

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.4
第41卷 第4期

目次

基于深度学习的华东地区 PM_{2.5} 浓度遥感反演 刘林钰, 张永军, 李彦胜, 刘欣怡, 万一(1513)

秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响
..... 李瑞, 李清, 徐健, 李亮, 葛朝军, 黄凌, 孙登红, 刘子义, 张坤, 周国柱, 王杨君, 胡子梅, 宋燕西, 陈勇航, 李莉(1520)

基于 GAM 模型的西安市 O₃ 浓度影响因素解析 黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 曹军骥, 吕晓虎(1535)

北京及周边 6 个城市大气 PM_{2.5} 中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征 朱红霞, 陶雪梅, 王超, 张霖琳, 郑晓燕(1544)

典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析 李明燕, 杨文, 魏敏, 朱红晓, 刘厚凤(1550)

成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析 王璐, 袁亮, 张小玲, 贾月涛(1561)

天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响 姚青, 韩素芹, 张裕芬, 毕晓辉, 王晓佳, 蔡子颖(1573)

涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响 吴健, 高松, 陈曦, 杨勇, 伏晴艳, 车祥, 焦正(1582)

典型超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物特征和成因 邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 蒋靖坤(1589)

中国地表水硝酸盐分布及其来源分析 张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦(1594)

中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险 杨洪法, 史斌, 周云桥, 杨璐, 孟晶, 陈礼强, 王铁宇(1607)

小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析 范新风, 韩美, 王磊, 李秀萍, 周璟(1619)

浙江省 H 市水处理及供水系统 4 种人工甜味剂的分布特征 马晓雁, 胡慧, 陆思嘉, 李青松, 薛乐飞, 李雪纯, 邓靖(1629)

三峡库区支流梅溪河附石藻类群落变化及其与环境因子的关系 米文梅, 施军琼, 杨燕君, 杨宋琪, 何书哈, 吴忠兴(1636)

骆马湖浮游植物演替规律及驱动因子 张庆吉, 王业宇, 王金东, 王日昕, 邓建明, 蔡永久, 彭凯, 陈业, 龚志军(1648)

拉鲁湿地水生植物群落多样性与水环境因子的关系 王佳俊, 田瀚鑫, 周磊, 徐德福, 张建伟, 彭措次仁(1657)

基于网络分析解析水源水库春季水体反硝化群落演变特征及驱动因素
..... 周石磊, 孙悦, 张艺冉, 黄廷林, 张春华, 方凯开, 曾明正, 李再兴, 崔建升(1666)

岱海水体氮、磷时空分布特征及其差异性分析 赵丽, 陈俊伊, 姜霞, 郑朔方, 王书航(1676)

巢湖滨岸水塘洼地沉积物反硝化速率及对外源碳氮的响应 李如忠, 王莉, 刘超(1684)

镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复 丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 陈丽媛, 徐楚天, 陈姝彤, 朱企, 黄勇(1692)

氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用 杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 邱波, 徐文隆, 俞阳, 黄良君(1700)

北京市道路雨水径流溶解性有机物化学组分特性 陈梦瑶, 杜晓丽, 于振亚, 朱英杰, 梁卉, 吴凡(1709)

新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用 黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵娴, 冯华军(1716)

Ni 掺杂 Sb-SnO₂ 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶 石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 魏世强, 张进忠(1725)

磁性 Fe₃O₄-CuO 非均相活化过碳酸钠降解 A07 徐劫, 王琳, 陈家斌, 许芬, 王柯晴, 侯梓峰, 黄天寅(1734)

赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星、性能和机制 史京转, 魏红, 周孝德, 李克斌, 史颖娟(1743)

工业废水水质对微气泡臭氧氧化深度处理影响 张静, 张守敬, 刘春, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜(1752)

污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性 陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇(1761)

改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性 毕景望, 单锐, 韩静, 袁浩然, 史月月, 张兴庆(1770)

A²/O 短程硝化耦合厌氧氨氧化系统构建与脱氮特性 刘小钗, 荣懿, 汶丽杰, 李党勇, 金鹏康(1779)

基于甲烷氧化菌的城镇污水厂尾水极限脱氮系统构建及机制 杨娅男, 李彦澄, 李江, 吴攀, 杨钊, 向福亮(1787)

HRT 对 CSTR 亚硝化颗粒污泥性能影响 王建芳, 齐泽坤, 钱飞跃, 刘文如, 张俊, 王伟, 沈聪(1794)

低基质颗粒污泥反应器中亚硝化的实现过程及其污泥变化特征 朱琳, 程诚, 宋家俊, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良(1801)

不同 HRT 下污水中有机物在 ABR 中的转化过程及污泥形态特征 程诚, 朱琳, 郭凯成, 汪倩, 宋家俊, 刘文如, 沈耀良(1808)

投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响 杨波, 贾丽娟, 徐辉, 李方, 刘艳彪(1816)

中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险
..... 李括, 彭敏, 杨峥, 杨柯, 刘飞, 赵传冬, 成晓梦, 马宏宏, 郭飞, 唐世琪, 刘应汉, 成杭新(1825)

基于随机森林评价的兰州市主城区校园地表灰尘重金属污染 胡梦瑶, 王佳, 张亚云, 李春艳, 李娜娜(1838)

扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险 姚成, 倪进治, 刘瑞, 杨柳明, 陈卫锋, 魏然(1847)

桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估 陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 周浪, 宋波(1855)

重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素 王锐, 胡小兰, 张永文, 余飞, 朱海山, 李瑜(1864)

棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用 刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 赵一, 金航, 贾宏涛(1871)

连续 4 a 施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量 薛毅, 尹泽润, 盛浩, 马颖榴, 周清, 宋达清, 张杨珠(1880)

纳米氢氧化镁对不同类型土壤镉形态的影响 邓继宝, 张春来, 徐卫红(1888)

矿业废弃地复垦土壤-作物晒吸收特征及其对重金属拮抗效应 尹炳, 汪建飞, 师胜, 卜中原, 霍天满, 张世文(1904)

不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响 杨彩迪, 宗玉统, 卢升高(1914)

化肥减量有机替代对紫色土旱坡地土壤氮磷养分及作物产量的影响 朱浩宇, 高明, 龙翼, 徐国鑫, 王富华, 王子芳(1921)

紫色土旱坡地氮流失通量对减肥施肥秸秆的响应 熊子怡, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 高明(1930)

浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径 吴丹, 孙萍, 路鹏展, 陈友媛, 郭嘉梦, 刘明, 王磊, 张彩杰(1941)

极端干旱区咸水灌溉人工防护林土壤可溶性碳的垂直分布及其影响因素 孟天歌, 吴路遥, 张少磊, 徐燕莹, 李雄, 张建国(1950)

红松人工林土壤酶活性与化学性质对氮添加的响应 吕来新, 宋蕾, 刘志理, 张金波, 金光泽(1960)

稻田土壤 N₂O 消纳能力及 nosZ-I 型功能种群应答机制 郭俊丽, 田美洁, 葛体达, 魏文学, 王光军, 孙志龙, 刘毅(1968)

京津冀电子废弃物回收利用潜力预测及环境效益评估 陈盼, 施晓清(1976)

中国城市工业化发展与 PM_{2.5} 的关系: 兼论 EKC 曲线形成的内在机制 李雅男, 丁振民, 邓元杰, 侯孟阳, 姚顺波(1987)

《环境科学》征订启事(1618) 《环境科学》征稿简则(1635) 信息(1724, 1769, 1800)

赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星:性能和机制

史京转¹, 魏红^{1*}, 周孝德¹, 李克斌², 史颖娟³

(1. 西安理工大学省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室, 西安 710048; 2. 西北大学合成与天然功能分子教育部重点实验室, 西安 710069; 3. 陕西水环境工程勘测设计研究院, 西安 710021)

摘要: 为提高赤泥的综合利用及抗生素有机废水的深度处理, 以赤泥 (red mud, RM) 为催化剂、环丙沙星 (ciprofloxacin, CIP) 为目标污染物, 系统研究了 RM 活化过一硫酸盐 (peroxymonosulfate, PMS) 降解 CIP 的效果和机制. 结果表明, 含有 Fe、Al 和 Ca 等金属氧化物, 具有较大比表面积 ($10.96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和复杂孔道结构的 RM 能够有效增强 PMS 对 CIP 的降解速率和效果. 自由基捕获剂甲醇、叔丁醇和苯酚的抑制实验结果进一步说明, 体系产生的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 HO^{\cdot} 在 RM 表面与 CIP 发生氧化反应. 温度、PMS 浓度和 RM 投加量影响 CIP 的降解. 温度升高反应速度加快, 反应活化能为 $5.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; PMS 浓度增加, 体系产生更多 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 HO^{\cdot} , CIP 的降解率升高; RM 存在最佳投加量 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. HPLC/MS/MS 共检测到 8 种降解产物, CIP 分子中的哌嗪环易受活性物质进攻, CIP 主要通过 2 种途径进行降解. 本研究表明 RM 是一种极具潜力的廉价催化剂, 可用于活化过一硫酸盐处理含抗生素的污染废水.

