

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

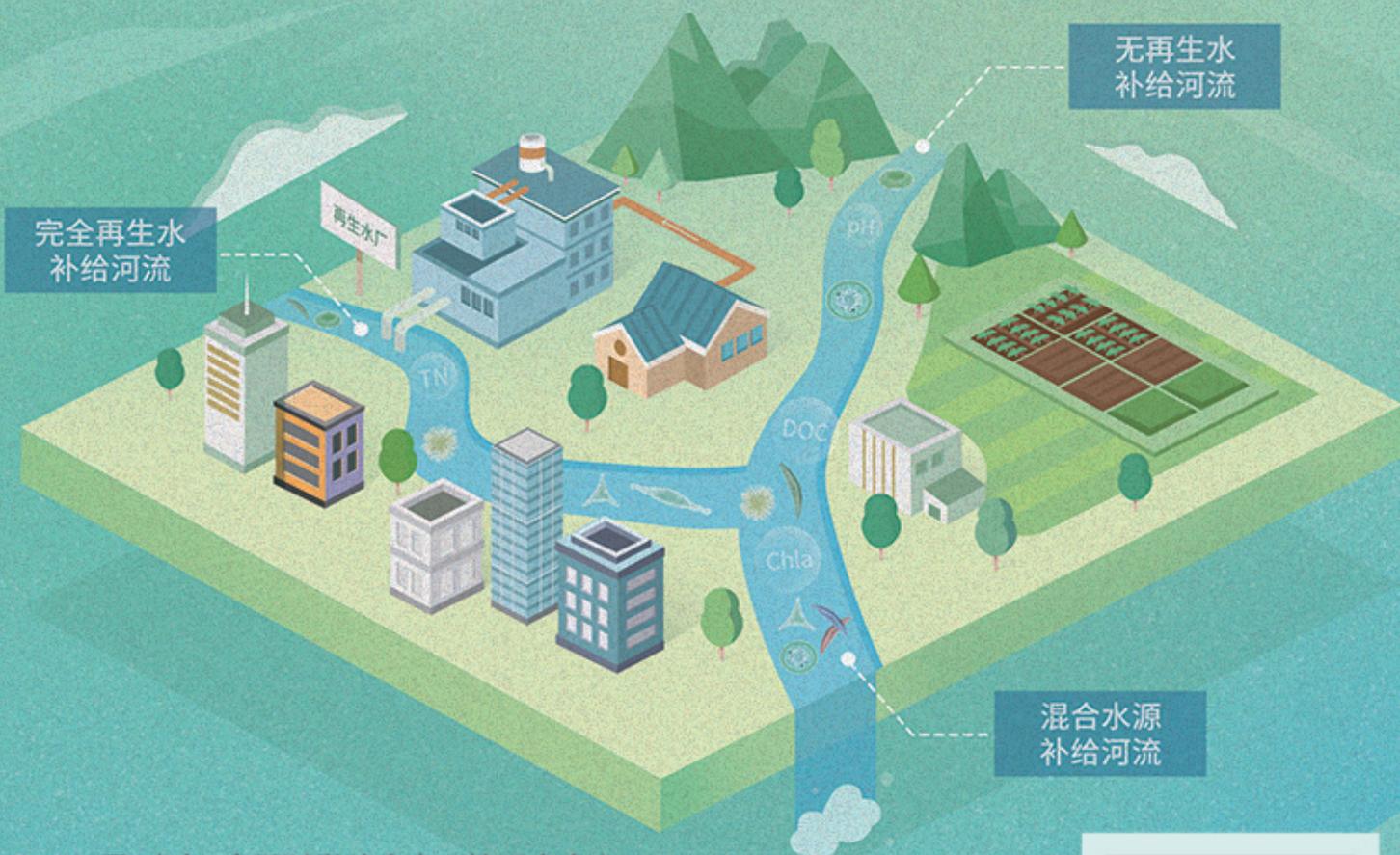
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系

侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年12月

第43卷 第12期

Vol.43 No.12

目次(卷终)

关中平原城市群 PM_{2.5} 时空演变格局及其影响因素 张军, 金梓函, 王玥, 李旭, 戴恩华(5333)

中原城市群 PM_{2.5} 浓度驱动因子联动效应及非线性影响 周志衡, 周廷刚, 秦宁(5344)

长株潭城市群 PM_{2.5} 和 O₃ 浓度时空分布特征及影响因素分析 刘贤赵, 张国桥, 杨文涛, 吴业荣, 李朝奎, 任毅(5354)

张掖市城区大气细颗粒物 PM_{2.5} 的化学组成及来源解析 潘成珂, 黄韬, 高宏, 常莉敏, 宋世杰, 毛潇萱, 王佳欣, 赵渊, 马建民(5367)

2018~2019年冬季天津和青岛 PM_{2.5} 中重金属污染特征与健康风险评估 赵明升, 任丽红, 李刚, 刘亚妮, 赵刚, 张佳浩, 高元官, 杨小阳(5376)

青岛大气降水中金属浓度、溶解度及其来源解析 孔令冬, 祁建华, 张旭(5387)

2015~2021年陕西关中城市群臭氧污染变化趋势 赵伟, 王硕, 庞晓蝶, 高博, 卢清, 刘明, 陈来国, 范绍佳(5399)

海南省背景区域臭氧及其前体物污染特征 谢文晶, 邢巧, 谢东海, 吴晓晨, 胡珊珊, 徐文帅(5407)

基于双维度校验的珠三角区域臭氧生成机制长期时空演化特征识别 杨雷峰, 谢丹平, 杨俊, 韩静磊, 刘丽君, 袁自冰(5421)

郑州市夏季大气 VOCs 污染特征及来源解析 齐一谨, 王玲玲, 倪经纬, 何海洋, 赵东旭, 龚山陵(5429)

兰州市夏季挥发性有机物污染特征及来源解析 杨燕萍, 陈强, 孟宪红, 孙健, 王莉娜, 陶会杰, 杨丽丽(5442)

地下停车场 VOCs 污染特征与健康风险评估 刘妍, 杨宁, 孙露娜, 吴亚君, 宋鹏飞, 赵耀, 姜昆, 毛洪钧(5453)

缸内直喷汽油车颗粒物化学组分特征 李家琛, 葛蕴珊, 王浩浩, 王欣, 郝利君, 谭建伟(5464)

废弃物焚烧处理温室气体排放情景模拟与预测 严薇, 刘舒乐, 吴正方, 高庆先, 杜海波, 马占云, 冯鹏(5470)

长江颗粒(类)金属元素分布、来源和向海输送 刘珈铭, 吴文涛, 刘笑天, 刘军, 王昊, 臧家业, 张爱军, 冉祥滨(5478)

