

网络出版时间:2015-01-19 09:19

DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2015.03.016

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20150119.0919.016.html>

超声/ $K_2S_2O_8$ 体系降解水中左旋氧氟沙星的研究

魏红, 杨虹, 高扬, 李明

(西安理工大学 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710048)

【摘要】 【目的】研究超声/ $K_2S_2O_8$ 体系对水中抗生素左旋氧氟沙星的降解效果。【方法】利用超声波粉碎装置, 采用 HPLC 分析法, 考察了反应条件、 $K_2S_2O_8$ 添加质量浓度、溶液初始 pH 值、左旋氧氟沙星初始质量浓度对水中左旋氧氟沙星降解率的影响, 并分析了左旋氧氟沙星降解过程中总有机碳(TOC)去除率及 HPLC 图谱的变化。【结果】与单独超声和 $K_2S_2O_8$ 氧化相比, 超声/ $K_2S_2O_8$ 对水中左旋氧氟沙星具有明显的降解效果, 这主要是因为体系中硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)的氧化作用所致。 $K_2S_2O_8$ 添加质量浓度在 1.0~4.0 g/L 时, 左旋氧氟沙星的降解率随其添加质量浓度的增大而提高; 超声/ $K_2S_2O_8$ 降解水中左旋氧氟沙星时, 体系 pH 在未调节(pH=7.14)条件下效果最佳; 左旋氧氟沙星初始质量浓度在 10~30 mg/L 时, 左旋氧氟沙星的降解率随其初始质量浓度的增加先升高后降低。超声/ $K_2S_2O_8$ 对左旋氧氟沙星的矿化效果也非常明显, 在超声功率为 195 W、pH=7.14、左旋氧氟沙星初始质量浓度为 20 mg/L、 $K_2S_2O_8$ 添加质量浓度为 4.0 g/L 条件下反应 240 min 时, 左旋氧氟沙星 TOC 的去除率达到 56.78%。HPLC 分析发现, 超声/ $K_2S_2O_8$ 体系降解左旋氧氟沙星的过程中有 3 种中间产物生成。【结论】超声/ $K_2S_2O_8$ 体系可有效降解水中的左旋氧氟沙星。

【关键词】 超声; $K_2S_2O_8$; 左旋氧氟沙星; 硫酸根自由基; 总有机碳(TOC); HPLC

【中图分类号】 X52

【文献标志码】 A

【文章编号】 1671-9387(2015)03-0169-06

Degradation of levofloxacin in aqueous solution using US/ $K_2S_2O_8$

WEI Hong, YANG Hong, GAO Yang, LI Ming

(Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shaanxi 710048, China)

Abstract: 【Objective】 Combined ultrasonic/ $K_2S_2O_8$ system was used to degrade levofloxacin in aqueous solution. 【Method】 Ultrasonic grinding device and HPLC were used to study the effects of reaction conditions, $K_2S_2O_8$ concentration, initial pH value and levofloxacin initial concentration on levofloxacin degradation. The removal of TOC and change in HPLC spectrum during levofloxacin degradation were analyzed as well. 【Result】 Compared to independent ultrasonic or $K_2S_2O_8$ oxidation, combined ultrasonic/ $K_2S_2O_8$ system had synergetic effect on degrading levofloxacin due to the oxidation ability of sulfate radicals ($SO_4^{\cdot-}$). The degradation rate of levofloxacin increased with $K_2S_2O_8$ concentration in the range of 1.0 to 4.0 g/L while the degradation rate decreased after initial increase when the initial concentration was in the range of 10 - 30 mg/L. Unchanged pH (7.14) had the best levofloxacin degradation rate. Ultrasonic/ $K_2S_2O_8$ system was also very effective for mineralization of levofloxacin. The TOC removal efficiency of 20 mg/L levofloxacin with ultrasound power of 195 W, pH of 7.14, and $K_2S_2O_8$ concentration of 4.0 g/L in 240 min was 56.78%. Three products were identified during levofloxacin oxidation by HPLC. 【Conclusion】

【收稿日期】 2013-11-04

【基金项目】 国家自然科学基金项目(51009115); 陕西省教育厅重点实验室项目(13JS067); 陕西省教育厅科学研究计划项目(2013JK0881); 陕西省水利科技项目(2013slkj-07); 西安理工大学创新基金项目(211302)

【作者简介】 魏红(1977-), 女, 陕西大荔人, 副教授, 博士, 主要从事水污染治理与修复研究。E-mail: weihong0921@xaut.edu.cn

Combined ultrasonic/ $K_2S_2O_8$ system can effectively degrade levofloxacin in aqueous solution.