关键词: 赤泥 (RM); 过一硫酸盐 (PMS); 环丙沙星 (CIP); 羟基自由基; 降解路径

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)04-1743-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.201911239

Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism

SHI Jing-zhuan¹, WEI Hong^{1*}, ZHOU Xiao-de¹, LI Ke-bin², SHI Ying-juan³

(1. State Key Laboratory Base of Eco-Hydraulic Engineering in Arid Area, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry, Ministry of Education, Northwest University, Xi'an 710069, China; 3. Shaanxi Reconnaissance Design & Research Institute of Water Environmental Engineering, Xi'an 710021, China)

Abstract: In this paper, the effects and mechanism of ciprofloxacin (CIP) degradation with peroxymonosulfate (PMS) catalyzed by solid waste red mud (RM) was firstly studied. The results indicated that RM has large specific surface area ($10.96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and complex pore structure, containing ferric, alumina and calcium oxide, which enhanced ciprofloxacin degradation by PMS effectively. Radical quenching experiments revealed that $\text{SO}_4^{\cdot -}$ and HO^{\cdot} were contributed to ciprofloxacin oxidation, and the reaction was mainly occurred on RM's surface. An increase in temperature could accelerate CIP degradation, and the corresponding reaction activation energy E_a was about $5.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Meanwhile, CIP degradation rate increased with PMS concentration and the optimal dosage of RM was $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Eight degradation intermediates were identified using HPLC/MS/MS, and consequently, CIP was degraded mainly through two pathways; the piperazine groups were preferentially attacked by active free radicals. This study further indicated that RM is a cheap catalyst and can be potentially used in the treatment of antibiotic contaminated wastewater.

Key words: red mud (RM); peroxymonosulfate (PMS); ciprofloxacin (CIP); hydroxyl radical; degradation pathway

有研究指出^[1], 喹诺酮类抗生素 (quinolones, QNs) 在临床上已成为除头孢类抗生素外的第二大抗菌药物. 加之其在禽畜养殖的广泛使用和不完全代谢, QNs 在不同环境介质中 (河流、污水、土壤和饮用水) 频繁检出^[2], 检出浓度在 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围, 制药废水中更是高达 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3]. 水环境 QNs 残留的生物毒性及诱导微生物产生的耐药性等严重威胁水生态安全和人类健康^[4]. 因此探索其高效的去除和降解方法尤为重要.

基于过一硫酸盐 (peroxymonosulfate, PMS) 的化学氧化工艺在水污染控制方面的应用日益受到关注. 与其他氧化剂相比, PMS 价格便宜, 而且在紫外光、超声、热、过渡金属^[5]、碱^[6]、氯离子^[7] 和酮基化合物^[8] 的催化作用下, 活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 HO^{\cdot} 等自

由基, 进一步通过自由基氧化或电子直接转移达到有毒有害和持久性有机物的降解. 关于过渡金属催化, Fe 及其氧化物因价格低廉、生物毒性低等优点, 在催化 PMS 等氧化剂降解有机污染物方面具有显著优势.

赤泥 (red mud, RM) 是氧化铝冶炼过程中排放的固体废弃物, 含有大量过渡金属, 具有强碱性, 对自然环境具有潜在危害^[9]. 赤泥的综合利用是目前的研究热点之一. 赤泥含有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 TiO_2

收稿日期: 2019-11-26; 修订日期: 2020-01-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51979223); 陕西省自然科学基金项目 (2017JM5082); 陕西省水利科技项目 (2013slkj-07); 陕西省教育厅项目 (16JK1567)

作者简介: 史京转 (1985~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为有机污染治理及水资源保护, E-mail: fairy0923@qq.com

* 通信作者, E-mail: weihong0921@163.com

等,具有较大的比表面积^[10],可用于废水^[11]和废气净化^[12].但是基于赤泥的强碱性、成分及表面特性对有机污染物的催化降解还鲜见报道.

本文以喹诺酮类抗生素环丙沙星(ciprofloxacin, CIP)为目标污染物,研究 RM 对 PMS 的催化活性.采用 TEM、EDX 和 BET-BJH 等方法对 RM 进行表征.考察反应温度、PMS 浓度和 RM 投加量对 CIP 降解效果的影响,探索 RM 活化 PMS 的机制.进一步解析 CIP 的降解产物,探索 CIP 的降解路径,以期对 RM 的综合利用及喹诺酮类抗生素的去除提供一定理论参考.

1 材料与实验方法

1.1 实验试剂

RM 采自三门峡义翔铝业有限公司尾矿库,堆积时间 2 a,含水率 8%,浸出液 pH 为 11.04. RM 自然通风阴干后,研磨过 150 目筛,经四分法缩分取样备用. CIP 购于日本东京化成工业株式会社,纯度大于 98%,分子式 $C_{17}H_{18}FN_3O_3$,相对分子量 331.35;实验用其他试剂为分析纯,实验用水为超纯水.

1.2 实验方法

CIP 降解实验在气浴恒温振荡器(HZ-8811K,常州德欧)中进行.将 200 mL 质量浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CIP 溶液置于锥形瓶中,分别加入一定量的 PMS 和 RM.在一定温度和避光条件下反应(未调节 pH),每 5 min 取样 1 mL,立即用 0.1 mL 质量浓度为 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液进行淬灭,过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜,通过 HPLC(Aglient 1200,美国)分析 CIP 浓度.

1.3 分析方法

RM 表征:采用 JEM-3010 高分辨透射电镜仪(TEM,日本电子株式会社)对 RM 表面和内部结果进行测试分析;X 射线能谱仪(EDX, Oxford INCA)对 RM 的成分进行定性和定量分析;V-Sorb 2800TP

比表面积和孔径分析仪(BET-BJH,金埃谱科技)测定 RM 的比表面积及孔径.

CIP 浓度采用 Aglient 1200 液相色谱仪测定.色谱柱为 Eclipse XDB-C₁₈(150 mm × 4.6 mm, 5 μm),流动相为 V(乙腈):V(0.2% 甲酸水溶液) = 20:80,检测波长 277 nm,流速 $0.3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样体积 10 μL,柱温 30℃. TOC 采用全自动总有机碳测定仪 Vario TOC(Elementar,德国)进行测定.

CIP 降解产物采用 ExionLCTM + X500B QTOF 高分辨率四极杆飞行液质联用仪(SCIEX,美国)测定. HPLC 分析条件:色谱柱 Phenomenex C₁₈(100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm),流动相 A 为 0.1% 甲酸水溶液, B 为 0.1% 甲酸乙腈溶液,采用梯度洗脱模式(表 1),流速 $0.4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. MS 分析条件:ESI 离子源,正离子电离模式,IDA 扫描,扫描范围 100 ~ 1 000.

表 1 CIP 降解产物的 HPLC/MS 分析液相洗脱方法
Table 1 Gradient elution procedure of HPLC/MS/MS for CIP oxidation products

| 时间/min | 流动相 A/% | 流动相 B/% |
|--------|---------|---------|
| 0 | 97 | 3 |
| 1.0 | 97 | 3 |
| 23 | 5 | 95 |
| 26 | 5 | 95 |
| 26.5 | 97 | 3 |
| 30 | 97 | 3 |

2 结果与讨论

2.1 RM 表征

图 1 为 RM 的 TEM 分析结果.从中可清晰地看出, RM 具有一定团聚现象,圆形聚集体由细小微粒与分散不规则的四边形晶体组成,以胶结连接的多孔框架结构为主,没有确定的形状^[13].这可能是由铝土矿中某些已结晶的矿物相和新形成的矿物相组成,具体可能为方解石、方钠石、硅酸盐和铁氧化物等^[14].