澜沧江水系氮磷污染及硝酸盐来源解析 郭树芳, 陈安强, 刁斌, 居学海, 黄宏坤, 刘建香, 毛妍婷, 郭云周, 雷宝坤(5491)

小浪底水库水沙调控期滨河湿地地下水与河水转化关系 肖春艳, 刘怡凡, 赵同谦, 郭晓明, 陈飞宏, 杨晨(5499)

磨刀门水道输水水库群饮用水水源水质的时空变化 张坤锋, 昌盛, 张琦, 王思瑞, 谢琼, 张茉莉, 樊月婷, 杨光, 付青(5509)

疫情背景下长江中游地区典型饮用水源中 PPCPs 分布特征与风险评估 樊月婷, 昌盛, 张坤锋, 涂响, 杨光, 王山军, 张茉莉, 谢琼, 付青(5522)

北江中上游地表水和沉积物中 PAHs 和 PCBs 污染特征和风险评估 昌盛, 白云松, 涂响, 付青, 张坤锋, 潘杨, 王山军, 杨光, 汪星(5534)

平朔矿区不同水体水化学特征及氟分布成因 孙龙, 刘廷奎, 段利民, 张文瑞, 郑国峰(5547)

三峡水库典型消落带土壤 DOM 组分特征及其对有效态镉释放影响 张宝豪, 武亚遵, 徐东昱, 高丽, 李艳艳, 王启文, 高博(5560)

不同溶解氧条件下沉积物-水体系磷循环 刘笑天, 刘军, 王以斌, 刘珈铭, 吴文涛, 冯耀, 臧家业, 冉祥滨(5571)

2011~2019年鄱阳湖水质演化特征及主要污染因子解析 谢慧钰, 胡梅, 嵇晓燕, 曹炳伟, 贾世琪, 徐建, 金小伟(5585)

乌梁素海表层沉积物中营养盐和重金属分布特征以及风险评估 杜彩丽, 黎佳茜, 李国文, 李晓光, 赵琛, 张列宇(5598)

生物炭吸附雨水径流难生物降解有机氮效能及机制 苏增辉, 孙萍, 陈友媛, 罗冠杨, 王秀海, 郑天元(5608)

不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系 侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中(5616)

锰氧化物改性生物炭基质材料对典型喹诺酮类抗生素的吸附及其在人工湿地的应用 高惠子, 田伟君, 张子钰, 邹梦圆, 杨淑洁, 赵婧, 储美乐, 江俊峰(5627)

KOH 活化小麦秸秆生物炭对废水中四环素的高效去除 徐晋, 马一凡, 姚国庆, 张宇珊, 杨李琪, 周娜, 范世锁(5635)

改性凹凸棒负载硫化亚铁的制备及其对水中 Mo(VI) 的吸附机制 练建军, 邹洪艳, 叶天然, 孔巧平, 徐晴, 吴朝阳, 陈波, 牛司平(5647)

桉树生物炭负载绿色合成纳米零价铁去除水中 Cr(VI) 刘沁文, 丁爱中, 梁信, 谢颖辉, 鄢俊彬, 李娜(5657)

镁改性硅藻土回收废水氮磷产物对水中 Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 的去除 吴盈秋, 夏鹏, 李远, 王学江(5667)

钠化改性河南南部膨润土吸附亚甲基蓝性能分析 程飞鹏, 杨冬亮, 常乐, 吴登峰(5676)

上海市典型工业用地土壤和地下水重金属复合污染特征及生态风险评估 李晓曼, 李青青, 杨洁, 黄沈发, 张施阳, 吉敏(5687)

重庆市煤矸山周边农用地土壤重金属污染评价和定量溯源解析 马杰, 刘萍, 刘今朝, 郭春会, 张秀, 王玲灵(5698)

典型石油场地周边土壤重金属形态特征及源解析 官健, 何连生, 李强, 王耀锋, 曹莹, 刘晓雪, 高存富(5710)

基于 PMF 模型的垃圾焚烧厂周边农田土壤重金属源解析 张恬雨, 胡恭任, 于瑞莲, 林承奇, 黄华斌(5718)

香河县农田土壤重金属污染生态与健康风险评估 陈瑜佳, 屈星辰, 张斌, 李现涛, 朱国平, 查同刚(5728)

地质构造单元交接带表土中重金属污染特征对比及源解析:以重庆城口地区为例 刘永林, 吴梅, 刘睿, 李军, 倪润祥, 刘双燕, 田兴磊, 赵家宇, 刘怡, 夏传波(5742)

新疆典型地区植物和土壤多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评估 杨北辰, 解启来, 郑芊, 郑晓波, 叶金明, 唐成金, 梁晓晖(5751)

肥料调控强化象草对重度 Cd 污染农田修复效果 伍港繁, 周航, 唐棋, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒(5761)

微碱性土壤施用烟秆生物炭与磷酸盐降低小麦籽粒镉积累 杨艳征, 张银鸽, 李畅, 扶海超, 秦世玉, 王龙, 刘亥扬, 刘红恩, 唯福庆, 赵鹏(5769)

产多胺细菌提高小麦 Cd 抗性和消减 Cd 吸收机制 姬明飞, 吴雪姣, 李晚哲, 陈兆进, 姚伦广, 张君, 庞发虎, 韩辉(5778)

硫酸盐还原菌对碱性和酸性农田土壤中重金属的钝化效果及其作用机制 高羽, 刘雨辰, 郭晓芳, 吉莉, 张桂香, 张哲海, 夏红丽, 何文峰, 张博远(5789)

巨大芽孢杆菌对土壤理化性质及植物富集镉的影响 王萍, 李一曼, 王雪佳, 许亚琼, 张书强, 李倩, 徐凯莉, 李荣华, 张增强(5798)

嘉陵江滨岸带不同土地利用类型土壤真菌群落结构与功能多样性 竹兰萍, 徐飞, 王佳颖, 朱智豪, 张拓, 张富斌(5808)

添加生物炭对琼北地区双季稻田生物固氮的影响 赵炎, 袁新生, 唐瑞杰, 邵晓辉, 李凯凯, 文昌丽, 陈琦琦, 伍延正, 孟磊, 汤水荣(5819)

基于 g-C₃N₄ 研究环境中甲氧苄啶的光降解行为及其毒性 朱娜, 王星阳, 焦俊恒, 王磊, 梁栋, 李广科, 桑楠(5832)

“双碳”目标下中国省域碳排放核算分析 杨柏, 秦广鹏, 郭钦(5840)

长株潭城市群地类转移的碳传导效应与预测 杨旭, 刘贤赵(5850)

基于分类的张家港市生活垃圾典型处置情景环境效益分析 张涛, 郑钧文, 孙煜琛, 白冬锐, 杨婷, 张冰, 郭含文, 陈坦, 王洪涛(5861)

