

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第12期

Vol.38 No.12

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(卷终)

京津冀区域 PM _{2.5} 污染相互输送特征	王燕丽, 薛文博, 雷宇, 王金南, 武卫玲 (4897)
顾及尺度效应的多源遥感数据“源”“汇”景观的大气霾效应	许凯, 余添添, 孙姣姣, 袁兆祥, 秦昆 (4905)
基于多源数据的 PM _{2.5} 浓度时空分布预测与制图	肖璐, 郎艺超, 夏浪, 楼昭涵, 孙楠, 黄李童, George Christakos (4913)
华东区域 PM _{2.5} 变化背景下浙江省人口经济暴露水平评估	郁珍艳, 高大伟, 李正泉, 杨续超, 王阔, 马浩, 徐宏辉 (4924)
南京北郊不同大气污染程度下气溶胶化学组分特征	张程, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 林梦凡 (4932)
菏泽市 PM _{2.5} 碳组分季节变化特征	刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 梁丹妮, 马威, 刘保双, 冯银厂, 张勤勤 (4943)
辽宁典型城市道路扬尘 PM ₁₀ 、中水溶性无机离子组分特征及来源解析	张伟, 姬亚芹, 张军, 张蕾, 王伟, 王士宝 (4951)
天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征	姚青, 刘子锐, 韩素芹, 蔡子颖, 刘敬乐, 黄小娟, 刘景云, 王跃思 (4958)
高原城市昆明公路隧道大气中 PM _{2.5} 理化特征分析	王成辉, 闫琨, 韩新宇, 施择, 毕丽玫, 向峰, 宁平, 史建武 (4968)
2015 年中国近地面臭氧浓度特征分析	段晓瞳, 曹念文, 王潇, 张玉欣, 梁静舒, 杨思鹏, 宋秀瑜 (4976)
不同 CDPF 贵金属负载量对柴油公交车 VOCs 组分排放影响	楼狄明, 张子骏, 刘继凯, 谭丕强, 胡志远 (4983)
ENSO 事件对上海降水中氢氧同位素变化的影响	董小芳, 杨华玮, 张杰, 朱志鹏, 杨言, 郑祥民, 周立旻 (4991)
我国南方两个典型森林生态系统的硫、氮和汞沉降量	程正霖, 罗遥, 张婷, 段雷 (5004)
新安江水库二氧化碳排放的时空变化特征	杨乐, 李贺鹏, 孙滨峰, 岳春雷 (5012)
三峡库区表层沉积物营养盐时空变化及评价	卓海华, 邱光胜, 翟婉盈, 刘云兵, 兰静 (5020)
三门峡水库水体中不同形态汞的分布特征	程柳, 麻冰涓, 周伟立, 王力, 耿音, 刘清伟, 毛宇翔 (5032)
太子河流域中游地区河流硝酸盐来源及迁移转化过程	李艳利, 孙伟, 杨梓睿 (5039)
典型入湖河流水体氮素变化特征及其对降雨的响应: 以太湖乌溪港为例	连慧妹, 刘宏斌, 李旭东, 宋挺, 刘申, 雷秋良, 任天志, 武淑霞, 李影 (5047)
缙云山常绿阔叶林湿沉降过程中不同空间层次水质变化特征	马明, 孙涛, 李定凯, 王定勇 (5056)
基于 MIKE11 模型提高污染河流水质改善效果的方法	熊鸿斌, 陈雪, 张斯思 (5063)
北京市地下水典型抗生素分布特征与潜在风险	陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (5074)
深圳茅洲河下游柱状沉积物中碳氮同位素特征	凌郡鸿, 张依章, 王民浩, 周北海, 陶明, 陈惠明, 闫振广 (5081)
供水管网铁释放的影响因素相对重要性分析	刘莹, 于影, 石宝友, 刘书明, 吴雪 (5090)
低温高铁锰氨氮地下水生物同池净化	李冬, 曹瑞华, 杨航, 王刘煜, 张杰, 曾辉平 (5097)
臭氧预氧化强化混凝对二级出水中 DON 作用机制探讨	刘冰, 郑煜铭, 王大祥, 李清飞, 赵承美, 余国忠, 古励 (5106)
碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星	葛勇建, 蔡显威, 林翰, 徐梦苑, 沈一挺, 周丹, 钱梦洁, 邓靖 (5116)
MIL-88A@MIP 催化活化过硫酸盐靶向降解邻苯二甲酸二丁酯	王九妹, 关泽宇, 万金泉, 王艳, 马邕文, 闫志成, 张桂华 (5124)
常温下加装脱硫装置的 MCBMBR 处理高硫酸盐有机废水试验	徐婷, 金艳青, 李勇 (5132)
载镁天然沸石复合材料对污水中氮磷的同步回收	成雪君, 王学江, 王浩, 张志昊, 赵建夫 (5139)
不同运行模式下改良型 CAST 工艺处理生活污水的除磷性能	马娟, 王谨, 俞小军, 周猛, 孙洪伟, 王磊 (5146)
ABR-MBR 工艺处理生活污水实现短程硝化	吕亮, 赵诗惠, 韦佳敏, 张敏, 尤雯, 吴鹏, 沈耀良 (5154)
海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水的基质抑制及其动力学特性	周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (5162)
游离氨 (FA) 对氨氧化过程氨逃逸影响试验	孙洪伟, 于雪, 尤永军, 彭永臻, 王淑莹 (5169)
西安市典型景观水体水质及反硝化细菌种群结构	康鹏亮, 黄廷林, 张海涵, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾宽宇 (5174)
厌氧氨氧化启动过程及微生物群落结构特征	汪瑶琪, 张敏, 姜滢, 徐乐中, 陈重军, 沈耀良 (5184)
SBAF 单级自养脱氮快速启动、稳定运行及微生物群落演化	岳秀, 刘竹寒, 于广平, 吉世明, 唐嘉丽 (5192)
活性污泥中硝化螺菌 (<i>Nitrospira</i>) 的富集及其动力学参数	姚倩, 彭党聪, 赵俏迪, 王博 (5201)
pH 值对零价铁自养反硝化过程的影响	张宁博, 李祥, 黄勇 (5208)
接种单一/混合污泥对厌氧氨氧化反应器快速启动的影响	张泽文, 李冬, 张杰, 郭跃洲, 李帅 (5215)
活性污泥法和生物膜法 SBR 工艺亚硝化启动和稳定运行性能对比	孙艺齐, 卞伟, 王盟, 赵青, 王文啸, 梁东博, 李军 (5222)
长期暴露下纳米 TiO ₂ 对厌氧颗粒污泥体系稳定性的影响	李慧婷, 崔福义 (5229)
长三角典型城郊不同土地利用土壤抗生素组成及分布特征	赵方凯, 陈利顶, 杨磊, 方力, 孙龙, 李守娟 (5237)
不同有机肥中磷在土壤剖面中累积迁移特征与有效性差异	张田, 许浩, 茹淑华, 苏德纯 (5247)
有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征	何明靖, 杨婷, 杨志豪, 魏世强 (5256)
上海某生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价	郭彦海, 孙许超, 张士兵, 余广杰, 唐正, 刘振涛, 薛昱, 高品 (5262)
大庆市不同环境介质中多环芳烃污染特征对比及来源解析	宋宁宁, 冯嘉申, 于洋, 李迎霞 (5272)
工业区户外儿童游乐场地表灰尘重金属污染的磁学响应	杨孟, 李慧明, 李凤英, 王金花, 刁一伟, 钱新, 杨兆平, 王成 (5282)
上海市郊工业区附近蔬菜中重金属分布及其健康风险	周雅, 毕春娟, 周泉潇, 张焕焕, 陈振楼, 包新一 (5292)
基施硅肥对土壤微生物有效性及水稻镉累积效应的影响	高子翔, 周航, 杨文弢, 辜娇峰, 陈立伟, 杜文琪, 徐珺, 廖柏寒 (5299)
水稻对气态单质汞的吸收与挥发	尚帅, 田珮, 蒋煜, 武婧轩, 姜珊, 邓泓 (5308)
麦田 O ₃ 浓度的长期变化及其对冬小麦干物质和产量损失的估算	赵辉, 郑有飞, 李硕, 徐静馨, 曹嘉晨, 魏莉, 关清 (5315)
缓控释肥侧深施对稻田氨挥发排放的控制效果	侯朋福, 薛利祥, 俞映惊, 薛利红, 范立慧, 杨林章 (5326)
生物炭和有机肥对华北农田盐碱土 N ₂ O 排放的影响	石玉龙, 刘杏认, 高佩玲, 张晴雯, 张爱平, 杨正礼 (5333)
成都平原不同类型沟渠 CO ₂ 、CH ₄ 和 N ₂ O 排放通量特征及其影响因素	冯香荣, 邓欧平, 邓良基, 吴铭, 姚昆, 杨泽鹏 (5344)
河流 CO ₂ 与 CH ₄ 排放研究进展	王晓峰, 袁兴中, 陈槐, 何奕忻, 罗珍, 刘恋, 何宗茂 (5352)
《环境科学》第 38 卷 (2017 年) 总目录	(5367)
《环境科学》征稿简则 (4950) 《环境科学》征订启事 (5031) 信息 (4923, 5105, 5161)	

碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星

葛勇建, 蔡显威, 林翰, 徐梦苑, 沈一挺, 周丹, 钱梦洁, 邓靖*

(浙江工业大学建筑工程学院, 杭州 310014)

摘要: 采用碱活化过一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)对环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)的去除进行了系统地研究. 结果表明, 碱活化 PMS 体系能够高效地去除 CIP. 通过自由基捕获实验确定了单线态氧($^1\text{O}_2$)和超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)是反应体系中的主要活性物种. NaOH 浓度、PMS 浓度、反应温度和共存阴离子等对 CIP 在碱活化 PMS 体系中的去除均有一定影响. 随着 NaOH 和 PMS 浓度的增加, CIP 的降解均呈现出先增加后降低的趋势. 提高反应温度能够加大 CIP 的反应速率, 经过阿伦尼乌斯方程拟合得到的反应活化能为 $5.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 不同的阴离子对 CIP 的去除呈现不同的影响: Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对 CIP 的降解没有呈现明显的作用, $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 能够有效地抑制环丙沙星的去除, 而 CO_3^{2-} 极大地促进了反应进程. 通过 UPLC-MS/MS 可检测到 10 种降解产物, CIP 分子结构中的哌嗪环易于受到活性物种的攻击.

关键词: 碱; 过一硫酸盐; 环丙沙星; 降解; 氧化产物

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)12-5116-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201704232

Base Activation of Peroxymonosulfate for the Degradation of Ciprofloxacin in Water

GE Yong-jian, CAI Xian-wei, LIN Han, XU Meng-yuan, SHEN Yi-ting, ZHOU Dan, QIAN Meng-jie, DENG Jing*

(College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The degradation of ciprofloxacin (CIP) in a base activated peroxymonosulfate (PMS) system was investigated. Results showed that a base activated PMS system can efficiently remove CIP. Singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) and superoxide anion radical ($\text{O}_2^{\cdot-}$) were confirmed to be the major reactive oxygen species through radical quenching experiments. The NaOH concentration, PMS concentration, reactive temperature, and coexisting anions also affected CIP removal. Both NaOH and PMS concentration presented a dual effect, which was highly concentration dependent. An improvement in reactive temperature accelerated CIP degradation, and the calculated activation energy (E_a) was determined to be $5.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ through the fitting of the Arrhenius equation. Different anions had different effects on CIP degradation. No obvious change in CIP concentration was observed when Cl^- , SO_4^{2-} , and NO_3^- were introduced. $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ inhibited the degradation, but CO_3^{2-} significantly promoted it. Ten oxidation products were identified through UPLC-MS/MS analysis, and the piperazine ring in the molecular structure of CIP was preferentially attacked by reactive oxygen species in the base activated PMS system.

Key words: base; peroxymonosulfate; ciprofloxacin; degradation; oxidation products

近年来, 氟喹诺酮类抗生素的滥用导致了其在不同环境介质中(土壤、地下水、地表水等)被频繁检出, 一般浓度范围在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1} \sim \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间^[1]. 有研究表明, 环境中残留的氟喹诺酮类药物能够有效地干扰 DNA 的复制, 从而对生态系统产生潜在威胁^[2]. 此外, 残留的氟喹诺酮类抗生素亦能提高微生物的抗药性, 极大地威胁人类健康. 遗憾的是, 传统的污水处理工艺并不能行之有效地将氟喹诺酮类污染物去除^[3]. 因此, 探索一种能够高效去除此类污染物的新技术显得尤为必要.

活化过一硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)能够生成一些具有强氧化性的活性氧物质, 如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)等, 从而被视为一种去除难降解有机污染物

的理想手段. 目前, PMS 的主要活化方式有: 超声活化^[4]、紫外活化^[5]、热活化^[6]和过渡金属活化^[7,8]等. 超声、紫外和热活化都会产生较大的能耗, 而过渡金属活化会造成比较严重的二次污染. 这些活化方式的缺陷制约了它们在实际工程中的运用. Qi 等^[9]发现碱活化 PMS 生成的超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)能够有效地去除水中有机污染物, 如酸性橙 7(AO7)、苯酚、对氯苯酚、双酚 A 和磺胺甲噁唑等. 相较于超声、紫外、热和过渡

收稿日期: 2017-04-24; 修订日期: 2017-06-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51508509); 中国博士后科学基金项目(2015M581936); 天津市水质科学与技术重点实验室开放课题项目(TJKLAST-ZD-2017-01); 浙江省自然科学基金项目(LY18E080036)

作者简介: 葛勇建(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: geyongjianecit@163.com

* 通信作者, E-mail: zjut_djing@163.com

金属等活化方式, 碱活化具有更少的能耗和更低的二次污染等优点, 并且能够更好地适用于碱性废水中有机污染物的去除, 因此, 碱活化 PMS 是一种去除水中有机污染物的理想工艺。

本文选用环丙沙星 (ciprofloxacin, CIP) 作为目标污染物, 系统研究了碱活化 PMS 体系对 CIP 的去除效能。CIP 是一种典型的氟喹诺酮类药物且经常在水体中被检出^[10], 因此选用 CIP 作为目标污染物具有一定的代表意义。通过自由基捕获实验确定了碱活化 PMS 体系中主要的活性物种。此外, 还考察了 NaOH 浓度、PMS 浓度、反应温度以及共存阴离子对反应体系降解效能的影响。最后, 使用 HPLC-MS/MS 确定了 CIP 在碱活化 PMS 体系中的降解产物, 并且提出了合理的降解路径。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

CIP、PMS、对苯醌和乙腈 (色谱级) 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 其他试剂包括氢氧化钠、硫代硫酸钠、磷酸、乙醇、叔丁醇、糠醇、抗坏血酸、氯化钠、硫酸钠、硝酸钠、碳酸钠和磷酸二氢钠均购自上海国药集团化学试剂有限公司。实验中配置溶液所用的超纯水由上海优普超纯水机制备。

1.2 分析方法

CIP 浓度采用 LC-20A 高效液相色谱仪 (Shimadzu, 日本) 测定; 使用 Inertsil ODS-3 色谱柱 (4.6 × 250 mm, 5 μm); 流动相为 20% 的乙腈和 80% 的磷酸溶液 (pH = 2.5); 检测波长为 278 nm; 流速设定为 1 mL·min⁻¹; 柱温为 35℃; 进样体积 10 μL。TOC 采用 TOC-L 型 TOC 分析仪 (Shimadzu, 日本) 进行测定。