Key words: ultrasonics; $K_2S_2O_8$; levofloxacin; sulfate radical; total organic carbon (TOC); HPLC

氟喹诺酮类抗生素(FQs)广泛用于人类医疗,在集约化畜牧养殖业中也用作饲料添加剂^[1]。由于分子中喹诺酮环有较强的化学稳定性,传统的生物处理技术对废水中喹诺酮类抗生素的去除效率不佳,因此氟喹诺酮类抗生素成为水环境中常常被检出的新兴污染物。据报道,不同国家污水厂在出水中检测出的氧氟沙星的质量浓度为 0.005~31.7 $\mu\text{g/L}$ ^[2-3]。尽管环境水体中抗生素的浓度很低,但环境水体中持续存在的抗生素可以选择性抑杀一些环境微生物,会诱导抗药菌群的产生,进而对人体健康和生态系统构成威胁^[4]。因此研究抗生素的处理技术具有重要意义。

高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, AOPs)一直是水环境污染控制领域的研究热点之一。AOPs 在反应过程中产生了氧化性极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)(氧化还原电位 $E_0 = 2.73 \text{ V}$),使水中的有机污染物直接矿化为 CO_2 、 H_2O 及其他无机物,或将污染物转化为低毒、易生物降解的小分子物质。近几年基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)($E_0 = 2.60 \text{ V}$)的 AOPs 技术也得到发展^[5-8]。目前基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化降解抗生素类污染物的研究鲜有报道。本试验在前期超声/ H_2O_2 降解左旋氧氟沙星的基础上^[9],继续选择水环境中频繁检出、难以生物降解的左旋氧氟沙星为研究对象,进一步研究了不同因素对超声/ $K_2S_2O_8$ 体系降解水中左旋氧氟沙星效果的影响,以为建立抗生素类污染物去除的新技术提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

$K_2S_2O_8$ (分析纯),天津市天力化学试剂有限公司生产;左旋氧氟沙星(纯度大于 99%),分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_4$,相对分子质量 361.37,新昌制药厂生产;氢氧化钠、盐酸(分析纯),天津傲然精细化工研究所生产;乙腈(色谱纯),美国天地试剂公司生产。

pHs-25 数显酸度计,上海虹益仪器仪表有限公司生产;JY92-II 超声波细胞粉碎机(配备直径 8 mm 的钛探头),宁波新芝仪器有限公司生产;Aglient1200 液相色谱仪,配备 G1311A 四元泵以及 G1314C XL 可变波长紫外检测器,安捷伦科技有限公司生产;Multi N/C 3000,德国耶拿分析仪器股份

公司生产,用于总有机碳(TOC)的测定。

1.2 方法

准确移取一定量的 1 000 mg/L 的左旋氧氟沙星溶液和一定量的 $K_2S_2O_8$ 到 250 mL 烧杯($d = 80 \text{ mm}$)中,反应液体积 100 mL,用 1.0 mol/L 的 NaOH 或 H_2SO_4 溶液调节 pH 值。然后将 JY92-II 超声波细胞粉碎机钛探头($d = 8 \text{ mm}$)插入溶液,探头浸没深度约 1 cm,钛脉冲(on/off)为 1 s/1 s,在标准大气压和避光条件下超声处理,每隔一定时间取样,测定溶液中左旋氧氟沙星的质量浓度。

1.2.1 反应条件对水中左旋氧氟沙星降解率的影响 当 $\text{pH} = 7.14$ 、超声功率 195 W、左旋氧氟沙星初始质量浓度为 20 mg/L 时,测算直接超声、 $K_2S_2O_8$ 氧化、超声/ $K_2S_2O_8$ 3 种条件下左旋氧氟沙星降解率的变化,其中 $K_2S_2O_8$ 的质量浓度为 1.0 g/L, $K_2S_2O_8$ 氧化条件下的搅拌速度为 200 r/min。

