化合物。

#### 参考文献:

- [1] Riva C, Cristoni S, Binelli A. Effects of triclosan in the freshwater mussel *Dreissena polymorpha*: a proteomic investigation [J]. *Aquatic Toxicology*, 2012, **118-119**: 62-71.
- [2] 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.
- [3] Buth J M, Steen P O, Suerper C, *et al.* Dioxin photoproducts of triclosan and its chlorinated derivatives in sediment cores [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(12): 4545-4551.
- [4] Zhou T, Zou X L, Mao J, *et al.* Decomposition of sulfadiazine in a sonochemical  $Fe^0$ -catalyzed persulfate system: parameters optimizing and interferences of wastewater matrix [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **185**: 31-41.
- [5] Li Y, Liu L D, Liu L, *et al.* Efficient oxidation of phenol by persulfate using manganite as a catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, **411**: 264-271.
- [6] Nfodzo P, Choi H. Triclosan decomposition by sulfate radicals: effects of oxidant and metal doses [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **174**(2-3): 629-634.
- [7] Nfodzo P, Choi H. Sulfate radicals destroy pharmaceuticals and personal care products [J]. *Environmental Engineering Science*, 2011, **28**(8): 605-609.
- [8] Malato S, Blanco J, Richter C, *et al.* Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, **17**(4): 347-356.
- [9] Luo C W, Jiang J, Ma J, *et al.* Oxidation of the odorous compound 2, 4, 6-trichloroanisole by UV activated persulfate: kinetics, products, and pathways [J]. *Water Research*, 2016, **96**: 12-21.
- [10] Liu Y Q, He X X, Fu Y S, *et al.* Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254 nm activation of persulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **305**: 229-239.
- [11] 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.
- [12] McKay G, Dong M M, Kleinman J L, *et al.* Temperature dependence of the reaction between the hydroxyl radical and organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(16): 6932-6937.
- [13] Monteagudo J M, Durán A, González R, *et al.* In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light,  $Fe^{2+}$  ions, and  $H_2O_2$  [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **176-177**: 120-129.
- [14] 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.
- [15] von Sonntag C. Advanced oxidation processes: mechanistic aspects [J]. *Water Science & Technology*, 2008, **58**(5): 1015-1021.
- [16] 励佳, 吴彦霖, 蒋晓璇, 等. 紫外光下  $K_2S_2O_8$  降解水中联苯的初步研究 [J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2013, **52**(1): 62-68, 77.
- [17] Li J, Wu Y L, Jiang X X, *et al.* A Study on the degradation of biphenyl in the water with persulfate by UV light [J]. *Journal of Fudan University (Natural Science)*, 2013, **52**(1): 62-68, 77.
- [17] 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.
- [17] 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.
- [18] 陈晓阳, 王卫平, 朱凤香, 等. UV/ $K_2S_2O_8$  降解偶氮染料 AO7 的研究: 动力学及反应途径 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(7): 1533-1537.
- [18] Chen X Y, Wang W P, Zhu F X, *et al.* Study on the degradation of AO7 by UV/ $K_2S_2O_8$  system: kinetics and Pathways [J]. *Environmental Science*, 2010, **31**(7): 1533-1537.
- [19] House D A. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate [J]. *Chemical Reviews*, 1962, **62**(3): 185-203.
- [20] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate [J]. *Environment Science & Technology*, 2010, **44**(16): 6423-6428.
- [21] Bennedsen L R, Muff J, Søgaard E G. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate [J]. *Chemosphere*, 2012, **86**(11): 1092-1097.
- [22] Liang C J, Guo Y Y. Remediation of diesel-contaminated soils using persulfate under alkaline condition [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, **223**(7): 4605-4614.
- [23] 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.
- [23] 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.
- [24] Corbin III J F. Mechanisms of base, mineral, and soil activation of persulfate for groundwater treatment [D]. Washington: Washington State University, 2008.
- [25] Romero A, Santos A, Vicente F, *et al.* Diuron abatement using activated persulfate: effect of pH,  $Fe(II)$  and oxidant dosage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **162**(1): 257-265.