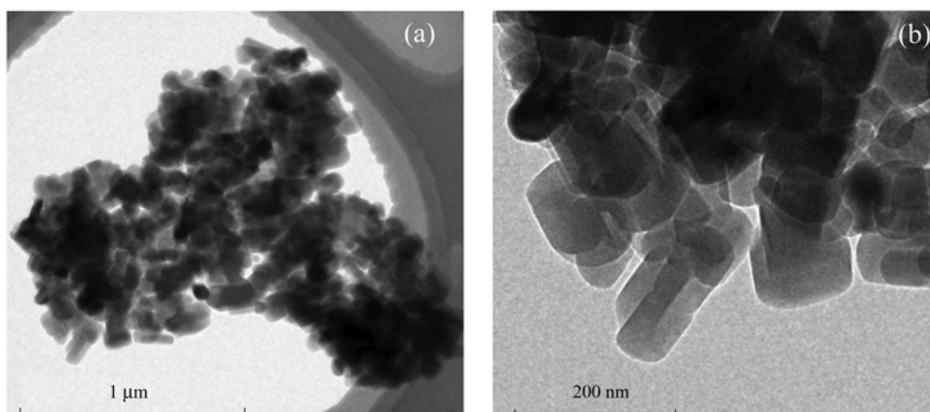


图 1 RM 的 TEM 图

Fig. 1 TEM image of the RM

图2为RM的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径结构分布. 由图2(a)可知, RM的 N_2 吸附-脱附等温线在整个压力范围内凸向下, 曲线没有拐点, 根据IUPAC分类属于Ⅲ型等温线和H3型滞后圈. H3型滞后圈表明存在片状颗粒聚集形成裂隙状空隙^[15]. 这与TEM分析结果一致. 经BET方法计算RM的比表面积为 $10.96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

由图2(b)可知, RM的孔径分布有明显的峰

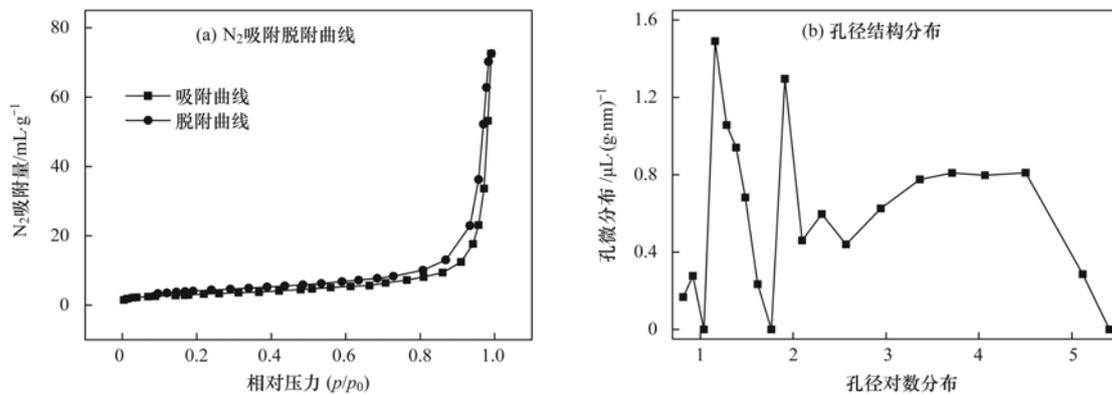


图2 RM的 N_2 吸附脱附曲线和孔径结构分布

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of the RM

图3为RM的XRD分析, RM主要含有方解石(C, CaCO_3)、方钠石[S, $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{CO}_3$]、赤铁矿(H, Fe_2O_3)、三水铝石[G, $\text{Al}(\text{OH})_3$]、一水硬铝石[B, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$]、锐钛矿(A, TiO_2)和石英石(Q, SiO_2), 与Guru等^[18]的研究报道一致. RM的EDX结果见表2, RM含有Ca、Fe、Na、Al、Si和Ti等元素.

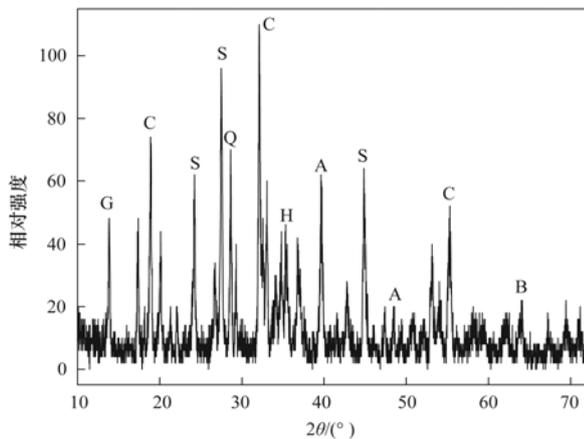


图3 RM的XRD图

Fig. 3 XRD image of the RM

2.2 RM催化PMS降解CIP

由图4(a)可知, PMS单独氧化时, 30 min, CIP的降解率为21.3%. 这是因为PMS的 $E_0 = 1.82 \text{ V}$ ^[19], 对CIP具有明显的氧化作用($\text{pH} = 4.75$). RM对CIP具有一定吸附作用, 30 min

值, 其对应的最可几孔径(即为孔出现概率最大的孔径^[14])出现的两个峰值为3.18 nm和6.76 nm, 说明RM是由少量微孔和较小介孔组成的孔道结构^[16]. BJH计算结果显示RM的平均孔径为40.93 nm. 铁基催化剂如铁碳复合物 $\text{Fe}@ \text{C}$ 的比表面积为 $5.02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径2.1 nm^[17]. 与 $\text{Fe}@ \text{C}$ 相比, RM具有较大的比表面积和发达的孔隙结构.

表2 RM的元素组成/%

| Table 2 Elemental composition of the RM/% | | |
|---|-------|-------|
| 元素 | 质量分数 | 原子百分比 |
| O | 61.48 | 74.58 |
| Na | 8.07 | 6.82 |
| Al | 11.17 | 8.03 |
| Si | 7.91 | 5.47 |
| K | 0.68 | 0.34 |
| Ca | 6.97 | 3.38 |
| Ti | 1.65 | 0.67 |
| Fe | 2.05 | 0.71 |
| 合计 | 100 | 100 |

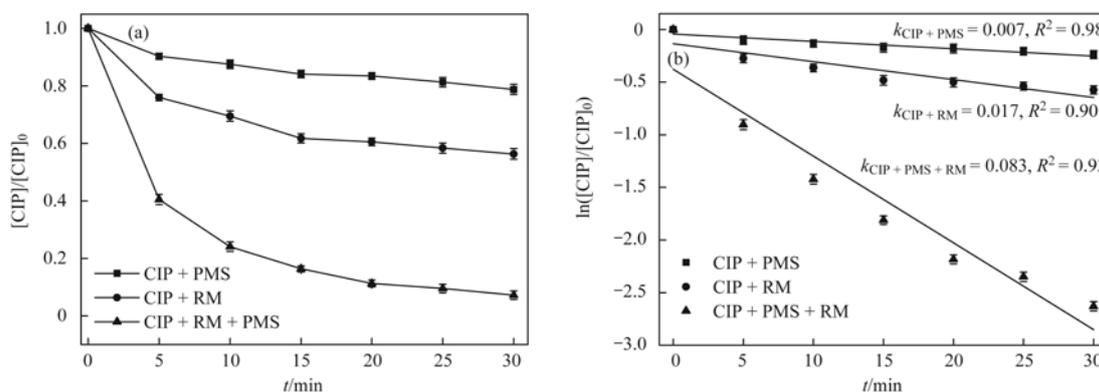
CIP的吸附去除率为43.6%, 这主要是CIP分子中的一COO与赤泥发生微弱的静电作用或内球面键合作用, 在赤泥表面发生吸附^[20,21]. 相同反应时间, CIP在RM/PMS体系中的降解率达到92.8%, 表明RM对PMS降解CIP具有显著的催化作用.

采用准一级反应动力学[式(1)]对CIP在不同体系中的降解过程进行拟合, 结果见图4(b).

$$\ln([\text{CIP}]/[\text{CIP}]_0) = -k_{\text{app}}t \quad (1)$$

式中, $[\text{CIP}]_0$ 和 $[\text{CIP}]$ 分别为CIP的初始浓度和在 t 时刻的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; k_{app} 为准一级反应速率常数, min^{-1} .