1.2.2 $K_2S_2O_8$ 添加质量浓度对水中左旋氧氟沙星降解率的影响 在 $\text{pH} = 7.14$ 、左旋氧氟沙星质量浓度 20 mg/L、超声功率为 195 W 的条件下, $K_2S_2O_8$ 添加质量浓度分别为 1.0,2.0,3.0,4.0 和 5.0 g/L 时,测算超声/ $K_2S_2O_8$ 体系下左旋氧氟沙星降解率的变化。

1.2.3 初始 pH 值对水中左旋氧氟沙星降解率的影响 在左旋氧氟沙星质量浓度为 20 mg/L、 $K_2S_2O_8$ 添加质量浓度为 4.0 g/L、超声功率 195 W 的条件下,采用 1.0 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节体系初始 pH 值分别为 3.01,5.12,9.07 和 11.05,并设 pH 不调节(7.14),测算超声/ $K_2S_2O_8$ 体系下左旋氧氟沙星降解率的变化。

1.2.4 左旋氧氟沙星质量浓度对其降解率的影响 在 $K_2S_2O_8$ 添加质量浓度为 4.0 g/L、超声功率为 195 W、 $\text{pH} = 7.14$ 的条件下,左旋氧氟沙星初始质量浓度分别为 10,20 和 30 mg/L 时,测算超声/ $K_2S_2O_8$ 体系下左旋氧氟沙星降解率的变化。

1.3 左旋氧氟沙星降解率的测定

左旋氧氟沙星质量浓度通过 Agilent 1200 高效液相色谱仪采用外标法定量测定;色谱分离条件为:色谱柱 Eclipse XDB-C18(150 mm \times 4.6 mm,5 μm),流动相为乙腈与甲酸水溶液(体积分数 0.2%)按照 20:80 体积比制备的混合溶液,检测波长 290 nm,流速 0.2 mL/min,进样量 10 μL ,柱温 30 $^\circ\text{C}$ 。

左旋氧氟沙星的降解率按照式(1)计算:

$$\text{降解率} = (C_0 - C) / C_0 \quad (1)$$

式中, C_0 和 C 分别为 0 和 t 时刻左旋氧氟沙星的质量浓度(mg/L)。

2 结果与分析

2.1 反应条件对水中左旋氧氟沙星降解率的影响

由图 1 可以看出,与直接超声、K₂S₂O₈ 单独氧化相比,超声/K₂S₂O₈ 对左旋氧氟沙星具有明显的降解作用。反应 240 min 时,直接超声、K₂S₂O₈ 单独氧化条件下左旋氧氟沙星的降解率分别为 2.52% 和 19.09%,而超声/K₂S₂O₈ 对左旋氧氟沙星的降解率可达 56.24%。

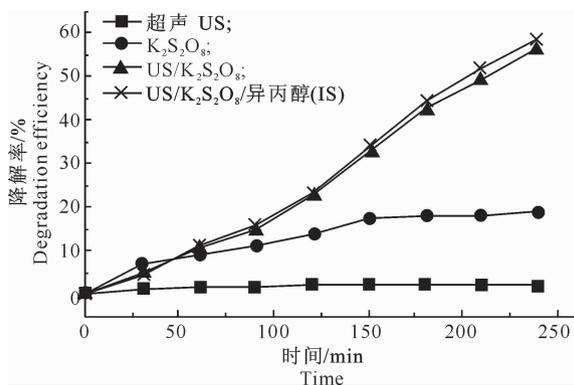


图 1 反应条件对水中左旋氧氟沙星降解率的影响

Fig. 1 Effects of experimental condition on degradation rate of levofloxacin

K₂S₂O₈ 是较强的氧化剂,在水中电离产生过硫酸根离子 S₂O₈²⁻,其 E_h 为 2.01 V,大于 H₂O₂ ($E_h = 1.70$ V)。柳润生等^[10]通过循环伏安法研究发现,氧氟沙星盐酸溶液在峰电位 $E_{pa} = 1.02$ V 处存在不可逆氧化峰。因此从热力学分析,K₂S₂O₈ 能够与左旋氧氟沙星发生氧化反应,且比 H₂O₂ 氧化左旋氧氟沙星的降解率(6.74%)高得多^[9]。