使用 Waters XEVO TQ-S 三重四级杆液质联用仪 (UPLC-MS/MS, Waters, 美国) 测定 CIP 的氧化产物。液相分析条件: 使用 ACQUITY UPLC® BEH C18 色谱柱 (1.7 μm, 50 × 2.1 mm); 流动相为乙腈和甲酸溶液 (0.1%), 采用梯度洗脱模式 (表 1); 流速和柱温分别设定为 0.2 mL·min⁻¹ 和 35℃。质谱分析条件: 在正离子模式下, 使用全扫 (full scan) 模式 (m/z 50 ~ 500) 对降解产物进行定性监测分析。

1.3 实验方法

所有降解实验均在一系列的棕色瓶内进行, 100 mL CIP 溶液 (0.015 mmol·L⁻¹) 率先加入棕色瓶中。随后将棕色瓶置于恒温水浴振荡装置中, 除

了考察反应温度对体系的影响, 水浴温度一律设定为 25℃。一旦一定体积的 NaOH 和 PMS 溶液同时加入棕色瓶, 立即开始计时。在一定间隔的时间内, 取出 1 mL 试样并立即用 0.1 mL 硫代硫酸钠溶液 (100 mmol·L⁻¹) 淬灭反应, 随后由 HPLC 检测其残余浓度。

表 1 CIP 降解产物分析液相洗脱方法

Table 1 Gradient methods used for the analysis of CIP oxidation products

时间/min	甲酸溶液/%	乙腈/%
0	99	1
5	99	1
10	95	5
15	95	5
18	90	10
30	85	15
35	85	15
45	99	1
50	99	1

2 结果与讨论

2.1 CIP 在不同体系内的降解

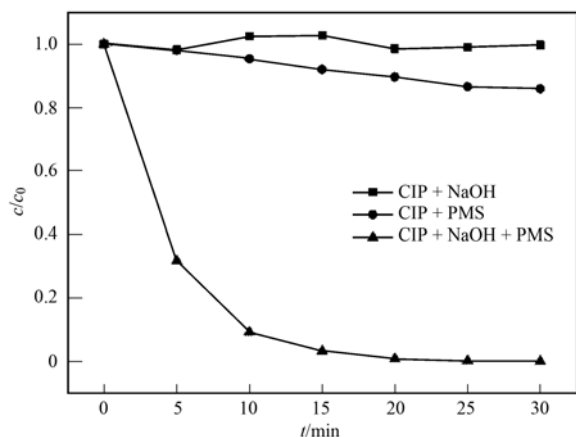
图 1 为 CIP 在不同体系的去除情况。如图所示, 单独投加 NaOH 时, CIP 并不能够被分解, 表明 CIP 在碱性条件下较为稳定。虽然 PMS 拥有较高的氧化还原电位 (1.82 V)^[11], 但是单独投加 PMS 时只能氧化少量的 CIP。而当 NaOH 和 PMS 同时加入反应体系时, CIP 的去除率急剧升高, 在 30 min 内能够被完全去除, 表明碱性条件能够有效活化 PMS 产生活性氧类物质, 从而极大地促进反应进程。此外, 通过对降解数据的梳理可以发现, CIP 在 NaOH/PMS 体系中的降解过程可以很好地用拟一级动力学进行描述:

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k_{\text{app}}t \quad (1)$$

式中, c_0 和 c 分别为 CIP 的初始浓度和在 t 时刻的浓度 (mmol·L⁻¹); k_{app} 为拟一级动力学常数 (min⁻¹); t 为反应时间 (min)。经计算, CIP 在 NaOH/PMS 体系中的 k_{app} 值为 0.238 min⁻¹, 较大的 k_{app} 值说明了碱活化 PMS 体系能够高效去除 CIP。

2.2 主导活性物种的鉴定

选择叔丁醇 (TBA)、乙醇 (EtOH)、糠醇 (FFA)、抗坏血酸 (VC) 和对苯醌 (p -BQ) 作为捕获剂以确定反应体系中的主要活性氧物种。TBA 能够快速与·OH 反应, 而 EtOH 能够同时快速地与 SO₄⁻· 和·OH 发生反应^[12]。因此, 在 PMS 的活化过程中,



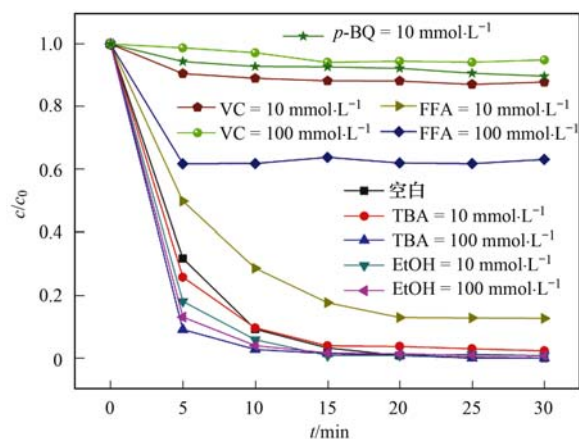
实验条件: $[CIP] = 0.015 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[NaOH] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[PMS] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

图1 CIP在不同体系中的去除

Fig. 1 Removal of CIP in different systems

TBA 和 EtOH 常被用作 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂以鉴定体系中的活性氧物种. 在 PMS 活化进程中, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 被认为是常见的活性物种. 如图 2 所示, 在 NaOH/PMS 体系中加入 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EtOH 和 TBA 几乎不会对 CIP 的降解产生抑制作用, 即使 EtOH 和 TBA 的投加量提高到 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, CIP 的降解依然没有明显影响, 表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 并非是碱活化 PMS 体系中的主要活性物种. 然而, 随着 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ FFA (常被用作 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 捕获剂^[13]) 和 VC (经常作为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 捕获剂^[14]) 的加入, CIP 的降解受到了极大的抑制, 去除率在 FFA 和 VC 的介入下由原来的 100% 分别下降至 87.33% 和 10.55%. 进一步增加 FFA 和 VC 的浓度至 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, CIP 的降解被进一步抑制. 当 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ FFA 加入时, 只有 30.85% 的 CIP 被去除; 加入同样浓度的 VC 时, CIP 的去除率仅为 5.09%. 为了进一步鉴定反应体系中的活性物种, $p\text{-BQ}$ (常作为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 捕获剂^[15]) 亦被引入反应体系中. 当 $p\text{-BQ}$ 投加量为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CIP 的降解率仅为 10.30%, CIP 去除受到了显著抑制. 以上数据表明, 在 NaOH/PMS 体系中 O_2 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是主要的活性氧物种, 而并非是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$.