《环境科学》第43卷(2022年)总目录 (5873)

《环境科学》征订启事(5386) 《环境科学》征稿简则(5521) 信息(5607,5741,5768)

基于g-C₃N₄ 研究环境中甲氧苄啉的光降解行为及其毒性

朱娜¹, 王星阳¹, 焦俊恒¹, 王磊¹, 梁栋², 李广科¹, 桑楠^{1*}

(1. 山西大学环境与资源学院, 太原 030006; 2. 中北大学化学工程与技术学院, 太原 030051)

摘要: 为研究残留抗生素在不同环境介质中的可见光降解行为特征, 借助非金属和生物相容的石墨相氮化碳(g-C₃N₄)构建恒温恒湿和快速模拟可见光降解的实验环境, 考察甲氧苄啉(TMP)进入不同环境(水、大气颗粒物和土壤)中的光降解过程与机制, 并深入探讨TMP降解前后毒性变化规律. 结果表明, 用氙灯模拟太阳光和g-C₃N₄共存下, 水、大气颗粒物和土壤中TMP经光照3 h后降解率分别为89.2%、35.8%和16.9%, 同时发现参与水体TMP光降解的主要活性物质是·OH, 而在大气颗粒物和土壤介质中光降解过程主要受·O₂⁻控制. 与大气颗粒物、土壤相比, 水中TMP光解后可生成较为稳定的羰基化中间产物(m/z, 305), 水生毒性试验结果表明TMP光解产物对斜生栅藻表现出较原药更强的毒性, 可显著抑制藻细胞生长率、叶绿素a和b的含量, 并引起细胞氧化应激.

关键词: 甲氧苄啉; 氮化碳; 光降解; 毒性; 环境介质

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)12-5832-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202204194

Photodegradation Behaviors and Toxicity Characteristics of Trimethoprim into Different Environmental Media with the Presence of g-C₃N₄

ZHU Na¹, WANG Xing-yang¹, JIAO Jun-heng¹, WANG Lei¹, LIANG Dong², LI Guang-ke¹, SANG Nan^{1*}

(1. College of Environment and Resource, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: To investigate the photochemical behaviors of antibiotic residues in different environmental media, this study examined the photodegradation characteristics of trimethoprim (TMP) in water, atmospheric particulate matter, and soil under the coexistence of graphite carbon nitride (g-C₃N₄) and further evaluated its aquatic toxicity variation before and after visible light degradation. The results showed that the degradation rates of TMP separately reached 89.2%, 35.8%, and 16.9% in water, atmospheric particulate matter, and soil. Free radical trapping experiments found that ·OH played an important role during the photodegradation process in water, whereas ·O₂⁻ was shown to be the dominant active species in atmospheric particulate matter and soil. The photodegradation of TMP in water generated more stable carbonylation intermediates (m/z, 305), unlike the processes in soil and atmospheric particulates. Further aquatic toxicity tests demonstrated that photodegradation products of TMP showed stronger toxicity to *Scenedesmus obliquus* than the original TMP, which significantly inhibited the growth rate of algal cells and the contents of chlorophyll a and b and caused cellular oxidative stress.

Key words: trimethoprim; carbon nitride; photodegradation; toxicity; environmental media

抗生素过量使用与处理不当极易导致其在水、土壤和大气环境中残留^[1,2], 进入自然环境后发生生物和非生物转化(如光解和水解等)并引发生态与健康风险^[3-5]. 理解抗生素及其衍生物在环境中的化学归趋和生物效应显得尤为重要^[6,7]. 甲氧苄啉(trimethoprim, TMP)是一种与磺胺类药物联用的抗生素^[8], 据报道饮用水、市政污水和活性污泥中均检测出TMP残留, 地表水样本中 ρ (TMP)可达10 ng·L⁻¹以上^[9-11], 在海水养殖场中甚至达到6 044.36 ng·L⁻¹^[12], 同时土壤和沉积物中亦检出不同程度TMP残留^[13,14]. 抗生素进入各种环境介质, 不仅残留水平有差异, 相应的环境行为也有很大不同^[15], 所经历的光降解过程不完全一致. 例如, Sirtori等^[16]比较了TMP在海水和纯水中的光降解, 发现与纯水相比, 海水中TMP的降解路径不同, 矿化速率和降解产物种类数量显著降低. Michael等^[17]考察了TMP在不同水质(去离子水、天然淡水、模拟废水和实际废水)中的降解, 结果表明4种

体系中TMP光解途径和产物存在明显差异. Koba等^[18]研究了3种抗生素在12种不同类型土壤中的降解行为, 发现抗生素的降解速率取决于土壤性质, 土壤类型与抗生素环境降解行为之间存在高度依赖性. 到目前为止, 尽管已确认环境介质对污染物光解行为有较大影响, 但对TMP在不同环境介质中光化学行为及其毒性效应变化仍缺乏足够认识.

进入环境的抗生素药物在太阳光等可见光照射下半衰期普遍较长, 例如TMP在水中半衰期约为30 d^[19], 土壤中的半衰期甚至长达半年^[20,21], 考虑到自然环境下光解容易受光照强度、温度和湿度等气候因素的干扰, 因此如何模拟自然环境快速评价

收稿日期: 2022-04-15; 修订日期: 2022-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(22176117, 22036005, 22076108, 22276117); 山西省自然科学基金项目(201901D111171, 201901D211123); 山西省重点研发计划项目(201903D321078); 山西省三晋英才支持计划项目(2018030531)

作者简介: 朱娜(1980~), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为环境污染物光化学行为, E-mail: zhuna@sxu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: sangnan@sxu.edu.cn

TMP 在不同介质中光解行为是该研究领域的难点. 近年来石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 作为一种非金属和生物相容性半导体, 被用于可见光驱动分解水、环境净化与抑肿瘤等^[22,23]. 同时, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 也是一种温和的光催化剂, 可用于促进 TMP 等抗生素的降解, 铁、银和钨等掺杂有利于提高降解速率^[24,25]. Ding 等^[26] 基于高岭土和作者前期基于金属氧化物^[27] 设计的恒温恒湿模拟可见光环境, 已用于快速考察土壤和颗粒物体系中砷的光化学转化行为. 基于此, 本研究在恒温恒湿和氙灯模拟自然可见光环境, 借助 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 加速 TMP 在水、大气颗粒物和土壤中的光降解行为研究, 揭示 TMP 光解前后的毒性变化, 以期对抗生素进入环境后的生态健康风险评估和污染管控提供基础数据.