超声/K₂S₂O₈ 体系增强了左旋氧氟沙星的降解,这主要是因为是在超声条件下,K₂S₂O₈ 分解为 SO₄⁻ (式(2)),使得反应体系中 SO₄⁻ 的产生量增加,而 SO₄⁻ 是很强的氧化剂,其氧化性接近 ·OH,能够降解大部分有机污染物,特别是含有苯环的物质^[5,11],因此当体系中有 K₂S₂O₈ 存在时,提高了对左旋氧氟沙星的降解率。此外,由于 SO₄⁻ 水解,体系 pH 降低(本试验过程中,pH 值从 7.14 降低到 2.19),同时生成 ·OH(式(3)),这对污染物的超声降解也有一定贡献^[12]。向超声/K₂S₂O₈ 体系中加入 ·OH 清除剂——异丙醇(Isopropanol, IS),左旋

氧氟沙星的降解率保持不变(图 1)。这表明在本试验条件下,超声/K₂S₂O₈ 体系增强左旋氧氟沙星的降解主要是由于 SO₄⁻ 的氧化作用所致。

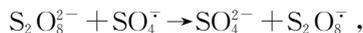


2.2 K₂S₂O₈ 质量浓度对水中左旋氧氟沙星降解率的影响

由图 2 可以看出,在本试验条件下,K₂S₂O₈ 的添加质量浓度分别为 1.0, 2.0, 3.0 和 4.0 g/L 时,左旋氧氟沙星的降解率随 K₂S₂O₈ 质量浓度的增大而提高,反应 240 min 时,左旋氧氟沙星的降解率分别为 56.24%, 71.05%, 83.51% 和 98.52%。这是因为随着 K₂S₂O₈ 质量浓度的增加,体系产生了更多的 SO₄⁻,从而促进了左旋氧氟沙星的降解。当 K₂S₂O₈ 的质量浓度从 4.0 g/L 增加到 5.0 g/L 时,左旋氧氟沙星的降解率有所降低,反应 240 min 时,降解率为 80.89%。这是因为当 K₂S₂O₈ 质量浓度过高时,瞬间产生的大量 SO₄⁻ 会彼此反应淬灭(式(4));此外,过量的 S₂O₈²⁻ 也能够捕获体系中生成的 SO₄⁻ (式(5))^[13]。因此本试验条件下,K₂S₂O₈ 的适宜添加质量浓度为 4.0 g/L。



$$k = 4.0 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}); \quad (4)$$



$$k = 6.1 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}). \quad (5)$$

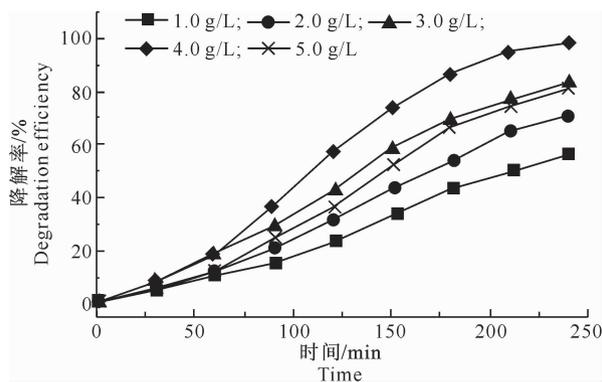


图 2 K₂S₂O₈ 质量浓度对水中左旋氧氟沙星降解率的影响

Fig. 2 Effect of K₂S₂O₈ concentration on levofloxacin degradation rate

2.3 初始 pH 值对水中左旋氧氟沙星降解率的影响

由图 3 可以看出,pH 为 3.01~7.14 时,左旋氧氟沙星的降解率随着 pH 的升高而提高;之后随着 pH 继续增加,左旋氧氟沙星降解率有所降低。反

应 240 min, pH 值分别为 3.01, 5.12, 7.14, 9.07 和 11.05 时, 左旋氧氟沙星的降解率分别为 72.19%, 88.06%, 98.52%, 64.80% 和 72.61%。