RM/PMS体系中, k_{app} 为 0.083 min^{-1} , 是RM吸附的4.8倍; PMS氧化的11.8倍. RM显著增强



反应条件: $[CIP]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[PMS] = 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[RM] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

图 4 不同体系下环丙沙星的降解效果

Fig. 4 CIP degradation under different systems

PMS 降解 CIP 主要是因为: ① RM 较大的比表面积和复杂的孔道结构, 能够为反应提供较多的活性点位. ② 含铝矿物具有丰富的表面活性氧, RM 中 Al、Ti 和 Fe 等金属离子的电负性不同, 在催化 PMS 过程中存在复杂的电子转移^[22,23], 有利于 PMS 分解生成的 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$.^[24]

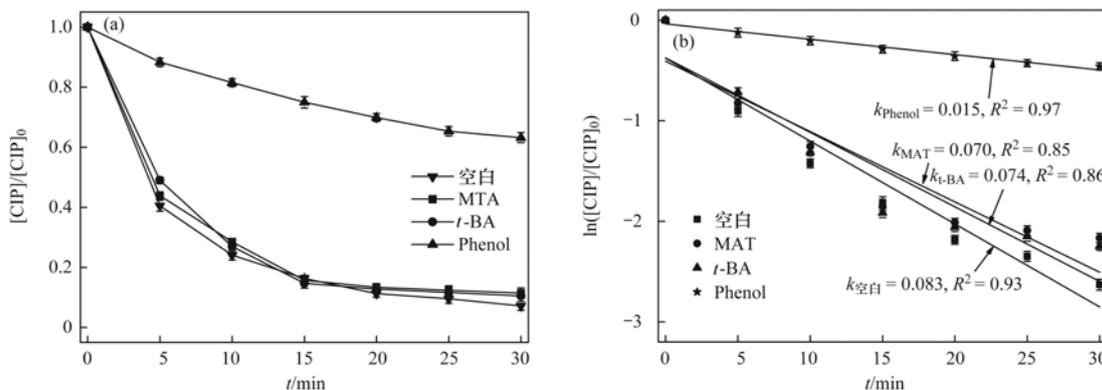
2.3 活性自由基分析

本实验选择叔丁醇 (t -BA)、甲醇 (MTA) 和苯酚 (Phenol) 作为特定自由基的捕获剂, 对 RM/PMS 降解 CIP 的活性自由基进行分析, 结果如图 5 所示. 当 RM/PMS/CIP 体系加入 1 000 倍于 PMS 的 t -BA 时, CIP 的降解率由 92.8% 下降到 89.5%; 加入与 t -BA 等质量的 MTA 时, CIP 降解率由 92.8% 下降到 88.6%. 据报道 t -BA 与 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的二级反应速率常数 k 分别为 $(3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $(4 \sim 9.1) \times 10^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 因此 t -BA 是 $\text{HO}\cdot$ 的有效清除剂^[25]. 而 MTA 与 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的 k 分别为 $(1.2 \sim 2.8) \times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $(1.6 \sim 7.7) \times$

$10^7 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[26], 因此它是 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的抑制剂. t -BA 和 MTA 微弱抑制 CIP 的催化降解, 并且二者抑制作用差别较小, 表明 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 参与 CIP 降解, 但溶液中 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 氧化 CIP 的作用不显著.

Phenol 与 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的二级反应速率常数 k 分别为 $6.6 \times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $8.8 \times 10^9 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[27]. 由于 Phenol 的疏水性, 极易扩散到催化剂表面, 捕获表面上形成的 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$. 当 Phenol 加入量为 PMS 的 1 000 倍时, CIP 的降解率由 92.8% 下降到 36.9%, 显著抑制 CIP 的氧化降解. 这一结果表明 CIP 与 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的反应主要发生在 RM 的表面^[28].

综合 RM 催化 PMS 降解 CIP 的效果、自由基抑制实验及相关报道^[29], 推测 RM 活化 PMS 降解 CIP 的主要机制如图 6 所示. ① RM 具有强碱性, 加入 RM 后溶液 pH 由 4.75 升高至 9.30, PMS 主要以 HSO_5^- 为主^[30] (PMS 的 $\text{p}K_a = 9.4$), 水解生成 H_2O_2 ,



反应条件: $[CIP]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[PMS] = 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[RM] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $[MTA] = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

$[t\text{-BA}] = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Phenol}] = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

图 5 不同捕获剂对 CIP 降解的影响

Fig. 5 Effect of different scavengers on the CIP degradation

并进一步分解生成HO·和HO₂· [式(2)~(6)]^[31].

② RM 表面 Al、Ti 和 Fe 等金属离子发生复杂的电子转移并生成HO·和SO₄²⁻· [式(7)~(9)]^[23,24].

③ RM 中 Ca、Al 和 Na 等非还原金属离子作为 Lewis 酸, 与 PMS 形成配合物^[32], 在提高 PMS 氧化性能的基础上产生更多自由基, 与吸附在 RM 表面的 CIP 发生氧化反应.

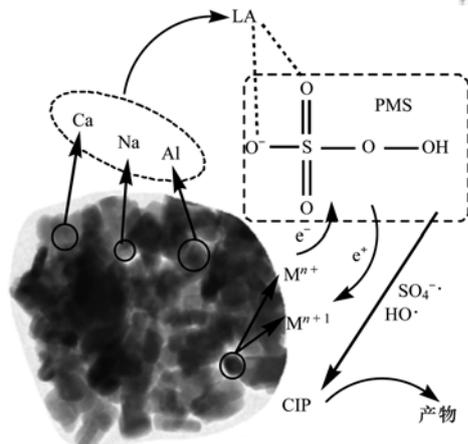
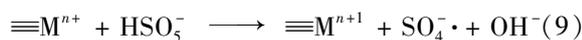
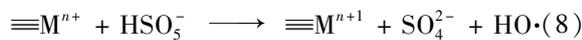
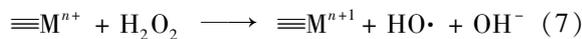
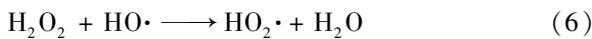
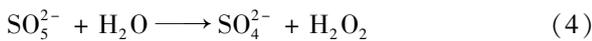
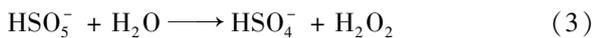


图6 RM 活化 PMS 降解 CIP 的机制

Fig. 6 CIP degradation mechanism by RM activated PMS system

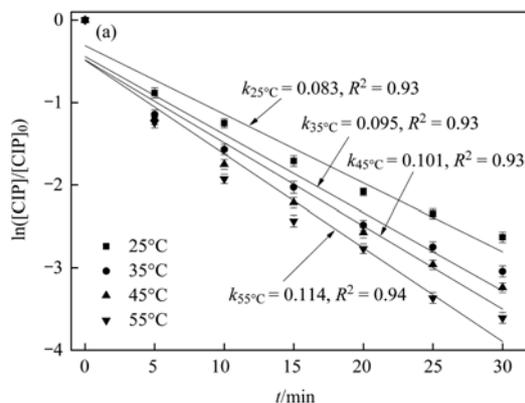
2.4 影响因素

2.4.1 温度

图7(a)为温度对 CIP 降解过程的准一级动力学拟合结果. 温度从 25℃ 升高到 55℃, 相应地 k_{app} 由 0.083 min⁻¹ 增加到 0.114 min⁻¹. 较高的温度能加快分子热运动, 增加分子间的碰撞概率, 从而加快反应进程^[33]. 将 $\ln k_{\text{app}}$ 和 $1/T$ 进行拟合 [图7(b)], 根据 Arrhenius 方程计算得到反应活化能 $E_a = 5.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 这远低于 Fe₃O₄/β-FeOOH 催化 PMS 降解磺胺甲噁唑 ($E_a = 45.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[34] 和磁性纳米 CoFe₂O₄/PMS 降解罗丹明 B ($E_a = 70.56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[35]. 与碱活化 PMS 降解 CIP 接近 ($E_a = 5.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 不考虑有机物性质的差异, RM 活化 PMS 在较低能量即可实现 CIP 的有效降解.