- [26] Lau T K, Chu W, Graham N J D. The aqueous degradation of

- butylated hydroxyanisole by UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>: study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(2): 613-619.
- [27] 李硕, 高乃云, 邢美燕, 等. 紫外激活过硫酸盐技术去除水中金霉素[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2016, **48**(8): 96-101.
- Li S, Gao N Y, Xing M Y, *et al.* Study on the removal of chlortetracycline in water through UV-activated persulfate process [ J ]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2016, **48**(8): 96-101.
- [28] Matilainen A, Gjessing E T, Lahtinen T, *et al.* An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter ( NOM ) in relation to drinking water treatment [ J ]. *Chemosphere*, 2011, **83**(11): 1431-1442.
- [29] Amir S, Hafidi M, Lemee L, *et al.* Structural characterization of humic acids, extracted from sewage sludge during composting, by thermochemolysis-gas chromatography-mass spectrometry [ J ]. *Process Biochemistry*, 2006, **41**(2): 410-422.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] Luo C W, Ma J, Jiang J, *et al.* Simulation and comparative study on the oxidation kinetics of atrazine by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> and UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> [ J ]. *Water Research*, 2015, **80**: 99-108.
- [33] Liu C S, Shih K, Sun C X, *et al.* Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2012, **416**: 507-512.
- [34] Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **224**: 10-16.
- [35] Tan C Q, Gao N Y, Deng Y, *et al.* Degradation of antipyrine by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/PS [ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **260**: 1008-1016.
- [36] Chen X J, Richard J, Liu Y L, *et al.* Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment [ J ]. *Water Research*, 2012, **46**(7): 2247-2256.

## CONTENTS

|   |   |
|---|---|
| Dry and Bulk Nitrogen Deposition in Suburbs of Xining City .....  | XU Wen, JIN Xin, LUO Shao-hui, <i>et al.</i> (1279)                 |
| Day-Night Variation and Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in PM <sub>10</sub> During Spring and Summer of Lanzhou .....   | MA Li, YU Ye, WANG Bo, <i>et al.</i> (1289)                         |
| Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions in Sanya, Hainan .....   | WANG Lu, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (1298)             |
| Pollution Characteristics of NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> in PM <sub>2.5</sub> and Their Precursor Gases During 2015 in an Urban Area of Beijing ..... | DING Meng-meng, ZHOU Jian-nan, LIU Bao-xian, <i>et al.</i> (1307)   |
| Pollution Characteristics of PCDD/Fs in Ambient Air and Exposure Risk Assessment Around a Municipal Solid Waste Incinerator in Beijing .....  | QI Li, REN Yue, LIU Ai-min, <i>et al.</i> (1317)                    |
| Community Characteristics of Cultivable Bacteria in Fine Particles (PM <sub>2.5</sub> ) of Beijing and Baoding .....  | HU Ya-dong, MA An-zhou, LÜ Peng-yi, <i>et al.</i> (1327)            |
| Emission Characteristics of Vehicle Exhaust in Artery and Collector Roads in Nanjing Based on Real-time Traffic Data .....  | LI Xiao-yu, WU Lin, ZOU Chao, <i>et al.</i> (1340)                  |
| Catalytic Combustion of Soot Particulates over Rare Earth Pyrochlore Oxides Doped with Transition Metals .....  | LI Xi-feng, SUN Yu-qi, WANG Zhong-peng, <i>et al.</i> (1348)        |
| Water Quality Analysis of Beijing Segment of South-to-North Water Diversion Middle Route Project .....  | XU Hua-shan, ZHAO Lei, SUN Hao-su, <i>et al.</i> (1357)             |
| Hanfeng Pre-reservoir Commissioning Time Variation Feature of the Hydrology and Water Quality in Three Gorges Reservoir .....   | YANG Bing, HE Bing-hui, WANG De-bao (1366)                          |