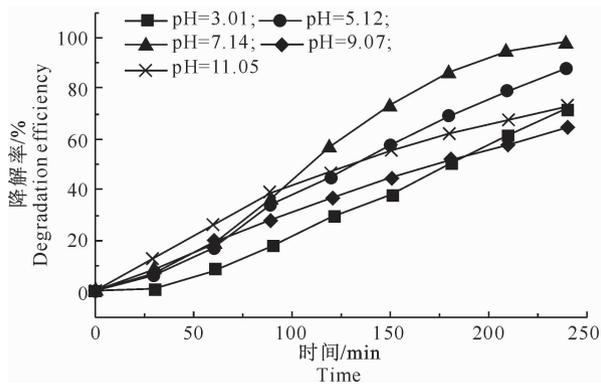


图 3 体系初始 pH 值对水中左旋氧氟沙星降解率的影响

Fig. 3 Effect of initial pH value on levofloxacin degradation rate

溶液初始 pH 值对有机污染物超声降解的影响非常复杂。首先, 喹诺酮类抗生素水溶性较强, 很难进入空化泡, 不存在空化泡内的热解, 因此左旋氧氟沙星主要在空化泡界面或者溶液中进行分解^[14]。左旋氧氟沙星同时具有碱性和酸性基团 (pK_{a1} 和 pK_{a2} 分别为 5.7 和 7.9), 其水溶性、亲水性取决于体系的 pH 值, 体系 pH 为 5.7~7.9 时左旋氧氟沙星以两性离子存在, 容易吸附在空化泡界面, 受到自由基的进攻。采用零级反应动力学方程 ($(C_0 - C) = kt$, 式中 C_0 、 C 分别为 0 和 t 时刻反应物的质量浓度 (mg/L), t 为时间 (min), k 为零级速率常数 (mg/(L·min))) 对不同 pH 条件下左旋氧氟沙星的降解过程进行拟合, 结果见表 1。由表 1 可以看出, k 值与左旋氧氟沙星在不同 pH 值的形态分布相关, 与超声/ H_2O_2 降解左旋氧氟沙星的结果一致^[9]。

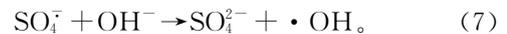
表 1 pH 值对水中左旋氧氟沙星质量浓度变化的零级反应动力学方程

Table 1 Zero-order kinetic parameters of levofloxacin degradation with different pH values

pH	$k/(mg \cdot L^{-1} \cdot min^{-1})$	r^2
3.01	5.99	0.979
5.12	7.35	0.994
7.14	8.70	0.965
9.07	5.40	0.991
11.05	5.97	0.964

另外, 从 $K_2S_2O_8$ 的角度分析, 酸性条件下, $S_2O_8^{2-}$ 与 SO_4^{2-} 通过一系列反应生成氧化性较弱的基团, 如 $HS_2O_8^-$ (式(6))、 $H_2S_2O_5$ 、 $SO_4^{\cdot-}$ 和 HSO_4^- ,

降低了反应的活性与效率^[15]; 碱性条件下, SO_4^{2-} 与 OH^- 反应转化为 $\cdot OH$ (式(7)), 而碱性条件下 $\cdot OH$ 的 E_b (1.8 V) 小于酸性条件下 (2.7 V)。



2.4 左旋氧氟沙星初始质量浓度对其降解率的影响

由图 4 可以看出, 当反应 100 min 后, 随着左旋氧氟沙星质量浓度的升高, 其降解率呈先升后降的趋势。超声 240 min, 左旋氧氟沙星的初始质量浓度依次为 10, 20 和 30 mg/L 时, 其降解率分别为 85.04%, 98.52% 和 70.51%。与超声/ H_2O_2 降解左旋氧氟沙星的结果一致^[9,16]。左旋氧氟沙星不易挥发, 很难进入空化泡, 不存在空化泡内的热解, 主要在于液相媒介和气液界面的 $SO_4^{\cdot-}$ 氧化, 当空化条件一定时, 体系中 $SO_4^{\cdot-}$ 的产生量一定, 溶液中左旋氧氟沙星的降解量随其初始质量浓度的增加而增加。此外, 左旋氧氟沙星初始质量浓度的增加, 会减少污染物分子与活性反应组分之间的反应概率, 反应过程中的中间产物也会消耗 $SO_4^{\cdot-}$, 导致污染物及其降解产物与 $SO_4^{\cdot-}$ 的竞争。因此, 当左旋氧氟沙星质量浓度达到一定值后, 其降解率随初始质量浓度的升高而下降。