2.4.2 RM 投加量

图8(a)为 RM 投加量对 CIP 降解过程影响的准一级动力学拟合结果. RM 的投加量在 0.1~2.0 g·L⁻¹ 范围, k_{app} 由 0.028 min⁻¹ 增加到 0.102 min⁻¹, 随 RM 投加量的增加而升高. 这是因为一方面 RM 投加量增加, 提供更多的活性点位; 另一方面体系 pH 升高 [由 5.39 上升到 10.15, 图8(b)], 在中性和碱性条件下, PMS 的主要存在形态为 HSO₅⁻ 和 SO₅²⁻^[30], 更易与 RM 中的 Ca²⁺ 等 Lewis 酸形成配合物, 进一步增强 PMS 的氧化能力^[32]. 此外, 碱性条件下金属不易溶出^[22]. 考虑到 CIP 的降解率及 RM 的安全使用, 实验选择 1.0 g·L⁻¹ 为 RM 的最佳投加量.



反应条件: $[\text{CIP}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{PMS}] = 0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{RM}] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; T 为 25~55℃

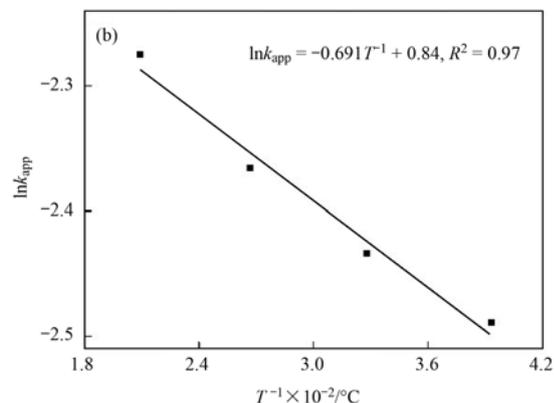


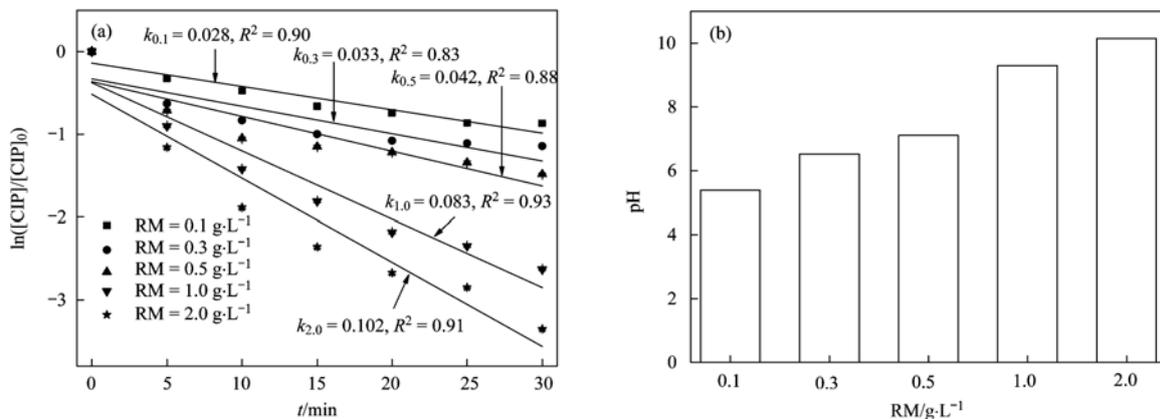
图7 反应温度对 CIP 降解的影响

Fig. 7 Effect of temperature on the CIP degradation

2.4.3 PMS 浓度

图9为 PMS 浓度对 CIP 降解过程的准一级

动力学拟合结果. PMS 浓度由 0.1 mmol·L⁻¹ 增加到 0.5 mmol·L⁻¹ 时, 30 min, CIP 的降解率由

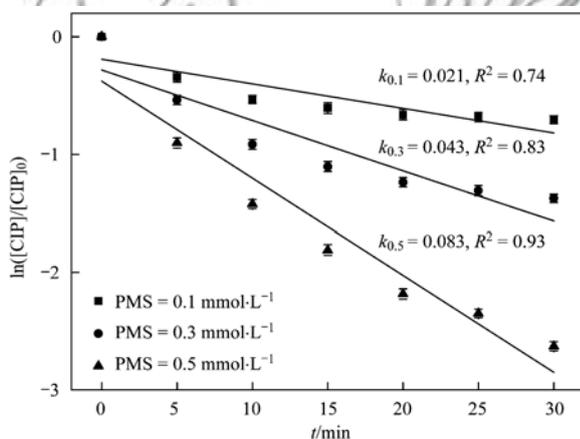


反应条件: $[CIP]_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[PMS] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[RM]$ 为 $0.1 \sim 2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

图 8 RM 投加量对 CIP 降解的影响

Fig. 8 Effect of the RM dosage on the CIP degradation

50.6% 提高到 92.8%, 相应 k_{app} 值由 0.021 min^{-1} 提升到 0.083 min^{-1} . 这是因为 PMS 作为活性自由基的母体物质, 其浓度增加, 反应体系中产生更多的自由基, 进而促进 CIP 的降解^[31].



反应条件: $[CIP]_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[PMS]$ 为 $0.1 \sim 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[RM] = 1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

图 9 PMS 浓度对 CIP 降解的影响

Fig. 9 Effect of PMS concentration on the CIP degradation

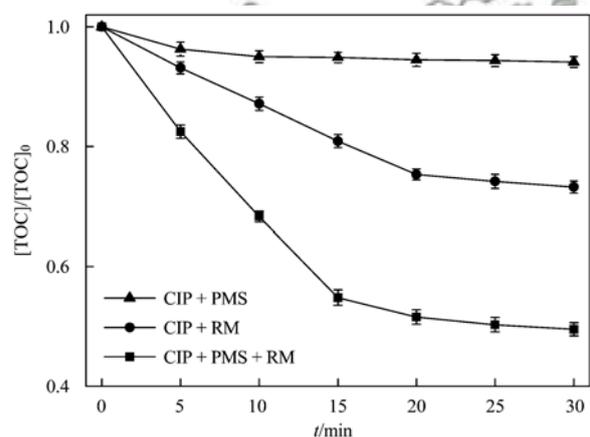
2.5 降解产物及路径

2.5.1 CIP 的矿化度

图 10 为 CIP 在 PMS 氧化、RM 和 RM/PMS 体系中的 TOC 的变化. 30 min, CIP 的 TOC 去除率分别为 5.9%、26.8% 和 50.5%, RM/PMS 显著提高了 CIP 的矿化度, 与 CIP 降解率的变化基本一致. 说明 CIP 在 RM/PMS 体系中发生了有效降解.

2.5.2 CIP 的降解产物及路径分析

采用 HPLC/MS/MS 方法对 CIP 在 RM/PMS 体系中的降解产物进行检测, 共检出 8 种降解产物, 具



反应条件: $[CIP]_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $[PMS] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[RM] = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

图 10 不同体系中 TOC 去除情况

Fig. 10 Removal of TOC in different systems

体如表 3 所示. 根据 m/z 信息推测 CIP 的降解路径, 结果如图 11 所示.

由图 11 可知, CIP 主要通过 2 条途径进行降解. CIP 分子中的哌嗪环具有高的 $2 \text{ FED}_{\text{HOMO}}^2$ 值, 容易受到 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 攻击失去电子而氧化^[36]. ① CIP 的哌嗪环受 $\text{HO}\cdot$ 攻击生成 P1 (m/z 348) 和 P2 (m/z 364); P1 哌嗪环上的羟基继续氧化成酮基生成 P3 (m/z 346); P3 哌嗪环开环, 生成 P4 (m/z 362); 失去一个 CO , P4 转化为 P5 (m/z 334); 继续失去 $\text{C}=\text{O}$, 生成 P6 (m/z 306); 哌嗪环完全去除生成 P7 (m/z 263), P7 可进一步被 $\text{HO}\cdot$ 氧化成 CO_2 和 H_2O 等小分子物质. 这与 Zhang 等^[37] 采用掺铈的氧化锰八面体分子筛 (Ce-OMS-2) 催化降解 CIP 的路径一致. ② CIP 分子中喹诺酮环上的羧基可被 $\text{HO}\cdot$ 取代生成 P8^[38,39].