1 材料与方 法

1.1 材 料

TMP 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司(纯度 $\geq 98\%$); 对苯醌(*p*-Benzoquinone, PBQ)、叔丁醇(Tert Butyl Alcohol, TBA)、EDTA- Na_2 和无水乙醇均为分析纯, 购于国药试剂有限责任公司. 斜生栅藻购自中国科学院武汉淡水藻种库. SOD、CAT 和 ROS 试剂盒购自南京建成生物工程研究所. 实验过程用水由 Milli-Q Synergy 系统提供.

本实验所用大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 和表层土壤均采集于太原市北郊(N37°59'43", E112°27'46"). $\text{PM}_{2.5}$ 采样时间为 2020 年 6 月 1~15 日, 收集每日 08:00 至次日 06:00 颗粒物于玻璃纤维滤膜上(KC-120H, 青岛崂山电子), 将采集好的滤膜用铝箔纸包好, 4℃ 保存, 备用. 收集 20 cm 以下土壤样品, 经干燥、研磨、过筛(2 mm) 后备用. 所有采集的颗粒物和过筛后土壤样品均于 121℃ 高压蒸汽灭菌 2 h, 用于后续光照实验, 经分析上述 $\text{PM}_{2.5}$ 和土壤样本中均未检出 TMP.

1.2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 制备

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备过程参考文献[28]: 首先将尿素研磨粉碎后转入坩埚中, 置于马弗炉(SKGL-1200, 上海矩晶)中升温至 550℃, 煅烧 2 h 后得到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粗粉. 取 1 g 上述样品分散于无水甲醇(100 mL)中, 超声 4 h(80 MHz), 经离心和过滤, 在 60℃ 真空干燥 12 h, 最后得到浅白色超细 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 粉末.

1.3 TMP 在水、大气颗粒物和土壤中的光降解

TMP 的光降解实验装置参考文献[27]: 光照过程中保证恒温恒湿[相对湿度 RH 为 $(40 \pm 2)\%$, 温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$], 内置氙灯光源(CEL-HXF300, 中教金源), 使灯管距离 TMP 水溶液或装有颗粒物、

土壤的培养皿 30 cm. 利用 HPLC(LC-5090, 浙江福立)检测光照前后样品中 TMP 浓度, 色谱柱为 XDB-C18 柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μm), 柱温 30℃, 流动相为 1% 甲酸和甲醇(80:20, 体积比), 流速 0.5 mL \cdot min⁻¹, 紫外检测波长设为 280 nm. 黑暗条件下, 水、颗粒物和土壤样品中 TMP 的加标实验回收率在 95.3%~104.9%.

1.3.1 TMP 在水中的光降解

准确移取 20 mg \cdot L⁻¹ TMP 水溶液(200 mL)于烧杯中, 分别加入 TMP 质量 0、5、10、20 和 30 倍的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 暗处静置 30 min 达到吸附平衡后, 将烧杯放入光降解装置进行光照, 每隔 1 h 移取 4 mL 溶液进行过滤(0.22 μm), 收集滤液采用 HPLC 测定光照前后水溶液中 TMP 浓度, 计算水相中 TMP 光降解率.

1.3.2 TMP 在大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 上的光降解

准确称取 1.0 mg TMP, 分别加入 TMP 质量 0、5、10、20 和 30 倍的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 超声分散于无水乙醇(5 mL)中, 再将混合液涂于 $\text{PM}_{2.5}$ 玻璃纤维滤膜上, 避光干燥 3 h 以除去溶剂. 将上述干燥后的膜平均分成 4 份, 1 份置于暗处, 其余 3 份放入装置进行光照, 分别于 1、2 和 3 h 收集样品膜, 剪碎后用 10 mL 无水乙醇超声提取 30 min, 经 0.22 μm 滤头过滤, 测定滤液中 TMP 浓度, 方法同上.

1.3.3 TMP 在土壤中的光降解

将 1.0 mg TMP、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (分别为 TMP 质量的 0、10、30、50 和 80 倍) 和 500 mg 灭菌土壤混合均匀, 加入无水乙醇超声分散后, 将悬浮液涂于培养皿(Φ 15 cm)上, 经真空干燥后进行光照实验, 每隔 1 h 收集样品, 加入无水乙醇超声提取 30 min, 过滤后测定提取液中 TMP 浓度.

1.4 TMP 光降解机制与光解产物分析

采用自由基捕获实验探究不同介质中 TMP 的光降解机制^[29]. 分别加入 TMP 质量 100 倍的对苯醌、叔丁醇和 EDTA- Na_2 , 作为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$) 和空穴(h^+) 的清除剂, 考察添加自由基清除剂对 TMP 降解率的影响.

采用 UHPLC-MS(Q Exactive-orbitrap, Thermo) 分析 TMP 的光降解产物. 色谱参数: C18 柱(2.1 mm \times 100 mm), 25℃ 柱温, 甲醇流动相(3.0 $\mu\text{L}\cdot$ min⁻¹), 进样量为 1 μL , 检测方式为 TIC. 质谱参数: HESI 离子源, 2.5 kV 喷雾电压, 毛细管温度为 320℃, 鞘气速率 35 mL \cdot min⁻¹, 辅助气温度为 300℃, 速率 10 mL \cdot min⁻¹, 采集范围 50~750 m/z , 分辨率为 70000 FWHM, 采集时间 15 min.

1.5 TMP 光降解前后对斜生栅藻的生长毒性试验

选择斜生栅藻为受试生物,考察 TMP 原药与其光降解产物暴露 96 h 后对斜生栅藻的毒性差异. TMP 原药暴露浓度选择 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,光照 5 h 后的降解产物作为光降解组测试溶液(降解率均高于 90%).

1.5.1 藻细胞密度和叶绿素含量测定

斜生栅藻的培养与毒性试验依据 OECD Guideline 201^[30] 进行. 向 BG11 培养液(100 mL)中加入斜生栅藻液,用无菌封口膜密封瓶口,置于光照培养箱中进行光暗周期 12 h:12 h 培养[光强 $1600 \sim 5000 \text{ lx}$, 温度 $(24 \pm 0.5)^\circ\text{C}$],当藻细胞数量达到对数生长期后进行 TMP 原药和光解产物染毒试验,保证每组初始藻密度约为 $2.0 \times 10^4 \text{ 个}\cdot\text{mL}^{-1}$. 待暴露 96 h 后用 UV-vis 测定 650 nm 吸光度,将原药和光降解组数据与对照组进行归一化处理,计算相对生长率(%). 参考 Zhou 等^[31] 的方法分别测定不同暴露组藻细胞提取液在 649 nm 和 665 nm 处的吸光度,计算叶绿素 a(Chla)和叶绿素 b(Chlb)的含量.