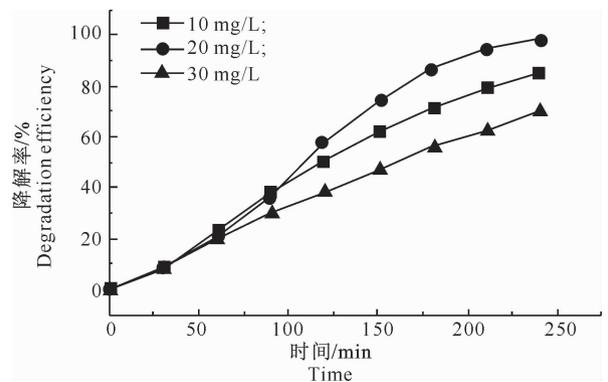


图 4 水中左旋氧氟沙星初始质量浓度对其降解率的影响

Fig. 4 Effects of levofloxacin initial concentration on the ultrasonic degradation rate

2.5 超声/ $K_2S_2O_8$ 体系降解水中左旋氧氟沙星过程中 TOC 去除率的变化

当左旋氧氟沙星初始质量浓度为 20 mg/L、超声功率为 195 W、 $K_2S_2O_8$ 添加质量浓度为 4.0 g/L, pH 不调节 (7.14) 时, 超声 0~240 min, 在超声/ $K_2S_2O_8$ 条件下 TOC 的变化如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 随着反应时间的延长, 溶液中

TOC 质量浓度逐渐降低,TOC 去除率逐渐增加,至反应 240 min 时,TOC 质量浓度由 17.45 mg/L 降低为 7.543 mg/L,去除率为 56.78%,而相同条件下左旋氧氟沙星的去除率为 98.52%。说明超声/ $K_2S_2O_8$ 体系对左旋氧氟沙星的降解速率快于矿化速度,完全矿化需要更长的时间,这可能与形成的中间产物难氧化有关。

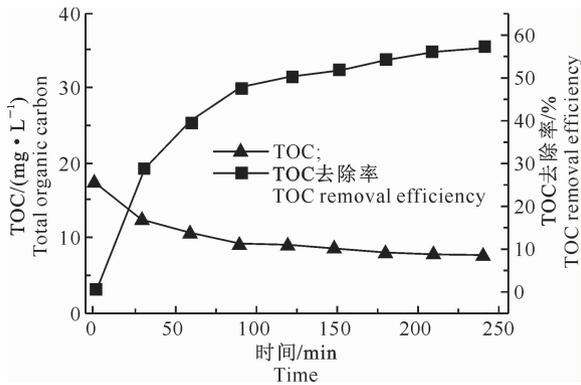


图5 超声/ $K_2S_2O_8$ 体系降解水中左旋氧氟沙星过程中 TOC 去除率的变化

Fig. 5 Effects of US/ $K_2S_2O_8$ on levofloxacin TOC removal

2.6 超声/ $K_2S_2O_8$ 降解水中左旋氧氟沙星过程中 HPLC 的变化

当左旋氧氟沙星初始质量浓度为 10 mg/L、pH=7.14、 $K_2S_2O_8$ 添加质量浓度为 4.0 g/L、超声功率为 195 W 时,超声/ $K_2S_2O_8$ 降解水中左旋氧氟沙星过程中 HPLC 图谱的变化情况见图 6。

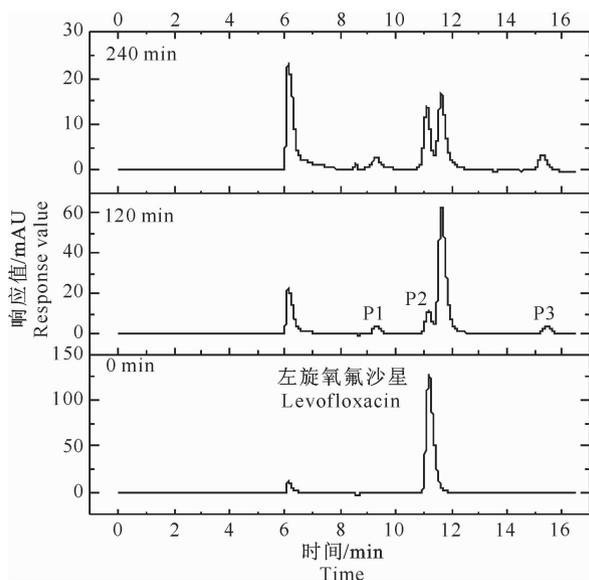


图6 超声/ $K_2S_2O_8$ 降解水中左旋氧氟沙星过程中 HPLC 图谱的变化

Fig. 6 Changes in HPLC spectrum during levofloxacin degradation by ultrasonic/ $K_2S_2O_8$ system