| Modeling of Water Quality Response to Land-use Patterns in Taizi River Basin Based on Partial Least Squares .....   | LI Lin-lin, ZHANG Yi-zhang, TANG Chang-yuan, <i>et al.</i> (1376)   |
| Distribution Characteristics of Water Temperature and Water Quality of Fuxian Lake During Thermal Stratification Period in Summer .....   | WANG Lin-jie, YU Hui, NIU Yong, <i>et al.</i> (1384)                |
| Vertical Stratification Characteristics of Dissolved Oxygen and Phytoplankton in Thousand-Island Lake and Their Influencing Factors .....   | YU Yan, LIU De-fu, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (1393)            |
| Community Structure Characteristics of Eukaryotic Planktonic Algae in Liaoh River Through High-throughput Sequencing .....  | WANG Jing-qi, WANG Shu-ping, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (1403)       |
| Effects of Coastal Organic Pollution on Bacterioplankton Community in Sanmen Bay .....  | DAI Wen-fang, GUO Yong-hao, YU Wei-na, <i>et al.</i> (1414)         |
| Nitrate Source Identification and Nitrification-denitrification at the Sediment-water Interface .....   | JIN Zan-fang, GONG Jia-lin, SHI Yi-li, <i>et al.</i> (1423)         |
| Residues of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Water and Sediments from Nansha Mangrove Wetland .....  | DING Yang, HUANG Huan-fang, LI Hui, <i>et al.</i> (1431)            |
| Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals from River Network Sediment in Western Area of Taihu Lake .....   | BIAN Bo, ZHOU Yan, ZHANG Qin (1442)                                 |
| Efficacy of Phoslock® on the Reduction of Sediment Phosphorus Release in West Lake, Hangzhou, China .....   | ZHU Guang-wei, LI Jing, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (1451)         |
| Identification and PAC Adsorption of Foulants Responsible for Irreversible Fouling During Ultrafiltration of Dongjiang River Water .....  | YANG Hai-yan, WANG Can, YAN Zhong-sen, <i>et al.</i> (1460)         |
| Efficiency and Kinetics of Triclosan Degradation in Aqueous Solution by UV/Sodium Persulfate .....  | LI Qing-song, LI Xue-yan, YAO Ning-bo, <i>et al.</i> (1467)         |
| Influencing Factors on the Degradation of PFOS Through VUV-SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....   | HAN Hui-li, WANG Hong-jie, DONG Wen-yi (1477)                       |
| Simultaneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) and Oxidation of SSA by Carbon Nitride .....  | LI Li-li, CHEN Cui-hai, LAN Hua-chun, <i>et al.</i> (1483)          |
| Modification of Diatomite by Zirconium and Its Performance in Phosphate Removal from Water .....  | FAN Yi, WANG Zhe, ZHAO Lian-qin, <i>et al.</i> (1490)               |
| Reducing Effect of Three Disinfection Technologies for Sulfonamides Resistance Genes .....  | ZHENG Ji, ZHOU Zhen-chao, CHEN Fang, <i>et al.</i> (1497)           |
| Removal of Estrogenic Effect by Typical Domestic Wastewater Treatment Processes .....   | ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1506)    |
| Effect of SRT on Stability of Yeast-SBR in Treating Oil-containing Wastewater .....   | LÜ Wen-zhou, ZHANG Shu-lin, QIAO Yu-xiang, <i>et al.</i> (1513)     |
| Degradation of the Disperse Dye Neocron Black(NB) by Biological Treatment .....   | YANG Bo, DING Feng-you, XU Hui, <i>et al.</i> (1520)                |
| Function of Polyphosphate Kinase Gene in Biological Phosphate Removal During the Wastewater Treatment Process .....   | NAN Ya-ping, ZHOU Guo-biao, YUAN Lin-jiang (1529)                   |
| Short-cut Nitrification Recovery and Its Transformation into CANON Process in a Biofilm Reactor .....   | FU Kun-ming, ZHOU Hou-tian, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (1536)       |
| Nitrogen Removal Characteristics and Diversity of Microbial Community in ANAMMOX Reactor .....  | CAO Yan, WANG Tong-yu, QIN Yu-jie, <i>et al.</i> (1544)             |