由主导活性物种的鉴定结果可知, O_2 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的内在生成机制可能经过以下反应进程: ①碱性条件促进了 PMS 水解生成 SO_4^{2-} 和 H_2O_2 ^[9]; ② H_2O_2 在自分解作用下生成 $\cdot\text{OH}$, 且进一步与生成的 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 $\text{HO}_2\cdot$ ^[16]; ③生成的 $\text{HO}_2\cdot$ 快速分解成 $\text{O}_2^{\cdot-}$; ④ $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 H_2O_2 反应生成 O_2 和 $\cdot\text{OH}$ ^[17]. 此外, H_2O_2 的歧化作用也能导致 O_2 的产生^[17]. 具体反应方程

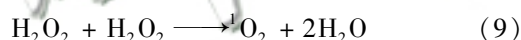
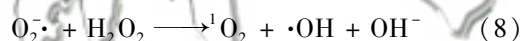
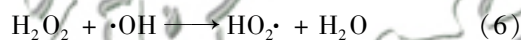
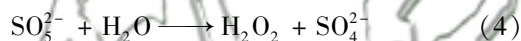
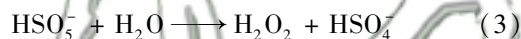
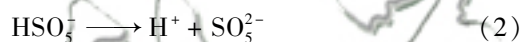


实验条件: $[CIP] = 0.015 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[NaOH] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[PMS] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; [淬灭剂] = 10
 或 $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

图2 不同淬灭剂对 CIP 降解的影响

Fig. 2 Effect of different quenchers on CIP removal

式如下:



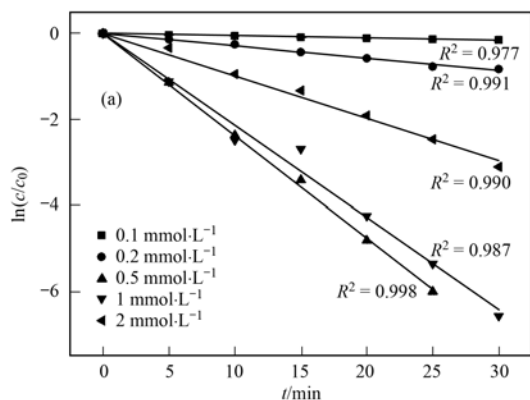
2.3 影响因素分析

2.3.1 NaOH 浓度的影响

图 3 呈现了 NaOH 浓度对 CIP 降解的影响. 如图 3(a) 所示, 随着 NaOH 浓度的增加, CIP 的降解速率呈现出先增加后降低的趋势. 在 0.1、0.2、0.5、1 和 2 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 浓度下, k_{app} 值分别为 0.005 5、0.028 9、0.238 0、0.214 1 和 0.098 7 min^{-1} . 从图 3(b) 可以看到, 当 NaOH 浓度为 0.1 和 0.2 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应溶液为酸性, 碱性条件的破坏使得 PMS 不能被有效活化产生活性氧, 从而导致 CIP 降解的显著降低. 随着 NaOH 浓度的增加, 溶液 pH 值不断上升, 但是当 NaOH 的浓度超过 0.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CIP 的降解依旧受到抑制. 这是因为 CIP 的 $\text{p}K_{\text{a1}}$ 和 $\text{p}K_{\text{a2}}$ 值分别为 6.16 和 8.23, 表明当溶液 pH 值超过 8.23 时, CIP 分子会逐渐失去质子而使自身带上负电^[18]. 由于静电斥力的作用, 带负电的 CIP⁻ 结构将会排斥 PMS 阴离子及 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 从而导致 CIP 和 PMS 阴离子及 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 三者之间碰撞概率下

降. 在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 投加量下, 反应溶液的 pH 分别为 9.08 和 9.55, 此时碰撞概率的下降是导致 CIP 降解受到抑制的主要原因. 此外, PMS 阴离子在不同 pH 下的存在形式也是 CIP 降解

受到抑制的原因. 有研究表明, 当溶液 $\text{pH} > 9.4$ 时, PMS 在溶液中主要以 SO_5^{2-} 的形式存在^[19]. 相比于 HSO_5^- 的存在形式, SO_5^{2-} 与 CIP⁺ 结构之间存在着更大的静电斥力, 不利于反应的进行.



实验条件: $[\text{CIP}] = 0.015 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NaOH}] = 0.5 \sim 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{PMS}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

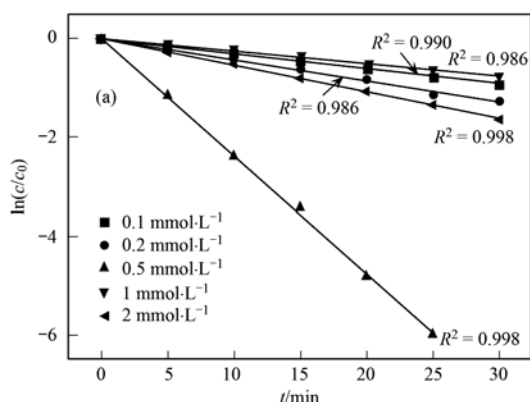
图 3 NaOH 浓度对 CIP 降解的影响

Fig. 3 Effect of NaOH concentration on CIP removal

2.3.2 PMS 浓度的影响

图 4 给出了 PMS 浓度对 CIP 降解的影响. 与 NaOH 浓度对 CIP 降解影响呈现的趋势类似, 当 PMS 浓度从 0.1 增加到 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, k_{app} 值由 0.0303 增加到 0.2381 min^{-1} ; 然而, 进一步增加 PMS 浓度至 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, k_{app} 值迅速下降至 0.0539 min^{-1} . CIP 反应速率的加快主要源于以下两个原因. 一方面, PMS 作为活性氧的母体物质, 增加 PMS 浓度能够产生更多的 O_2 和 $\text{O}_2^{\cdot -}$, 促进 CIP 的降解; 另一方面, PMS 的加入导致溶液 pH 的改变同样也会影响反应进程. 由图 4(b) 可知, 当 PMS 浓

度为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 初始 pH 分别为 9.55 和 9.30, 大于 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的初始 pH 值 (7.65). 由于静电斥力的存在, 过高的 pH 值会降低反应碰撞概率而不利于 CIP 的降解 (在 2.3.1 节部分已论述), 因此, k_{app} 值随着 pH 值的降低 ($0.1 \sim 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 而上升. 但是进一步提高 PMS 浓度 ($0.5 \sim 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 会破坏溶液的碱性环境, 在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PMS 投加下, 溶液的 pH 分别为 4.27 和 3.24. 酸性条件并不能有效活化 PMS 生成活性氧, 因此, 进一步增加 PMS 浓度也会抑制 CIP 的降解.



实验条件: $[\text{CIP}] = 0.015 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{PMS}]$ 为 $0.5 \sim 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

图 4 PMS 浓度对 CIP 降解的影响

Fig. 4 Effect of PMS concentration on CIP removal

2.3.3 反应温度的影响

图 5 显示了反应温度对 CIP 降解的影响. 从中可知, 温度的提高有利于 CIP 的去除, 随着温度从

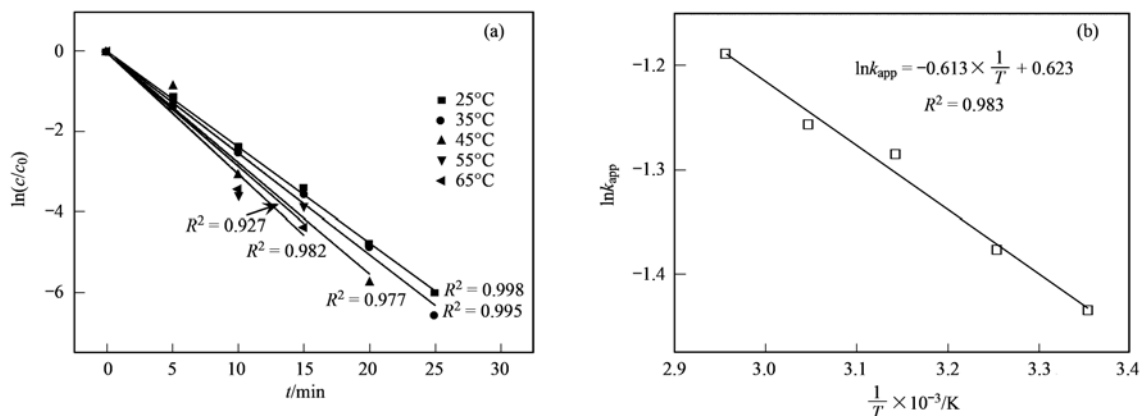
25°C 上升至 65°C , k_{app} 值由 0.2381 min^{-1} 增加至 0.3046 min^{-1} . 相似的趋势也能在热活化过硫酸盐降解卡马西平^[20] 和碳纳米管活化 PMS 降解金橙 G

中发现^[21]. 反应体系内反应温度的提高能够加快分子的热运动, 增加分子间的碰撞概率, 从而加快 CIP 的降解^[20]. 此外, 较高的温度也有利于反应分子攻克活化能的障碍^[22], 加快反应进程. 由图 5 (b) 可知, $\ln k_{app}$ 与 $1/T$ 有着良好的线性关系且符合阿伦尼乌斯方程. 阿伦尼乌斯方程可表示为:

$$\ln k_{app} = \ln A - E_a/RT \quad (2)$$

式中, k_{app} 为反应速率常数 (min^{-1}), A 为指前因子 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), E_a 为活化能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 为摩尔气

体常量 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$], T 为热力学温度 (K). 通过计算得到的反应活化能为 $5.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 远低于有机污染物在过渡金属活化 PMS 体系中的反应活化能值, 如金橙 G 在 Co/AC-PMS 体系中的降解 ($46.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[23] 和双酚 A 在 CoMnAl-MMO/PMS 体系中的降解 ($96.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[24]. 相较于过渡金属活化 PMS 体系, 碱活化 PMS 在较低的能量下即可实现, 即碱活化 PMS 的能量需求低于过渡金属活化 PMS.