由图 6 可以看出,在本试验 HPLC 分析条件下,左旋氧氟沙星的保留时间 $t_R=11.172$ min,随着反应的进行, $t_R=11.172$ min 的峰面积和峰高不断减小,同时出现 3 个新的产物峰,对应的保留时间分别为 9.301,11.210 和 15.421 min,说明左旋氧氟沙星得到有效降解。中间产物的结构和降解路径还有待于进一步用 HPLC/MS 进行分析。

3 结论

1) 与直接超声、 $K_2S_2O_8$ 氧化相比,超声/ $K_2S_2O_8$ 对水中左旋氧氟沙星具有明显的降解作用。 $K_2S_2O_8$ 添加质量浓度在 1.0~4.0 g/L 时,左旋氧氟沙星的降解率随 $K_2S_2O_8$ 添加质量浓度的增大而提高,反应 240 min 时降解率达到 98.52%。

2) 体系初始 pH 对水中左旋氧氟沙星的降解率有重要影响,pH 不调节(pH=7.14)时左旋氧氟沙星降解率最高;左旋氧氟沙星的降解率随其初始质量浓度的增加先增大后降低,在其质量浓度为 20 mg/L 时最高。

3) 当左旋氧氟沙星初始质量浓度为 20 mg/L、超声功率为 195 W、 $K_2S_2O_8$ 添加质量浓度为 4.0 g/L、pH 不调时,TOC 去除率随反应时间延长而增加,说明左旋氧氟沙星发生了一定程度的矿化。HPLC 图谱表明,左旋氧氟沙星发生了有效降解,同时有 3 个新的产物生成。

[参考文献]

- [1] Kools S A E, Moltmann J F, Knacker T. Estimating the use of veterinary medicines in the European union [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2008, 50: 59-65.
- [2] Fatta-Kassinos D, Vasquez M I, Kümmerer K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes-degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency [J]. Chemosphere, 2011, 85: 693-709.
- [3] Radjenovic J, Petrovic M, Barcelo D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment [J]. Water Research, 2009, 43: 831-841.
- [4] Volmer D A, Mansoori B, Locke S. Study of 4-quinolone antibiotics in biological samples by short-column liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Analysis Chemistry, 1997, 69(9): 4143-4155.
- [5] Hou L W, Zhang H, Xue X F. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water [J]. Separation and