1.5.2 抗氧化酶活性和 ROS 水平分析

分别取 30 mL 不同处理组暴露 96 h 后藻液,经离心 10 min ($5\,500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 倒掉上清液,加入 PBS 缓冲液(pH=7.4)在冰浴研磨 3 min,于 4°C 离心 10 min ($12\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),取上清液用于抗氧化酶 SOD 和 CAT 活性检测(参照试剂盒操作说明). 参考李哲等^[32] 藻液处理方法,利用荧光探针 DCFH-DA 检测藻细胞内 ROS 水平.

1.6 统计分析

所有光降解和藻毒性试验均重复 3 次,结果以平均值 \pm SE 表示,并利用 SPSS 18.0 对试验组与对照组数据进行单因素方差分析和 Tukey 事后检验, $P < 0.05$ 时差异具有统计学意义.

2 结果与讨论

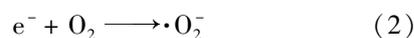
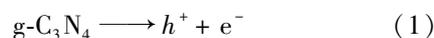
2.1 水、大气颗粒物和土壤介质中 TMP 的光降解速率比较

在模拟恒温恒湿环境中,考察加入 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 后 TMP 在水、 $\text{PM}_{2.5}$ 和土壤等介质中的光降解效率. 结果如图 1(a)所示,当 TMP 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 质量比从 1:5 增加到 1:20,水中 TMP 降解率与光照时间、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 用量呈显著正相关, TMP 光照 3 h 的降解率从 17.6% 增加到 89.2%,但随 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 用量继续增加,由于溶液中固体粉末过多阻碍光线传播导致 TMP 降解率反而有所下降. 与水介质相比, TMP 在土壤和颗粒物上的降解则较为缓慢. TMP 在颗粒物上的降解率也随光照时间延长而升高,当 TMP 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$

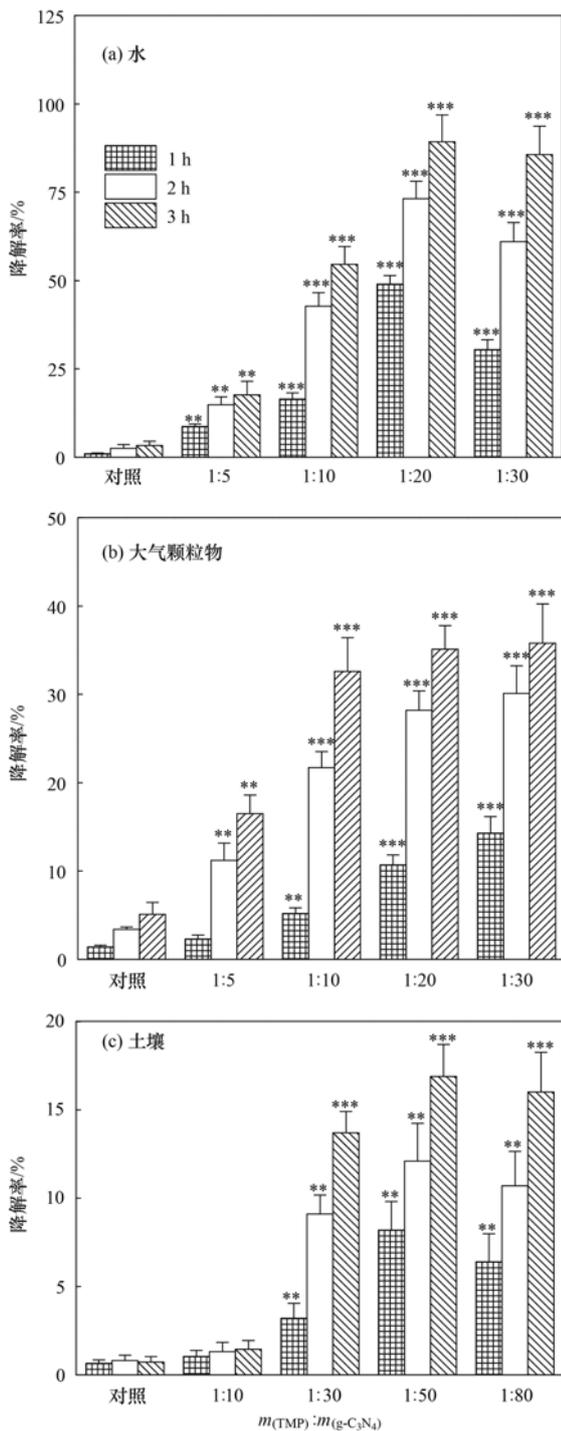
质量比为 1:30 时,光照 3 h 降解率为 35.8% [图 1(b)]. 与上述两种介质相比,土壤中 TMP 光降解率最低,当体系中 TMP 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 质量比从 1:10 增加到 1:50 时,光照 3 h 降解率从 1.4% 增加到 16.9% [图 1(c)],随后继续增加 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 用量, TMP 的光降解率无显著提高. 上述利用 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 辅助加速光降解的过程, TMP 在水中的降解速率均高于其他两种介质,水中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 TMP 能充分接触,相对颗粒物和土壤来说具有较好的传热传质条件,表现出较佳的加速降解效果,而对于后两种介质来说,由于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 TMP 的接触效率以及能量传递的局限性,导致其降解效果略差. 除此之外,大气颗粒物/土壤(包含有机质和黏土等成分)和污染物之间可能发生相互作用影响其扩散,进而导致 TMP 光降解率下降^[33,34].

2.2 TMP 在水、大气颗粒物和土壤中的光降解机制

TMP 在水、大气颗粒物和土壤中光降解速率存在差异,因此推测不同环境介质中的光降解机制可能不尽相同. 通常环境污染物的光降解过程与 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 等自由基直接相关,选择对苯醌(PBQ)、叔丁醇(TBA)和 EDTA- Na_2 分别作为上述自由基的捕获剂,比较不同介质中添加捕获剂对 TMP 降解率的影响,结果见图 2. Wen 等^[22] 系统总结了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化原理,当石墨相 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 吸收可见光($>420 \text{ nm}$)的能量,从价带激发跃迁到导带形成还原性的光生电子(e^-),而价带形成氧化性的光生空穴(h^+) [式(1)],光生电子(e^-)可将表面吸附的 O_2 还原为 $\cdot\text{O}_2^-$ [式(2)]. 此外, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 表面结合的水分子能捕获光生空穴转化为 $\cdot\text{OH}$ 和 H^+ [式(3)],经由 $\cdot\text{O}_2^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \cdot\text{OH}$ 亦可产生 $\cdot\text{OH}$ [式(4)和式(5)].