| Effect of Environment Adjustment Layers on Nitrogen Transformation in Anaerobic Bioreactor Landfills .....  | HE Zheng-kun, SONG Bo-yu, ZHU Nan-wen, <i>et al.</i> (1551)         |
| Characteristics of Anaerobic Methane Removal Coupled to Fe(III) Reduction in Aged Refuse .....  | WANG Li-li, HE Ting, LONG Yan, <i>et al.</i> (1558)                 |
| Assessment of Heavy Metal Pollution and Tracing Sources by Pb & Sr Isotope in the Soil Profile of Woodland in Quanzhou .....  | SUN Jing-wei, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1566)        |
| Accumulation and Migration Characteristics in Soil Profiles and Bioavailability of Heavy Metals from Livestock Manure .....   | HE Meng-yuan, DONG Tong-xi, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (1576)        |
| Pollution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soils from Shandong .....   | GE Wei, CHENG Qi-qi, CHAI Chao, <i>et al.</i> (1587)                |
| Distribution Characteristics and Influencing Factors of Organophosphorus Pesticides in Typical Soil Environment of Jiangnan Plain .....   | WANG Jian-wei, ZHANG Cai-xiang, PAN Zhen-zhen, <i>et al.</i> (1597) |
| Characteristics and Influencing Factors of Biologically-based Phosphorus Fractions in the Farmland Soil .....   | CAI Guan, HU Ya-jun, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (1606)           |
| Effect of Straw Application on the Dynamics of Exogenous Nitrogen and Microbial Activity in Paddy Soil .....  | CHEN Shan, DING Xian-qing, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (1613)        |
| Effects of Biochar on Surface Albedo and Soil Respiration in Suburban Agricultural Soil .....   | ZHANG Yang-yang, HU Xue-yu, ZOU Juan, <i>et al.</i> (1622)          |
| N <sub>2</sub> O Consumption Ability of Submerged Paddy Soil and the Regulatory Mechanism .....   | WANG Ling, XING Xiao-yi, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (1633)        |
| Non-CO <sub>2</sub> Greenhouse Gas Release from Different Biological Wastewater Treatment Processes .....   | LI Hui-juan, PENG Dang-cong, LIU Wen-bo, <i>et al.</i> (1640)       |
| Effect of Application of Sewage Sludge Composts on Greenhouse Gas Emissions in Soil .....   | YANG Yu-han, YI Jian-ting, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1647)        |
| Effect of Nano Zeolites on pH, CEC in Soil and Cd Fractions in Plant and Soil at Different Cadmium Levels .....   | CHI Sun-lin, XU Wei-hong, XIONG Shi-juan, <i>et al.</i> (1654)      |
| Dynamic Differences of Uptake and Translocation of Exogenous Selenium by Different Crops and Its Mechanism .....  | PENG Qin, LI Zhe, LIANG Dong-li, <i>et al.</i> (1667)               |
| Alleviation Effects of Exogenous Melatonin on Ni Toxicity in Rice Seedlings .....   | LIU Shi-xiang, HUANG Yi-zong, LUO Ze-jiao, <i>et al.</i> (1675)     |
| Forms Distribution and Ecotoxicity of Three Forms of Sulfonamides in Root-Soil Interface of Maize .....   | JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Wan-feng, <i>et al.</i> (1683)       |
| Effect of Sediments on Bioaccumulation of Mercury in Fish Body in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir Area .....   | SUN Song, LI Chu-xian, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (1689)            |
| Bioaccumulation and Correlation of Heavy Metals in Human Hairs From Urban and Rural Areas of Chongqing .....  | HE Ming-jing, LI Qi, WANG Deng-xiang, <i>et al.</i> (1697)          |
| Microbial Community Structure and Diversity in Cellar Water by 16S rRNA High-throughput Sequencing .....  | YANG Hao, ZHANG Guo-zhen, YANG Xiao-ni, <i>et al.</i> (1704)        |
| Performance Improvement of Microbial Fuel Cell with Polyaniline Doped Graphene Anode .....  | HUANG Li-hua, LI Xiu-fen, REN Yue-ping, <i>et al.</i> (1717)        |
| Brief Introduction of Pollution Sites Remediation and Risk Assessment and Its Policy Making in United States .....  | RONG Yue (1726)   |