- Purification Technology, 2012, 84(9): 147-152.
- [6] Xu L, Yuan R X, Guo Y G, et al. Sulfate radical-induced degradation of 2,4,6-trichlorophenol: A de novo formation of chlorinated compounds [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 217(1): 169-173.
- [7] Fang G D, Dionysiou D D, Zhou D M, et al. Transformation of polychlorinated biphenyls by persulfate at ambient temperature [J]. Chemosphere, 2013, 90(5): 1573-1580.
- [8] 郑伟, 张金凤, 王联红, 等. 柠檬酸-Fe(II)/K₂S₂O₈ 对敌草隆降解的研究 [J]. 环境化学, 2008, 27(1): 19-22.
Zheng W, Zhang J F, Wang L H, et al. Degradation of diuron by citric acid-iron(II) catalyzed potassium persulfate [J]. Environmental Chemistry, 2008, 27(1): 19-22. (in Chinese)
- [9] 魏红, 李娟, 李克斌, 等. 左氧氟沙星的超声/H₂O₂ 超声联合降解研究 [J]. 中国环境科学, 2013, 33(2): 257-262.
Wei H, Li J, Li K B, et al. Degradation of levofloxacin by sonolysis-assisted H₂O₂ in aqueous solution [J]. China Environmental Science, 2013, 33(2): 257-262. (in Chinese)
- [10] 柳闽生, 何风云, 曹小华, 等. 氧氟沙星光谱性质及其在碳糊电极上的电化学行为研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2011, 35(2): 187-190.
Liu M S, He F Y, Cao X H, et al. The study on the spectroscopic and electrochemical properties of ofloxacin [J]. Journal of Jiangxi Normal University: Natural Science, 2011, 35(2): 187-190. (in Chinese)
- [11] Yang Q, Choi H, Chen Y, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by supported cobalt catalysts for the degradation of 2,4-dichlorophenol in water: The effect of support cobalt precursor and UV radiation [J]. Appl Catal B: Environ, 2008, 77: 300-307.
- [12] Chen W S, Su Y C. Removal of dinitrotoluenes in wastewater by sono-activated persulfate [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2012, 19: 921-927.
- [13] Criquet J, Vel Leitner N K. Degradation of acetic acid with sulphate radical generated by persulfate ions photolysis [J]. Chemosphere, 2009, 77: 194-200.
- [14] Guo W L, Shi Y H, Wang H Z, et al. Intensification of sonochemical degradation of antibiotics levofloxacin using carbon tetrachloride [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17: 680-684.
- [15] 张成. 基于硫酸根自由基的过硫酸钠高级氧化法氧化降解染料的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
Zhang C. Research of the oxidation degradation of the dyes by the sulfate free radicals generated by sodium persulfate [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012. (in Chinese)
- [16] Wang J G, Wang X K, Guo P Q, et al. Degradation of reactive brilliant red K-2BP in aqueous solution using swirling jet-induced cavitation combined with H₂O₂ [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011, 18: 494-500.

(上接第 168 页)

- [19] 郭兆元. 陕西土壤 [M]. 北京: 科学出版社, 1992.
Guo Z Y. Shaanxi soil [M]. Beijing: Science Press, 1992. (in Chinese)
- [20] 镇安土壤普查办公室. 镇安土壤 [R]. 镇安: 镇安土壤普查办公室, 1986.
Zhen'an Soil Census Office. Zhen'an soil [R]. Zhen'an: Zhen'an Soil Census Office, 1986. (in Chinese)
- [21] Combardella C A, Mooran T B, Novak J M, et al. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils [J]. Soil Sci Am J, 1994, 58(5): 1501-1511.
- [22] 崔潇潇, 高原, 吕贻忠. 北京市大兴区土壤肥力的空间变异 [J]. 农业工程学报, 2010, 26(9): 327-333.
Cui X X, Gao Y, Lü Y Z. Spatial variability of soil fertility in Daxing district of Beijing [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2010, 26(9): 327-333. (in Chinese)
- [23] 郭旭东, 傅伯杰, 陈利顶, 等. 河北省遵化平原土壤养分的时空变异特征: 变异函数与 Kriging 插值分析 [J]. 地理学报, 2000, 55(5): 555-566.
Guo X D, Fu B J, Chen L D, et al. The spatio-temporal variability of soil nutrients in Zunhua Plain of Hebei province: Semivariogram and Kriging analysis [J]. Acta Geographica Sinica, 2000, 55(5): 555-566. (in Chinese)
- [24] 张敏, 贺鹏飞, 陈伟强. 基于 GIS 和地统计学的土壤养分空间变异分析 [J]. 东北农业大学学报, 2010, 41(3): 53-58.
Zhang M, He P F, Chen W Q. Spatio-temporal variability analysis of soil nutrients based on GIS and geostatistics [J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2010, 41(3): 53-58. (in Chinese)
- [25] 许泉, 芮雯奕, 刘家龙, 等. 我国农田土壤碳氮耦合特征的区域差异 [J]. 生态与农村环境学报, 2006, 22(3): 57-60.
Xu Q, Rui W Y, Liu J L, et al. Spatial variation of coupling characteristics of soil carbon and nitrogen in farm land of China [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2006, 22(3): 57-60. (in Chinese)
- [26] 陈同斌, 陈世庆, 徐鸿涛, 等. 中国农用化肥氮磷钾需求比例的研究 [J]. 地理学报, 1998, 53(1): 32-41.
Chen T B, Chen S Q, Xu H T, et al. Simulation study on ratios of nitrogen, phosphorus and potassium fertilizers required in the crop production in China [J]. Acta Geographica Sinica, 1998, 53(1): 32-41. (in Chinese)