实验条件: $[\text{CIP}] = 0.015 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{PMS}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; T 为 25 ~ 65°C

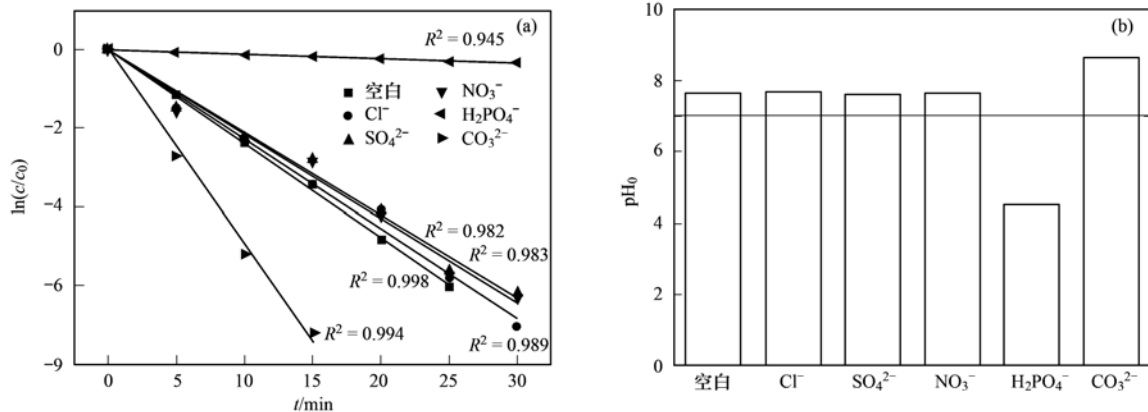
图 5 温度对 CIP 降解的影响

Fig. 5 Effect of temperature on CIP removal

2.3.4 共存阴离子的影响

图 6 展示了共存阴离子对 CIP 降解的影响. 如图所示, Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对反应体系并无明显影响, 且初始 pH 值基本一致. 相较于没有阴离子加入, k_{app} 值在 H_2PO_4^- 加入下由原来的 0.2380 min^{-1} 急剧下降至 0.0113 min^{-1} . 由图 6 (b) 可知, H_2PO_4^- 的加入使得反应溶液碱性环境受到破坏, 这是导致 CIP 降解受到抑制的主要原因. 在体系中引入 CO_3^{2-}

极大地促进了反应的进行, 当 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CO}_3^{2-}$ 加入反应体系中, k_{app} 值急剧增加到 0.3046 min^{-1} , 远大于没有阴离子介入时的 k_{app} 值 (0.2380 min^{-1}). CO_3^{2-} 可以从两个方面影响碱活化 PMS 体系对 CIP 的去除. 一方面, CO_3^{2-} 的加入能够影响反应溶液的 pH 值, $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CO}_3^{2-}$ 加入时溶液的初始 pH 为 8.67, 略高于没有 CO_3^{2-} 加入时的初始 pH 值 (7.65), pH 的提高能够促进 PMS 的活化, 产生更



实验条件: $[\text{CIP}] = 0.015 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NaOH}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{PMS}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{阴离子}] = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

图 6 共存阴离子对 CIP 降解的影响

Fig. 6 Effect of coexisting anions on CIP removal

多的 $O_2^{\cdot-}$ 和 1O_2 , 提高降解速率. 另一方面, $CO_3^{\cdot-}$ 能够与 $O_2^{\cdot-}$ 生成更高活性和更好选择性的 $CO_3^{\cdot-}$.[9]. 在 $CO_3^{\cdot-}$ 介入下, $O_2^{\cdot-}$ 向 $CO_3^{\cdot-}$ 的转变加快了 CIP 的氧化进程.

2.4 降解产物及路径

在 CIP 的氧化进程中, 通过 UPLC-MS/MS 检测到 10 种降解产物(表 2), 基于这些降解产物, 提出了合理的降解路径. 如图 7 所示, CIP 的转化主要发生在哌嗪环上. 前线轨道理论认为, 在亲电子反应中, 拥有高 $2FED_{HOMO}^2$ 值的点位易失去电子而被氧化[25]. 结合 An 等[26]对 CIP 分子前线电子密度的计算, 哌嗪环的氧化是 CIP 重要的转化路径. 这一结论也符合官能团的可氧化次序(哌嗪环 > 苯环 > 吡啶酮环)[27]. 1O_2 和 $O_2^{\cdot-}$ 对哌嗪环的攻击导致 P1 先生成; 此后在 1O_2 和 $O_2^{\cdot-}$ 持续攻击下, P1 分子中一个甲醛的损失致使 P2 的产生; P2 再失去一个甲醛后导致 P3 的生成; P3 在 1O_2 和 $O_2^{\cdot-}$ 的进一步攻击下可氧化成 P4, 同时 P3 中 C—F 键的断裂导致 P5 形成; P4 和 P5 分别经过 C—F 键的断裂和进一步的氧化都能转化成 P6; P6 在活性物质的持续攻击下进而被完全矿化成 CO_2 和 H_2O 等小分子物质. 在

热活化过硫酸盐降解 CIP 进程中, Chong 等[17]也报道了相似的降解路径, 并认为这是 CIP 氧化过程中最重要的转化路径. 事实上, 在大多数 CIP 氧化进程中, 哌嗪环的开环都是一条重要转化路径[28,29]. 此外, CIP 上哌嗪环经过取代反应会生成 P7, P7 上的醇羟基进一步氧化成羰基而生成 P8; P7 也可以被进一步取代而生成 P9; P9 上醇羟基的氧化导致 P10 的生成; 此外, P8 经过取代反应也能生成 P10; 与 P6 相似, P10 可被进一步氧化而转化为一些小分子物质. Guo 等[30]也报道了类似的 CIP 降解路径.