表 3 RM 催化 PMS 降解 CIP 的产物分析

Table 3 Degradation products of CIP under RM/PMS system

| 产物 | t_R/min | 质荷比 (m/z) | 化学式 | 主要碎片信息 (m/z) | 结构式 | 文献 |
|-----|------------------|---------------|-----------------------|-------------------|-----|------------|
| CIP | 5.11 | 332 | $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ | 314、288 和 245 | ① | 本研究 |
| P1 | 7.02 | 348 | $C_{17}H_{18}FN_3O_4$ | 330、304、247 和 261 | ② | [37~39] |
| P2 | 6.03 | 364 | $C_{17}H_{18}FN_3O_5$ | 346、328、275 和 257 | ③ | [31] |
| P3 | 6.03 | 346 | $C_{17}H_{16}FN_3O_4$ | 328、257 和 229 | ④ | [31,37] |
| P4 | 7.22 | 362 | $C_{17}H_{16}FN_3O_5$ | 344、274 和 217 | ⑤ | [31,40,41] |
| P5 | 7.14 | 334 | $C_{16}H_{16}FN_3O_4$ | 317、316 和 273 | ⑥ | [37,40] |
| P6 | 4.83 | 306 | $C_{15}H_{16}FN_3O_3$ | 288、268、218 和 190 | ⑦ | [37,40,42] |
| P7 | 6.82 | 263 | $C_{13}H_{11}FN_2O_3$ | 245 和 204 | ⑧ | [37,40,42] |
| P8 | 4.24 | 304 | $C_{16}H_{18}FN_3O_2$ | 284 和 221 | ⑨ | [38,39] |

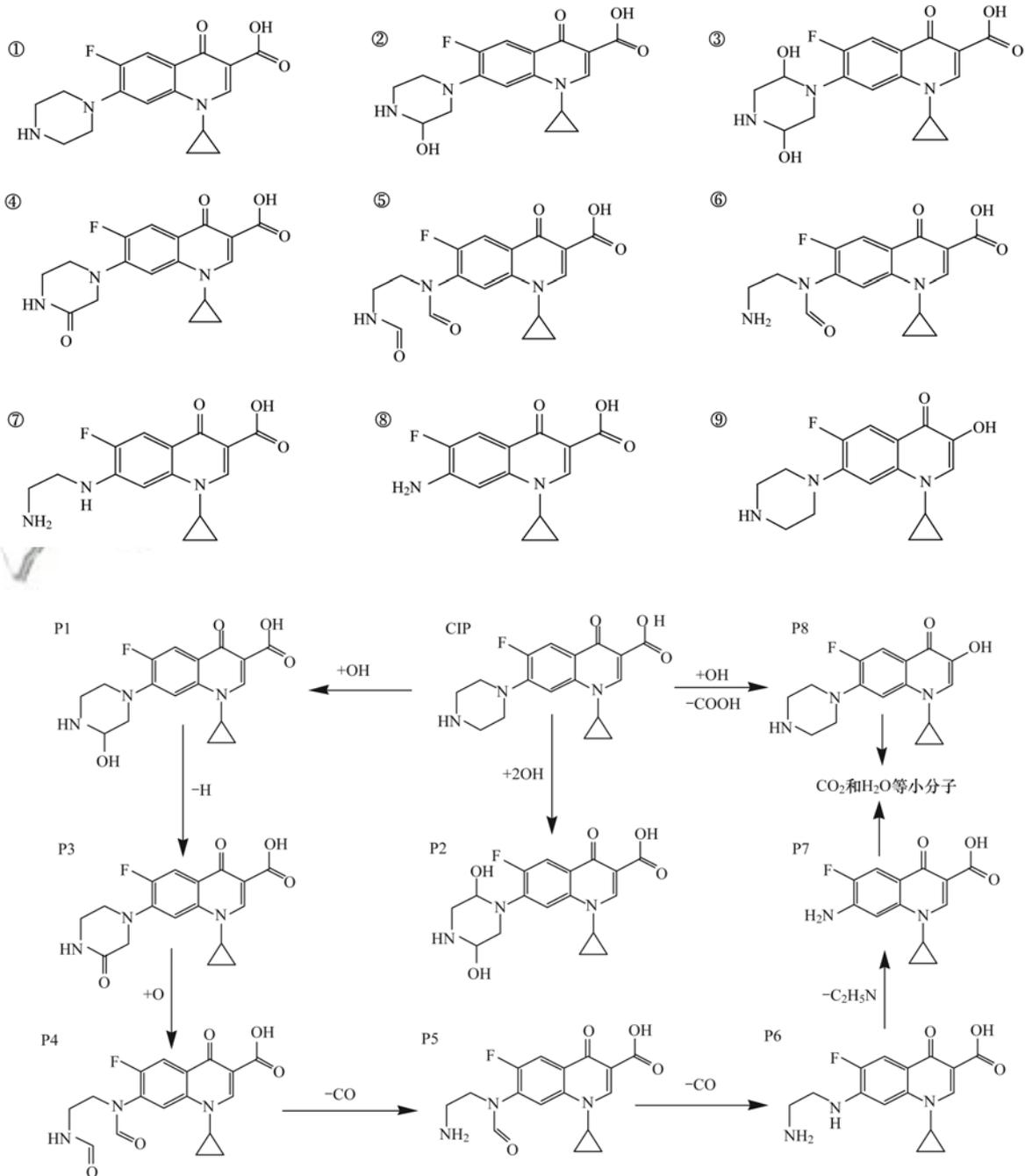


图 11 RM/PMS 体系中 CIP 的降解路径分析

Fig. 11 Proposed pathways of CIP degradation under RM/PMS system

3 结论

(1) TEM、N₂-吸附脱附曲线、XRD 以及 EDX 等结果表明, RM 是由细小微粒与不规则的四边形晶体以胶结连接的多孔框架结构组成, 具有较大的比表面积及复杂孔道结构。

(2) RM 能够有效催化 PMS 产生 SO₄⁻· 和 HO·, 在表面与 CIP 发生氧化反应使其快速降解。温度升高有助于 CIP 的降解, 反应活化能 E_a 为 5.74 kJ·mol⁻¹; PMS 浓度和 RM 的投加量增加, CIP 的降解率增加。

(3) RM 催化 PMS 降解 CIP 主要通过两种途径进行, 生成 8 种产物。

参考文献:

- [1] 2018-2023年中国化学制药行业市场发展趋势分析及投资战略研究报告[R]. 北京: 北京博研智尚信息咨询有限公司-中国市场调研在线, 2019, 175-185.
- [2] Tang J, Shi T Z, Wu X W, *et al.* The occurrence and distribution of antibiotics in Lake Chaohu, China; Seasonal variation, potential source and risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2015, **122**: 154-161.
- [3] Zhang H, Du M M, Jiang H Y, *et al.* Occurrence, seasonal variation and removal efficiency of antibiotics and their metabolites in wastewater treatment plants, Jiulongjiang River Basin, South China [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2015, **17**(1): 225-234.
- [4] Bengtsson-Palme J, Larsson D G J. Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria; Proposed limits for environmental regulation [J]. *Environment International*, 2016, **86**: 140-149.
- [5] Guo S, Wang H J, Yang W, *et al.* Scalable synthesis of Cd-doped α-Fe₂O₃ with abundant oxygen vacancies for enhanced degradation of organic pollutants through peroxymonosulfate activation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **262**: 118250.
- [6] 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.
- [7] 吴梅, 徐劼, 吴玮, 等. 新型 Cl⁻ 活化过一硫酸盐法降解磺胺甲恶唑研究 [J]. *水处理技术*, 2019, **45**(10): 64-68.
Wu M, Xu J, Wu W, *et al.* Study on sulfamethoxazole degradation by new type Cl⁻ activated peroxymonosulfate method [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, **45**(10): 64-68.
- [8] 许芬, 陈家斌, 张书源, 等. 丙酮活化过一硫酸盐性能及非自由基机制 [J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(11): 4333-4339.
Xu F, Chen J B, Zhang S Y, *et al.* Performance and non-radical mechanism of activation of peroxymonosulfate by acetone [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(11): 4333-4339.
- [9] Ren J, Chen J, Han L, *et al.* Spatial distribution of heavy metals, salinity and alkalinity in soils around bauxite residue disposal area [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **628-629**: 1200-1208.
- [10] Xue S G, Zhu F, Kong X F, *et al.* A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (Red mud) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(2): 1120-1132.
- [11] Shao L H, Wei G T, Wang Y Z, *et al.* Preparation and application of acidified/calced red mud catalyst for catalytic degradation of butyl xanthate in Fenton-like process [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, **23**(15): 15202-15207.
- [12] Hu Z P, Zhu Y P, Gao Z M, *et al.* CuO catalysts supported on activated red mud for efficient catalytic carbon monoxide oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **302**: 23-32.
- [13] Jayasankar K, Ray P K, Chaubey A K, *et al.* Production of pig iron from red mud waste fines using thermal plasma technology [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2012, **19**(8): 679-684.
- [14] Sahu M K, Mandal S, Dash S S, *et al.* Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, **1**(4): 1315-1324.
- [15] Isahak W N R W, Ramli Z A C, Ismail M W, *et al.* Adsorption-desorption of CO₂ on different type of copper oxides surfaces: physical and chemical attractions studies [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2013, **2**: 8-15.
- [16] 李勃, 陈方文, 肖佃师, 等. 颗粒粒径对低温氮吸附实验的影响——以五峰组-龙马溪组海相含气页岩为例 [J]. *中国矿业大学学报*, 2019, **48**(2): 395-404.
Li B, Chen F W, Xiao D S, *et al.* Effect of particle size on the experiment of low temperature nitrogen adsorption: a case study of marine gas shale in Wufeng-Longmaxi formation [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2019, **48**(2): 395-404.
- [17] Liu Y, Guo H G, Zhang Y L, *et al.* Fe@C carbonized resin for peroxymonosulfate activation and bisphenol S degradation [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **252**: 1042-1050.
- [18] Guru S, Amritphale S S, Mishra J, *et al.* Multicomponent red mud- polyester composites for neutron shielding Application [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, **224**: 369-375.
- [19] 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.
- [20] Venkatesan G, Narayanan S L. Synthesis of Fe₂O₃-coated and HCl-treated bauxite ore waste for the adsorption of arsenic (III) from aqueous solution; isotherm and kinetic models [J]. *Chemical Engineering Communications*, 2018, **205**(1): 34-46.
- [21] Trivedi P, Vasudevan D. Spectroscopic investigation of ciprofloxacin speciation at the goethite-water interface [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(9): 3153-3158.
- [22] Wu S H, Lin Y, Yang C P, *et al.* Enhanced activation of peroxymonosulfate by LaFeO₃ perovskite supported on Al₂O₃ for degradation of organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2019, **237**: 124478.
- [23] Lyu L, Zhang L L, Hu C. Galvanic-like cells produced by negative charge nonuniformity of lattice oxygen on d-TiCuAl-SiO₂ nanospheres for enhancement of Fenton-catalytic efficiency [J]. *Environmental Science Nano*, 2016, **3**(6): 1483-1492.
- [24] Feng Y, Wu D L, Liao C Z, *et al.* Red mud powders as low-cost and efficient catalysts for persulfate activation; pathways and reusability of mineralizing sulfadiazine [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, **167**: 136-145.
- [25] Zhang T, Zhu H B, Croue J P. Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe₂O₄ spinel in water; efficiency, stability, and mechanism [J].

- Environmental Science & Technology, 2013, **47** (6): 2784-2791.
- [26] Oh W D, Lua S K, Dong Z L, *et al.* Performance of magnetic activated carbon composite as peroxymonosulfate activator and regenerable adsorbent via sulfate radical-mediated oxidation processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **284**: 1-9.
- [27] 于永波, 黄湾, 董正玉, 等. N 原子杂化石墨烯高效活化过一硫酸盐降解 RBK5 染料废水[J]. 环境科学, 2019, **40** (7): 3154-3161.
Yu Y B, Huang W, Dong Z Y, *et al.* Degradation of RBK5 with peroxymonosulfate efficiently activated by N-doped graphene[J]. Environmental Science, 2019, **40**(7): 3154-3161.
- [28] 李晶, 鲍建国, 杜江坤, 等. Fe/Cu 双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制[J]. 环境科学, 2018, **39** (7): 3203-3211.
Li Jing, Bao J G, Du J K, *et al.* Degradation mechanism of tetracycline using Fe/Cu oxides as heterogeneous activators of peroxymonosulfate[J]. Environmental Science, 2018, **39** (7): 3203-3211.
- [29] Zhu S J, Xu Y P, Zhu Z G, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by magnetic Co-Fe/SiO₂ layered catalyst derived from iron sludge for ciprofloxacin degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **384**: 123298.
- [30] Deng J, Feng S F, Zhang K J, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using ordered mesoporous Co₃O₄ for the degradation of chloramphenicol at neutral pH [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **308**: 505-515.
- [31] 葛勇建, 蔡显威, 林翰, 等. 碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星[J]. 环境科学, 2017, **38** (12): 5116-5123.
Ge Y J, Cai X W, Lin H, *et al.* Base activation of peroxymonosulfate for the degradation of ciprofloxacin in water [J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 5116-5123.
- [32] Xu A H, Wei Y, Zou Q C, *et al.* The effects of nonredox metal ions on the activation of peroxymonosulfate for organic pollutants degradation in aqueous solution with cobalt based catalysts: A new mechanism investigation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **382**: 121081.
- [33] Zhao Y, Zhao Y S, Zhou R, *et al.* Insights into the degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution by α -MnO₂ nanowire activated persulfate: catalytic performance and kinetic modeling [J]. RSC Advances, 2016, **6**(42): 35441-35448.
- [34] Li C X, Wu J E, Peng W, *et al.* Peroxymonosulfate activation for efficient sulfamethoxazole degradation by Fe₃O₄/ β -FeOOH nanocomposites: coexistence of radical and non-radical reactions [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **356**: 904-914.
- [35] Du Y C, Ma W J, Liu P X, *et al.* Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles supported on titanate nanotubes (CoFe₂O₄/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **308**: 58-66.
- [36] Sturini M, Speltin A, Maraschi F, *et al.* Photochemical degradation of marbofloxacin and enrofloxacin in natural waters [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44** (12): 4564-4569.
- [37] Zhang L L, Tu J J, Lyu L, *et al.* Enhanced catalytic degradation of ciprofloxacin over Ce-doped OMS-2 microspheres [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, **181**: 561-569.
- [38] Zhang L L, Yue Q Y, Yang K L, *et al.* Enhanced phosphorus and ciprofloxacin removal in a modified BAF system by configuring Fe-C micro electrolysis: Investigation on pollutants removal and degradation mechanisms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, **342**: 705-714.
- [39] Chen L S, Yuan T J, Ni R, *et al.* Multivariate optimization of ciprofloxacin removal by polyvinylpyrrolidone stabilized NZVI/Cu bimetallic particles [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **365**: 183-192.
- [40] Li S, Hu J Y. Transformation products formation of ciprofloxacin in UVA/LED and UVA/LED/TiO₂ systems: impact of natural organic matter characteristics [J]. Water Research, 2018, **132**: 320-330.
- [41] Wachter N, Aquino J M, Denadai M, *et al.* Electrochemical degradation of the antibiotic ciprofloxacin in a flow reactor using distinct BDD anodes: Reaction kinetics, identification and toxicity of the degradation products [J]. Chemosphere, 2019, **234**: 461-470.
- [42] Nekouei F, Nekouei S. Comparative study of photocatalytic activities of Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O and ZnO nanostructures in ciprofloxacin degradation: Response surface methodology and kinetic studies [J]. Science of the Total Environment, 2017, **601-602**: 508-517.