由图 2(a)可知,在水介质自由基捕获实验中, PBQ 一定程度上捕获了光生电子,抑制了超氧自由基生成,但也有利于光生空穴的分离、延长光量子寿命,反而加速了 TMP 降解,降解率与对照组相比增加了 6.1%; 加入 EDTA- Na_2 和 TBA 分别捕获 h^+ 和 $\cdot\text{OH}$, TMP 的光降解则受到不同程度的抑制, $\cdot\text{OH}$ 是水相介质起主要作用的活性物种,抑制最明显,降解率下降了 15.7%,而 h^+ 次之. Evgenidou 等^[35] 分别使用异丙醇和碘离子(KI)捕获 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ , TMP 的光降解效率也受到明显抑制. 但是从图 2(b)和图



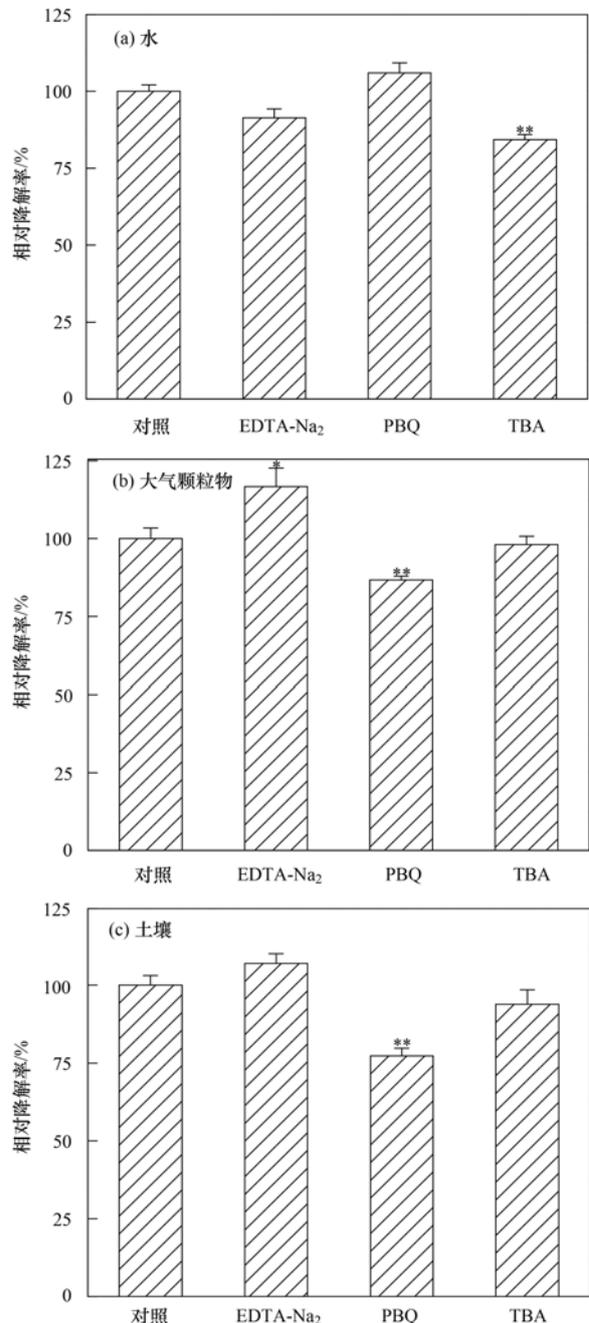
$g-C_3N_4$ 处理组与对照组间差异显著性水平:
* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$

图 1 $g-C_3N_4$ 存在下不同介质中 TMP 的可见光降解

Fig. 1 Photodegradation of TMP in different media under the presence of $g-C_3N_4$

2(c) 来看, 颗粒物和土壤中加入 TBA 捕获羟基自由基时, TMP 降解率并没有受到显著抑制, 加入 PBQ 捕获氧自由基后 TMP 的降解率分别下降了 13.3% 和 22.7%; 而加入 EDTA- Na_2 后有利于捕获 h^+ , 将促使价带上 h^+ 和导带上 e^- 得到有效分离, 进而生成更多的 $\cdot O_2^-$ 提高了 TMP 降解率, 与对照组相比,

颗粒物和土壤中的降解率分别提高了 16.7% 和 7.0%. 因此在大气颗粒物和土壤介质中, $\cdot O_2^-$ 可有效地作用于有机污染物, 并参与其他 ROS (如 $\cdot OH$ 和 H_2O_2) 的形成^[36].



自由基捕获剂处理组与对照组间差异显著性水平:

* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$

图 2 不同介质中自由基捕获剂对 TMP 光降解的影响

Fig. 2 Effects of free radical scavengers on photodegradation rate of TMP in different media

不同环境介质中 TMP 降解速率表现为: 水 > 大气颗粒物 > 土壤, 对光照 3 h 后的降解产物进行液相色谱分析, 发现水相中 TMP 存在明显的降解产物, 而在颗粒物和土壤介质中并没有发现明显的降解产物, 这可能与 TMP 在颗粒物和土壤中降解率不

高、产物浓度较低有关. 为探究 TMP 在水中的光降解路径, 进一步利用 UHPLC-MS 对其光解产物进行分析, 推测 TMP 在水介质中的光解路径如图 3 所示. 其中光解产物 P1 的占比最高, 经分析为 2,4-二氨-5-(3,4,5-三甲氧基苯甲酰基)-嘧啶, 分子式为 $C_{14}H_{17}N_4O_4$, 该产物也曾在 Moreira 等^[37] 的

研究结果中被检出, 是甲氧苄嘧啶自然条件下光解初期的主要转化产物. 鉴于降解产物具有对光敏感的二苯甲酮结构, 可作为自由基引发剂促进 TMP 与其中间产物发生进一步降解, P1 会转化为产物 P3 和 P5, 再经去甲基化作用和高级氧化等过程逐步矿化^[38].