图 8 显示了 CIP 在不同体系下的矿化情况. 从中可知, 在单独投加 NaOH 的条件下, CIP 几乎没有矿化. 虽然 PMS 能够导致一定的 CIP 降解, 但在 30 min 内的矿化度仅为 3.42%. 然而, CIP 在碱活化 PMS 体系中的矿化度得到显著提高, 10、20 和 30 min 内的矿化度分别达到 9.76%、18.51% 和 21.89%. 相较于单独投加 PMS 和 NaOH, 碱活化 PMS 体系中矿化度显著提高. 此外, 基于 TOC 在碱活化 PMS 体系中的持续降低, 可以推测哌嗪环的开环是 CIP 的主要降解路径, 这也符合大多数研

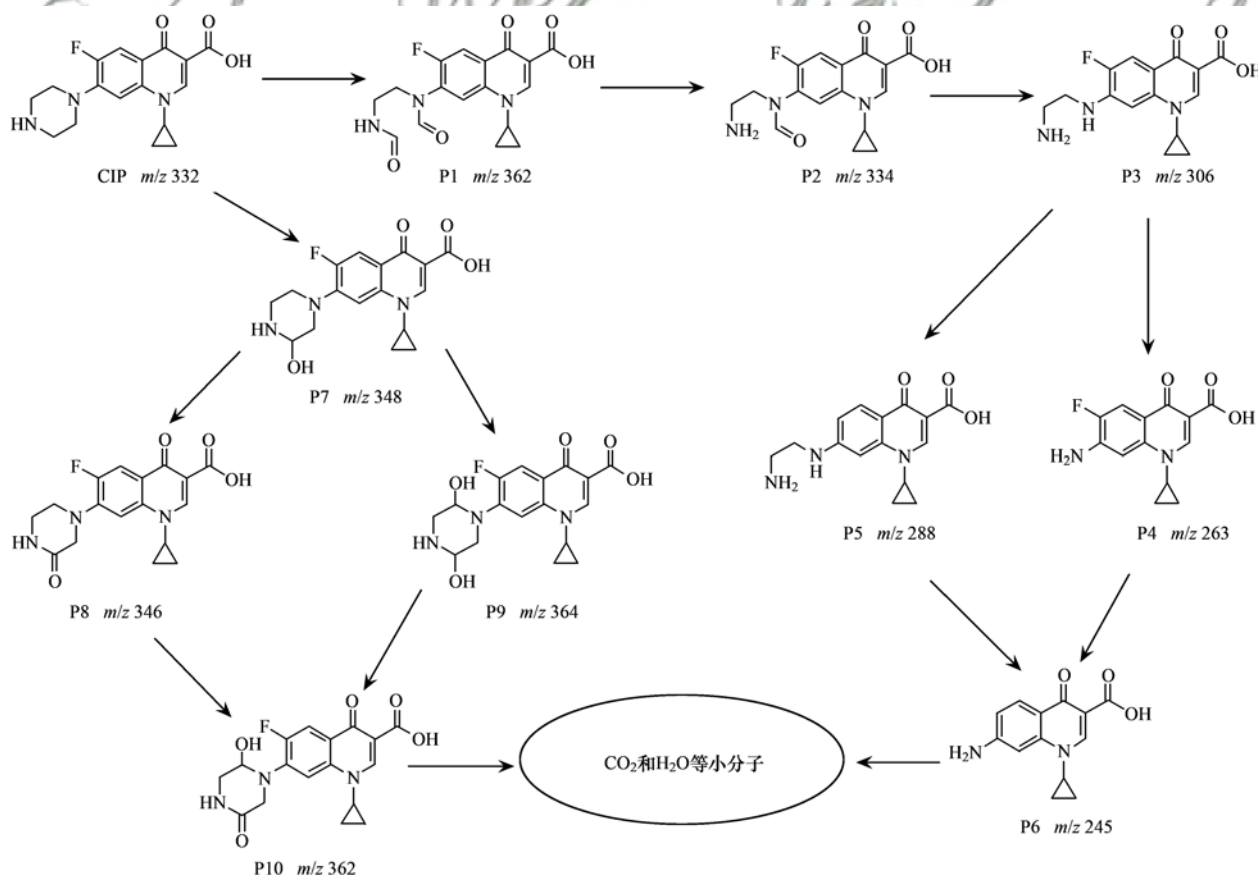


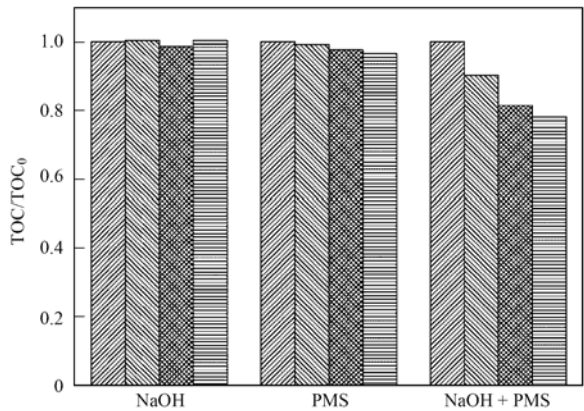
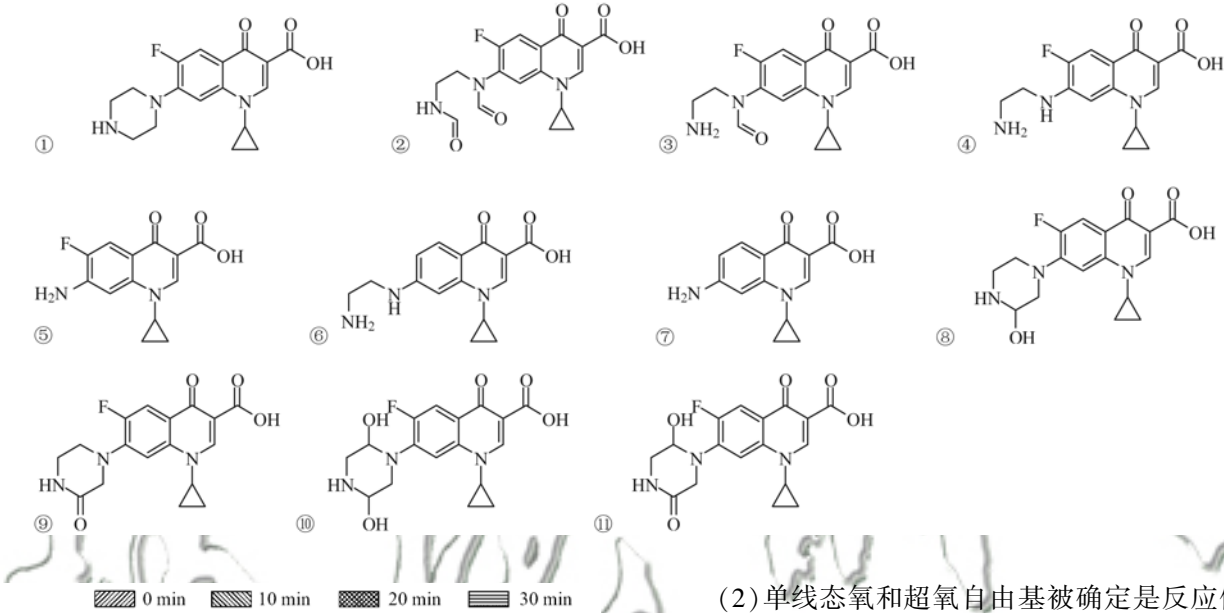
图 7 碱活化 PMS 系统中 CIP 的转化路径

Fig. 7 Proposed CIP transformation pathways in base/PMS system

表 2 HPLC-MS/MS 检出的 CIP 降解产物

Table 2 Degradation products of CIP detected by UPLC-MS/MS

项目	出峰时间/min	m/z	化学式	结构式
CIP	22. 07	332	C ₁₇ H ₁₈ N ₃ O ₃ F	①
P1	31. 49	362	C ₁₇ H ₁₆ N ₃ O ₅ F	②
P2	30. 42	334	C ₁₆ H ₁₆ N ₃ O ₄ F	③
P3	20. 22	306	C ₁₅ H ₁₆ N ₃ O ₃ F	④
P4	29. 81	263	C ₁₃ H ₁₁ N ₂ O ₃ F	⑤
P5	22. 17	288	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O ₃	⑥
P6	22. 43	245	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃	⑦
P7	30. 09	348	C ₁₇ H ₁₈ N ₃ O ₄ F	⑧
P8	26. 67	346	C ₁₇ H ₁₆ N ₃ O ₄ F	⑨
P9	26. 79	364	C ₁₇ H ₁₈ N ₃ O ₅ F	⑩
P10	25. 91	362	C ₁₇ H ₁₆ N ₃ O ₅ F	⑪



实验条件: [CIP] = 0. 015 mmol·L⁻¹; [NaOH] = 0. 5 mmol·L⁻¹; [PMS] = 0. 5 mmol·L⁻¹; T = 25℃

图 8 不同体系下 TOC 的去除

Fig. 8 Removal of TOC in different systems

究报道^[17,27].