CONTENTS

| | |
|--|--|
| PM _{2.5} Inversion Using Remote Sensing Data in Eastern China Based on Deep Learning | LIU Lin-yu, ZHANG Yong-jun, LI Yan-sheng, <i>et al.</i> (1513) |
| Regional Air Pollution Process in Winter over the Yangtze River Delta and Its Influence on Typical Northern Cities | LI Rui, LI Qing, XU Jian, <i>et al.</i> (1520) |
| Influencing Factors of Ozone Concentration in Xi'an Based on Generalized Additive Models | HUANG Xiao-gang, SHAO Tian-jie, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (1535) |
| Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in PM _{2.5} in Beijing and Six Surrounding Cities | ZHU Hong-xia, TAO Xue-mei, WANG Chao, <i>et al.</i> (1544) |
| Characteristics and Sources Apportionment of Fine Particulate Matter in a Typical Coastal City During the Heating Period | LI Ming-yan, YANG Wen, WEI Min, <i>et al.</i> (1550) |
| Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in Chengdu | WANG Lu, YUAN Liang, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1561) |
| Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer | YAO Qing, HAN Su-qin, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1573) |
| Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry | WU Jian, GAO Song, CHEN Xi, <i>et al.</i> (1582) |
| Characteristics of Condensable Particulate Matter in Ultra-low Emission Coal-Fired Power Plants | DENG Jian-guo, WANG Gang, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1589) |
| Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China | ZHANG Xin, ZHANG Yan, BI Zhi-lei, <i>et al.</i> (1594) |
| Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea | YANG Hong-fa, SHI Bin, ZHOU Yun-qiao, <i>et al.</i> (1607) |
| Analysis of Water Quality Change and Its Driving Factors of the Xiaqing River Estuary in Recent Ten Years | FAN Xin-feng, HAN Mei, WANG Lei, <i>et al.</i> (1619) |
| Distribution of Four Artificial Sweeteners in Water Treatment and Water Supply System in City H of Zhejiang Province | MA Xiao-yan, HU Hui, LU Si-jia, <i>et al.</i> (1629) |
| Changes in Epilithic Algae Community and Its Relationship with Environmental Factors in the Meixi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir | MI Wen-mei, SHI Jun-qiong, YANG Yan-jun, <i>et al.</i> (1636) |
| Succession Pattern of Phytoplankton and Its Drivers in Lake Luoma, Jiangsu Province | ZHANG Qing-ji, WANG Ye-yu, WANG Jin-dong, <i>et al.</i> (1648) |
| Relationship Between Diversity of Aquatic Plant Communities and Water Environmental Factors in Lhalu Wetland | WANG Jia-jun, TIAN Han-xin, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (1657) |
| Evolution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Community Based on Network Analysis in the Process of Spring Thermal Layer Formation in Zhoucun Reservoir | ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (1666) |
| Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Nitrogen and Phosphorus in Daihai Lake | ZHAO Li, CHEN Jun-yi, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1676) |
| Sediment Denitrification Rate and Its Response to Exogenous Carbon and Nitrogen in the Ponds and Bottomland of the Chaohu Lakeshore Zone | LI Ru-zhong, WANG Li, LIU Chao (1684) |
| Phosphate Control Effect and Water Body Remediation of Magnesium Modified Reed Biochar | DING Yu-qin, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (1692) |
| Efficiency of Magnesium Hydroxide Capping and Amendment to Control Phosphorus Release from Sediments | YANG Chun-yi, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (1700) |
| Characteristics of Chemical Fractions of Dissolved Organic Matter in Road Runoff in Beijing | CHEN Meng-yao, DU Xiao-li, YU Zhen-ya, <i>et al.</i> (1709) |
| 3D Porous Photothermal Materials for High Salt Wastewater Treatment | HUANG Le, XU Ying-feng, XIE Qian-qing, <i>et al.</i> (1716) |
| Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO ₂ Ceramic Ring Particle Electrode | SHI Qiu-jun, LIU An-di, TANG Bo-bin, <i>et al.</i> (1725) |
| Degradation of AO7 with Magnetic Fe ₃ O ₄ -CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System | XU Jie, WANG Lin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (1734) |
| Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism | SHI Jing-zhuan, WEI Hong, ZHOU Xiao-de, <i>et al.</i> (1743) |
| Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation | ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun, <i>et al.</i> (1752) |
| Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue | CHEN Li-yuan, LI Da-peng, ZHU Wen-juan, <i>et al.</i> (1761) |
| Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(II) | BI Jing-wang, SHAN Rui, HAN Jing, <i>et al.</i> (1770) |
| Construction and Denitrification Performance of A ² /O Based on Partial Nitrification Coupled with an ANAMMOX System | LIU Xiao-chai, RONG Yi, WEN Li-jie, <i>et al.</i> (1779) |
| Construction and Mechanism of Methanotroph-based Ultimate Denitrification System for Tailwater of Urban Sewage Plants | YANG Ya-nan, LI Yan-cheng, LI Jiang, <i>et al.</i> (1787) |
| Impact of Hydraulic Retention Time on Performance of Partial Nitrification Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor | WANG Jian-fang, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (1794) |
| Realization Process of Nitrification and Changes in Sludge Characteristics in Granular Sludge Reactor for Low Strength Sewage Treatment | ZHU Lin, CHENG Cheng, SONG Jia-jun, <i>et al.</i> (1801) |
| Characteristics of Organics Transformation and Sludge Morphology in an ABR for Sewage Treatment with Different HRTs | CHENG Cheng, ZHU Lin, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (1808) |
| Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO ₂) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge | YANG Bo, JIA Li-juan, XU Hui, <i>et al.</i> (1816) |
| Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities | LI Kuo, PENG Min, YANG Zheng, <i>et al.</i> (1825) |
| Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust of Lanzhou Schools Based on Random Forests | HU Meng-jun, WANG Jia, ZHANG Ya-yun, <i>et al.</i> (1838) |
| Contents, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils of Various Functional Zones in Yangzhou City, China | YAO Cheng, NI Jin-zhi, LIU Rui, <i>et al.</i> (1847) |
| Safety Assessment of Rice Planting in Soil Cadmium Geological Anomaly Areas in Southwest Guangxi | CHEN Tong-bin, PANG Rui, WANG Fo-peng, <i>et al.</i> (1855) |
| Bioavailability and Influencing Factors of Soil Cd in the Major Farming Areas of Chongqing | WANG Rui, HU Xiao-lan, ZHANG Yong-wen, <i>et al.</i> (1864) |
| Control of Cadmium Migration and Transformation in Alkaline Paddy Soil-Rice Using Cotton Stalk Biochar | LIU Shi-dou, ZHU Xin-ping, HAN Yao-guang, <i>et al.</i> (1871) |
| Reduction of Soil Cadmium Activity and Rice Cadmium Content by 4-year-consecutive Application of Organic Fertilizer | XUE Yi, YIN Ze-run, SHENG Hao, <i>et al.</i> (1880) |
| Effects of Nano-magnesium Hydroxide on the Forms of Cadmium in Different Types of Soil | DENG Ji-bao, ZHANG Chun-lai, XU Wei-hong (1888) |
| Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals | YIN Bing, WANG Jian-fei, SHI Sheng, <i>et al.</i> (1904) |
| Dynamic Effects of Different Biochars on Soil Properties and Crop Yield of Acid Farmland | YANG Cai-di, ZONG Yu-tong, LU Sheng-gao (1914) |
| Effects of Fertilizer Reduction and Application of Organic Fertilizer on Soil Nitrogen and Phosphorus Nutrients and Crop Yield in a Purple Soil Sloping Field | ZHU Hao-yu, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (1921) |
| Response of Nitrogen Loss Flux in Purple Soil Sloping Field to Reduced Fertilizer and Combining Straw | XIONG Zi-yi, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (1930) |
| Effect and Approach of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar to Improve Coastal Saline Soil | WU Dan, SUN Ping, LU Peng-zhan, <i>et al.</i> (1941) |
| Vertical Distribution of Soil Dissolved Carbon and Its Influencing Factors in the Artificial Shelterbelt Irrigated with Saline Water in an Extreme Drought Desert | MENG Tian-ge, WU Lu-yao, ZHANG Shao-lei, <i>et al.</i> (1950) |
| Response of Soil Enzyme Activity and Chemical Properties to Nitrogen Addition in a Korean Pine Plantation | LÜ Lai-xin, SONG Lei, LIU Zhi-li, <i>et al.</i> (1960) |
| Consumption Capacity of N ₂ O in Paddy Soil and the Response Mechanism of <i>nosZ-I</i> -containing Communities | GUO Jun-li, TIAN Mei-jie, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1968) |
| Predicting the Recycling Potential and Evaluating the Environmental Benefits of Waste Electrical and Electronic Equipment in Beijing-Tianjin-Hebei | CHEN Pan, SHI Xiao-qing (1976) |
| Relationship Between Urban Industrialization and PM _{2.5} Concentration in China and the Internal Mechanism of EKC | LI Ya-nan, DING Zhen-min, DENG Yuan-jie, <i>et al.</i> (1987) |