3 结论

(1)碱活化 PMS 体系能够有效地去除水中氟喹诺酮类抗生素.

(2)单线态氧和超氧自由基被确定是反应体系中的主导活性氧物种.

(3)随着 NaOH 和 PMS 浓度的增加, CIP 的降解均呈现出先增加后降低的趋势; 反应温度的提高有利于 CIP 的降解; 体系中不同的阴离子对 CIP 去除呈现不同的影响.

(4)通过 UPLC-MS/MS 检测到 10 种反应产物, CIP 的转化主要发生在哌嗪环上.

参考文献:

[1] Li Q Z, Gao J X, Zhang Q L, *et al.* Distribution and risk assessment of antibiotics in a typical river in north China plain [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2017, **98**(4): 478-483.

[2] Chen M J, Chu W. Photocatalytic degradation and decomposition mechanism of fluoroquinolones norfloxacin over bismuth tungstate: experiment and mathematic model [J]. Applied catalysis B: Environmental, 2015, **168-169**: 175-182.

[3] Zhou L J, Ying G G, Liu S, *et al.* Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in south China[J]. Science of the Total Environment, 2013, **452-453**: 365-376.

[4] Cai C, Zhang H, Zhong X, *et al.* Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a bimetallic Fe-

- Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **283**: 70-79.
- [5] Deng J, Shao Y S, Gao N Y, *et al.* Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **222**: 150-158.
- [6] Antoniou M G, de la Cruz A A, Dionysiou D D. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e^- transfer mechanisms[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **96**(3-4): 290-298.
- [7] 冯善方, 邓思萍, 杜嘉雯, 等. 三维有序介孔 Co_3O_4 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 Co_3O_4 for the degradation of Rhodamine B[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(11): 4247-4254.
- [8] Deng J, Shao Y S, Gao N Y, *et al.* CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **262**: 836-844.
- [9] Qi C D, Liu X T, Ma J, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2016, **151**: 280-288.
- [10] Li N, Zhang J, Tian Y, *et al.* Precisely controlled fabrication of magnetic 3D $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ ZnO core-shell photocatalyst with enhanced activity: ciprofloxacin degradation and mechanism insight[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **308**: 377-385.
- [11] Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **310**: 41-62.
- [12] Zhang T, Zhu H B, Croué J P. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe_2O_4 spinel in water: efficiency, stability, and mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(6): 2784-2791.
- [13] Jiang M D, Lu J H, Ji Y F, *et al.* Bicarbonate-activated persulfate oxidation of acetaminophen[J]. *Water Research*, 2017, **116**: 324-331.
- [14] Xu Y G, Zhou T, Huang S Q, *et al.* Preparation of magnetic $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composites with high photocatalytic and antibacterial ability[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(52): 41475-41483.
- [15] Wang Y B, Zhao X, Cao D, *et al.* Peroxymonosulfate enhanced visible light photocatalytic degradation bisphenol A by single-atom dispersed Ag mesoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **211**: 79-88.
- [16] Xu L J, Wang J L. Magnetic nanoscaled $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-Chlorophenol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(18): 10145-10153.
- [17] Chong S, Zhang G M, Zhang N, *et al.* Diclofenac degradation in water by FeCeO_x catalyzed H_2O_2 : influencing factors, mechanism and pathways[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **334**: 150-159.
- [18] Jiang C L, Ji Y F, Shi Y Y, *et al.* Sulfate radical-based oxidation of fluoroquinolone antibiotics: Kinetics, mechanisms and effects of natural water matrices[J]. *Water Research*, 2016, **106**: 507-517.
- [19] Deng J, Feng S F, Zhang K J, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using ordered mesoporous Co_3O_4 for the degradation of chloramphenicol at neutral pH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **308**: 505-515.
- [20] Deng J, Shao Y S, Gao N Y, *et al.* Thermally activated persulfate (TAP) oxidation of antiepileptic drug carbamazepine in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **228**: 765-771.
- [21] 张黎明, 陈家斌, 李文卫, 等. 碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙 G 过程及动力学[J]. *环境科学*, 2016, **37**(7): 2601-2609.
- Zhang L M, Chen J B, Li W W, *et al.* Kinetics for degradation of Orange G with peroxymonosulfate activated by carbon nanotubes[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(7): 2601-2609.
- [22] Zhao Y, Zhao Y S, Zhou R, *et al.* Insights into the degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution by $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowire activated persulfate: catalytic performance and kinetic modeling[J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(42): 35441-35448.
- [23] 王忠明, 陈家斌, 张黎明, 等. 活性炭负载 Co_3O_4 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 Co_3O_4 catalysts to activate peroxymonosulfate for Orange G degradation[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(7): 2591-2600.
- [24] Li W, Wu P X, Zhu Y J, *et al.* Catalytic degradation of bisphenol A by CoMnAl mixed metal oxides catalyzed peroxymonosulfate: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **279**: 93-102.
- [25] Ji Y F, Kong D Y, Lu J H, *et al.* Cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation of tetrabromobisphenol A: Kinetics, reaction pathways, and formation of brominated by-products[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **313**: 229-237.
- [26] An T C, Yang H, Li G Y, *et al.* Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **94**(3-4): 288-294.
- [27] Ji Y F, Ferronato C, Salvador A, *et al.* Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **472**: 800-808.
- [28] Liu C, Nanaboina V, Korshin G V, *et al.* Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin, norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater[J]. *Water Research*, 2012, **46**(16): 5235-5246.
- [29] Zhou Z W, Jiang J Q. Reaction kinetics and oxidation products formation in the degradation of ciprofloxacin and ibuprofen by ferrate (VI)[J]. *Chemosphere*, 2015, **119**(S1): S95-S100.
- [30] Guo H G, Gao N Y, Yang Y, *et al.* Kinetics and transformation pathways on oxidation of fluoroquinolones with thermally activated persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **292**: 82-91.

CONTENTS

Regional Transport Matrix Study of PM _{2.5} in Jingjinji Region, 2015	WANG Yan-li, XUE Wen-bo, LEI Yu, <i>et al.</i> (4897)
Effect of Atmospheric Haze Based on Multi-source Remote Sensing Data Considering the Size Effect of Landscape Sources and Sinks	XU Kai, YU Tian-tian, SUN Jiao-jiao, <i>et al.</i> (4905)
Space-Time Estimations and Mapping of PM _{2.5} Fine Particulates Based on Multi-source Data	XIAO Lu, LANG Yi-chao, XIA Lang, <i>et al.</i> (4913)
Exposure Level of Population and Economy in Zhejiang Province Considering the Background of PM _{2.5} in East China	YU Zhen-yan, GAO Da-wei, LI Zheng-quan, <i>et al.</i> (4924)
Aerosol Chemical Characteristics for Different Air Pollution Levels in North Suburban Nanjing	ZHANG Cheng, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (4932)
Seasonal Variation of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Heze	LIU Ze-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (4943)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust PM _{2.5} in Selected Cities in Liaoning Province	ZHANG Wei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4951)
Characteristics of the Size Distribution of Water-soluble Ions During a Heavy Pollution Episode in the Winter in Tianjin	YAO Qing, LIU Zi-rui, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4958)
Physico-chemical Characteristic Analysis of PM _{2.5} in the Highway Tunnel in the Plateau City of Kunming	WANG Cheng-hui, YAN Kun, HAN Xin-yu, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics Analysis of the Surface Ozone Concentration of China in 2015	DUAN Xiao-tong, CAO Nian-wen, WANG Xiao, <i>et al.</i> (4976)
Effects of Different Precious Metal Loads of CDPF on Characteristics of VOCs Emissions from a Diesel Bus	LOU Di-ming, ZHANG Zi-jun, LIU Ji-yue, <i>et al.</i> (4983)
Influence of ENSO Events on the Hydrogen ($\delta^2\text{H}$) and Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) Isotopic Values of Precipitation in Shanghai	DONG Xiao-fang, YANG Hua-wei, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (4991)
Deposition of Sulfur, Nitrogen and Mercury in Two Typical Forest Ecosystems in Southern China	CHENG Zheng-lin, LUO Yao, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (5004)
Spatial and Temporal Variability of CO ₂ Emissions from the Xin'anjiang Reservoir	YANG Le, LI He-peng, SUN Bin-feng, <i>et al.</i> (5012)
Evaluation of Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nutrients in Surface Sediment in the Three Gorges Reservoir Area	ZHUO Hai-hua, QIU Guang-sheng, ZHAI Wan-ying, <i>et al.</i> (5020)
Distribution of Different Mercury Species in the Waterbody at Sanmenxia Reservoir	CHENG Liu, MA Bing-juan, ZHOU Wei-li, <i>et al.</i> (5032)
Identification of Nitrate Sources and Transformation Processes in Midstream Areas; A Case in the Taizi River Basin	LI Yan-li, SUN Wei, YANG Zi-rui (5039)
Characteristics of Nitrogen Variation and Its Response to Rainfall; A Case Study in Wuxi Port at Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (5047)
Dynamics of the Water Quality in a Broad-leaf Evergreen Forest at Different Spatial Levels on Jinyun Mountain	MA Ming, SUN Tao, LI Ding-kai, <i>et al.</i> (5056)
Method of Improving the Water Quality of Polluted Rivers Based on the MIKE11 Model	XIONG Hong-bin, CHEN Xue, ZHANG Si-si (5063)
Distribution Characteristics and Risk Analysis of Antibiotic in the Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (5074)
Characteristics of Carbon and Nitrogen in the Downstream Columnar Sediment of Maozhou River, Shenzhen	LING Jun-hong, ZHANG Yi-zhang, WANG Min-hao, <i>et al.</i> (5081)
Relative Importance of Factors Influencing Iron Release in Drinking Water Distribution Systems	LIU Ying, YU Ying, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (5090)
Removal of High Concentration of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen from Low Temperature Groundwater Using Single Bio-filter	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> (5097)
Mechanism of Pre-ozonation Enhanced Coagulation on DON in the Secondary Effluent	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, WANG Da-xiang, <i>et al.</i> (5106)
Base Activation of Peroxymonosulfate for the Degradation of Ciprofloxacin in Water	GE Yong-jian, CAI Xian-wei, LIN Han, <i>et al.</i> (5116)
MIL-88A@MIP Activated Persulfate for Targeted Degradation of Dibutyl Phthalate	WANG Jiu-mei, GUAN Ze-yu, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (5124)
Methane Cycle Anaerobic Membrane Bioreactor with Desulfurization for Treating High Sulfate Organic Wastewater at Normal Temperature	XU Ting, JIN Yan-qing, LI Yong (5132)
Simultaneous Recovery of Nutrients from Wastewater by Mesoporous MgO-loaded Natural Zeolite	CHENG Xue-jun, WANG Xue-jiang, WANG Hao, <i>et al.</i> (5139)
Phosphorus Removal Capacity of Domestic Wastewater Treated by a Modified CAST Process Under Different Operating Modes	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (5146)
Realization of Shortcut Nitrification in the ABR-MBR Process Treating Domestic Wastewater	LÜ Liang, ZHAO Shi-hui, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (5154)
Substrate Inhibition and Kinetic Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (5162)
Effect of Free Ammonia on Ammonia Escape During an Ammonia Oxidation Process	SUN Hong-wei, YU Xue, YOU Yong-jun, <i>et al.</i> (5169)
Water Quality and Diversity of Denitrifier Community Structure of Typical Scenic Water Bodies in Xi'an	KANG Peng-liang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (5174)
Start-up and Characteristics of the Microbial Community Structure of ANAMMOX	WANG Yao-qi, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i> (5184)
Fast Start-up and Performance of the CANON Process Based on a SBAF System and Evolution Properties of Microorganisms	YUE Xiu, LIU Zhu-han, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (5192)
Enrichment of <i>Nitrospira</i> in Activated Sludge and Kinetic Characterization	YAO Qian, PENG Dang-cong, ZHAO Qiao-di, <i>et al.</i> (5201)
Effect of pH Value on Autotrophic Denitrification Process of Zero Valent Iron Substrate	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong (5208)
Effect of Seeding Single/Mixed Sludge on Rapid Start-up of an ANAMMOX Reactor	ZHANG Ze-wen, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (5215)
Comparison of Start-up and Stable Performance of Nitrification in Activated Sludge and Biofilm Processes in a SBR	SUN Yi-qi, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (5222)
Long-term Impacts of TiO ₂ Nanoparticles on the Stability of an Anaerobic Granular Sludge Bioreactor	LI Hui-ting, CUI Fu-yi (5229)
Composition and Distribution of Antibiotics in Soils with Different Land Use Types in a Typical Peri-urban Area of the Yangtze River Delta	ZHAO Fang-kai, CHEN Li-ding, YANG Lei, <i>et al.</i> (5237)
Distribution of Phosphorus in Soil Profiles after Continuous Application of Different Fertilizers	ZHANG Tian, XU Hao, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (5247)
Occurrence of Organophosphate Esters in Soils of the Three Gorges Reservoir	HE Ming-jing, YANG Ting, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5256)
Pollution Characteristics, Source Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils Surrounding a Municipal Solid Waste Incineration Plant in Shanghai	GUO Yan-hai, SUN Xu-chao, ZHANG Shi-bing, <i>et al.</i> (5262)
Comparison of Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media in the Urban Area of Daqing City	SONG Ning-ning, FENG Jia-shen, YU Yang, <i>et al.</i> (5272)
Magnetic Response of Heavy Metal Pollution in Playground Dust of an Industrial Area	YANG Meng, LI Hui-ming, LI Feng-ying, <i>et al.</i> (5282)
Distribution Characteristics and Health Risk for Heavy Metals in Vegetables Near the Industrial Areas in Shanghai	ZHOU Ya, BI Chun-juan, ZHOU Xiao-xiao, <i>et al.</i> (5292)
Impacts of Silicon Fertilizer as Base Manure on Cadmium Bioavailability in Soil and on Cadmium Accumulation in Rice Plants	GAO Zi-xiang, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (5299)
Uptake and Volatilization of Gaseous Elemental Mercury by Paddy Rice	SHANG Shuai, TIAN Pei, JIANG Yu, <i>et al.</i> (5308)
Long Term Variations of Ozone Concentration of in a Winter Wheat Field and Its Loss Estimate Based on Dry Matter and Yield	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, LI Shuo, <i>et al.</i> (5315)
Control Effect of Side Deep Fertilization with Slow-release Fertilizer on Ammonia Volatilization from Paddy Fields	HOU Peng-fu, XUE Li-xiang, YU Ying-liang, <i>et al.</i> (5326)
Effects of Biochar and Organic Fertilizer on Saline-alkali Soil N ₂ O Emission in the North China Plain	SHI Yu-long, LIU Xing-ren, GAO Pei-ling, <i>et al.</i> (5333)
Flux Characteristics of CO ₂ , CH ₄ , and N ₂ O and their Influencing Factors in Different Types of Ditches on the Chengdu Plain	FENG Xiang-rong, DENG Ou-ping, DENG Liang-ji, <i>et al.</i> (5344)
Review of CO ₂ and CH ₄ Emissions from Rivers	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, CHEN Huai, <i>et al.</i> (5352)