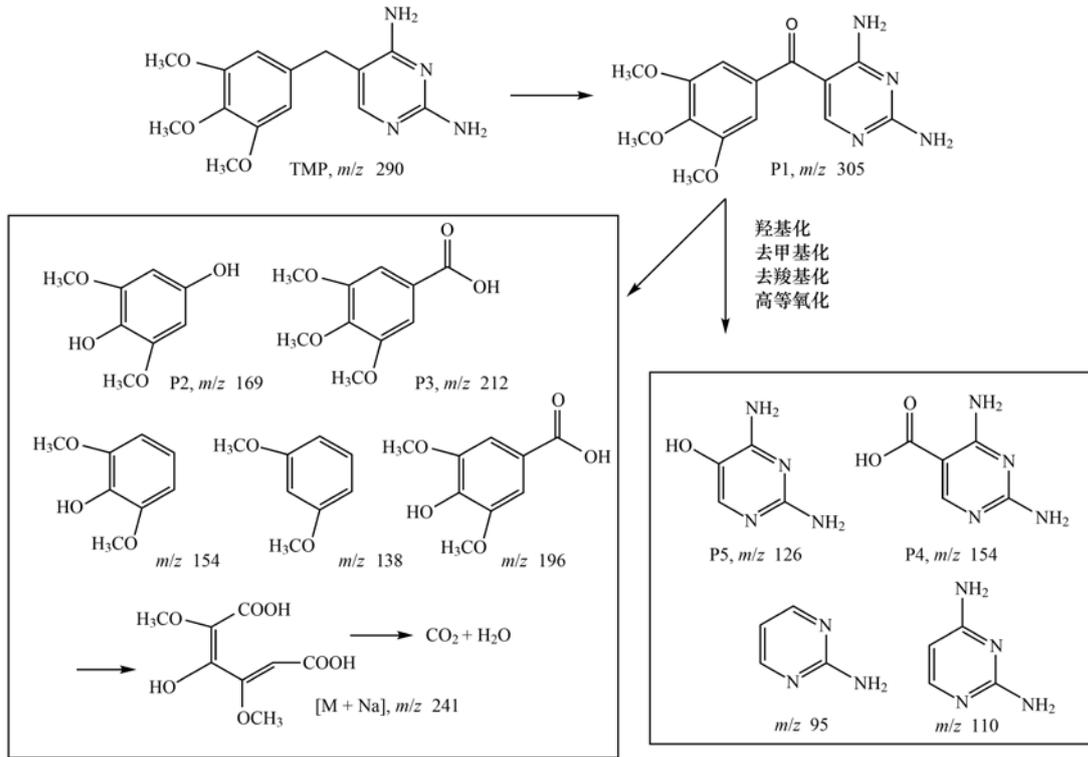


图 3 水介质中 TMP 光降解路径

Fig. 3 Photodegradation pathway of TMP in water

2.3 TMP 光解前后对斜生栅藻生长率和叶绿素水平的影响

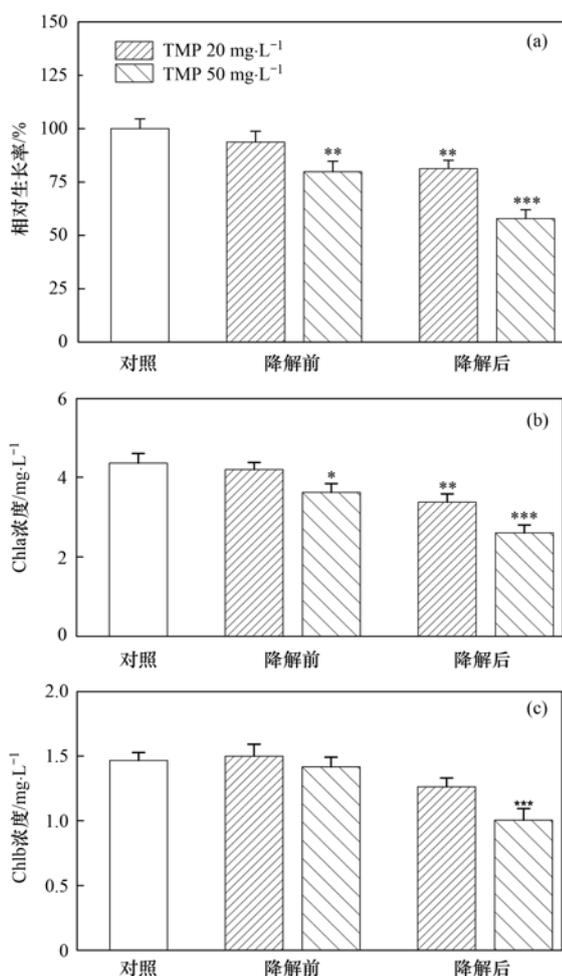
有研究表明一定浓度 TMP 会引起淡水中月芽藻 (*Pseudokirchneriella subcapitata*)、浮萍 (*Lemna minor*)、大型蚤 (*Daphnia magna*) 和孔雀鱼 (*Poecilia reticulata*) 等水生生物的亚致死效应, 如抑制生长率、繁殖率和运动活性等^[39]. 本文利用斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*) 作为受试生物, 比较了 TMP 原药与光解产物暴露对其生长发育的毒性. 由图 4(a) 可知, 与空白对照组相比, TMP 原药组藻细胞生长率随浓度升高而降低, TMP 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时对藻生长无显著抑制, 但 TMP 光解产物可显著抑制藻细胞密度, 低浓度 TMP ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 光降解暴露组细胞生长抑制率为 18.7%, 高浓度 TMP ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 经光照处理后抑制率可达到 42.1%, 表明 TMP 的光解产物比原药对藻细胞生长的抑制作用更强.

叶绿素是植物光合过程中的重要色素, 其中叶绿素 a (Chla) 是估算光合速率和呼吸速率的基础,

而叶绿素 b (Chlb) 是 Chla 的互补性次生叶绿素. 当细胞叶绿素受到破坏时会直接影响生物的光合能力, 降低植物生长速率^[40]. 由图 4(b) 和图 4(c) 可知, 与空白对照组相比, TMP 原药对藻细胞叶绿素含量影响不显著, 仅在高浓度暴露组 ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) Chla 含量降低了 16.9%; 而无论高低浓度, TMP 光降解产物暴露组均显著抑制叶绿素水平, 高浓度 TMP ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 经光照处理后 Chla 和 Chlb 含量分别为对照组的 59.7% 和 68.5%. 上述结果表明: 与 TMP 原药相比, 光照后的降解产物可显著抑制藻细胞叶绿素的合成, 这一结果通常是由于生物体合成和代谢失衡而引起的^[41].

2.4 TMP 光解前后对斜生栅藻氧化损伤的影响

为探究 TMP 降解前后对斜生栅藻的毒性差异, 分别对染毒 96 h 斜生栅藻进行抗氧化酶活性 (SOD、CAT 酶) 和活性氧 (ROS) 水平检测. 如图 5(a) 和 5(b) 所示, 与空白对照组相比, 低浓度 TMP 不会引起藻细胞 SOD 和 CAT 酶活性显著变化, 而高浓度 TMP 可显著诱导酶活性升高. 同时发现两种



TMP 降解前后暴露组与对照组间差异显著性水平:

* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$

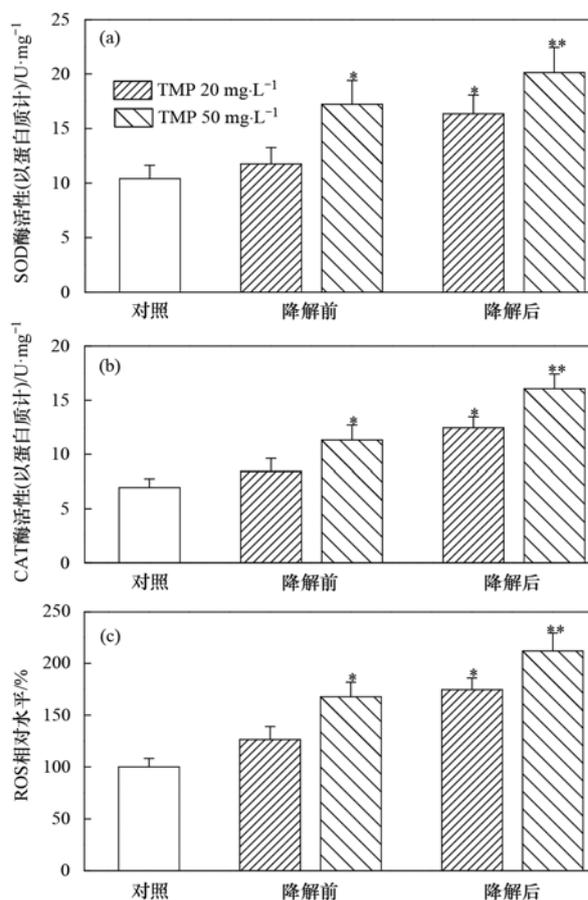
图4 TMP 光降解前后对斜生栅藻生长率、叶绿素 a 和叶绿素 b 浓度的影响

Fig. 4 Effects of TMP and photodegradation products on growth rate, Chla, and Chlb contents of *Scenedesmus obliquus*

浓度的 TMP 原药, 经过光照后的降解产物均可显著诱导藻细胞抗氧化酶活性, 并呈浓度依赖性升高趋势. 高浓度 TMP 光解产物暴露组中藻细胞的 SOD 和 CAT 酶活性, 分别是空白对照组的 1.93 倍和 2.31 倍. 生物受到污染物胁迫时, 机体内会应激产生 ROS, 正常情况下生物体自身抗氧化防御系统会清除生成的 ROS, 但是当细胞内氧化应激平衡被打破, 胞内不断积累的 ROS 会进一步诱导细胞膜、DNA 和蛋白质等发生氧化损伤^[42]. 由图 5(c) 可知, 当 *Scenedesmus obliquus* 暴露于 TMP 光降解产物 96 h 后, 低浓度和高浓度降解产物暴露组 ROS 含量均显著升高, 分别是对照组的 1.74 倍和 2.12 倍. 但是在 TMP 光降解之前, 只有高浓度原药才会引起藻细胞氧化胁迫, 导致胞内 ROS 水平升高.

TMP 结构中亚甲基 ($-CH_2-$) 连接两个芳环, 在光照和自由基作用下容易受相邻芳烃活化而生成羰基化产物, 对斜生栅藻表现出较原药更强的毒性.

Arvaniti 等^[43] 研究发现, TMP 经过声化学降解会产生部分羰基化和羟基化产物, 而这些中间产物对大型蚤 (*Daphnia magna*) 和黑头鲱鱼 (*Pimephales promelas*) 的急性毒性高于原药. Zhang 等^[44] 研究发现 TMP 经过 UV/PDS (过氧二硫酸盐) 工艺处理后, 中间产物对青海弧菌 (*Vibrio qinghaiensis*) 的急性毒性高于原药, 同时也检出降解过程中羰基化中间产物 TP 305 ($m/z, 305$) 的存在; Shim 等^[45] 和 Kang 等^[46] 发现酚类物质经过 γ 射线照射后, 也会发生羰基化得到苯醌和氯氢醌等中间产物, 与原药相比其毒性也会升高. 因此, 在评估环境残留 TMP 生态安全性时不能忽视光致羰基化产物的毒性效应.



TMP 降解前后暴露组与对照组间差异显著性水平:

* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$, *** $P < 0.001$

图5 TMP 光降解前后对斜生栅藻 SOD、CAT 酶活性和 ROS 水平的影响

Fig. 5 Effects of TMP and photodegradation products on SOD, CAT activity and ROS level of *Scenedesmus obliquus*

3 结论

(1) 恒温恒湿模拟可见光环境下, 基于 $g-C_3N_4$ 快速评估了不同介质中 TMP 光降解行为特征, 发现水相中 TMP 降解最快, 其次是大气颗粒物和土壤.

(2) 自由基捕获实验结果表明, 水介质中 TMP 光降解主要受 $\cdot OH$ 影响, 而 $\cdot O_2^-$ 则是大气颗粒物和

土壤介质中的主要活性物种. 不同环境介质中 TMP 光降解路径略有差异, 水相中 TMP 光解可生成稳定的羰基化中间产物 P1 (m/z , 305), 但大气颗粒物和土壤介质中未发现该中间产物.

(3) 斜生栅藻毒性试验表明, TMP 在水相中的光解产物表现出比原药更强的毒性, 可显著抑制藻细胞生长, 引起氧化胁迫. 提示环境残留 TMP 的生态风险评估应考虑其光降解行为导致的毒性变化.

参考文献:

- [1] Shi J Y, Dong Y B, Shi Y Y, *et al.* Groundwater antibiotics and microplastics in a drinking-water source area, northern China: Occurrence, spatial distribution, risk assessment, and correlation [J]. *Environmental Research*, 2022, **210**, doi: 10.1016/j.envres.2022.112855.
- [2] Cecinato A, Romagnoli P, Perilli M, *et al.* Pharmaceutical substances in ambient particulates: a preliminary assessment[J]. *Chemosphere*, 2017, **183**: 62-68.
- [3] Kong M, Xing L Q, Yan R M, *et al.* Spatiotemporal variations and ecological risks of typical antibiotics in rivers inflowing into Taihu Lake, China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, **309**, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.114699.
- [4] 吴天宇, 李江, 杨爱江, 等. 赤水河流域水体抗生素污染特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2022, **43**(1): 210-219.
Wu T Y, Li J, Yang A J, *et al.* Characteristics and risk assessment of antibiotic contamination in Chishui River basin, Guizhou province, China[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 210-219.
- [5] Nieto-Juárez J I, Torres-Palma R A, Botero-Coy A M, *et al.* Pharmaceuticals and environmental risk assessment in municipal wastewater treatment plants and rivers from Peru [J]. *Environment International*, 2021, **155**, doi: 10.1016/j.envint.2021.106674.
- [6] 李伟明, 鲍艳宇, 周启星. 四环素类抗生素降解途径及其主要降解产物研究进展[J]. *应用生态学报*, 2012, **23**(8): 2300-2308.
Li W M, Bao Y Y, Zhou Q X. Degradation pathways and main degradation products of tetracycline antibiotics; research progress [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, **23**(8): 2300-2308.
- [7] Abramović B F, Uzelac M M, Armaković S J, *et al.* Experimental and computational study of hydrolysis and photolysis of antibiotic ceftriaxone; degradation kinetics, pathways, and toxicity[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **768**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.144991.
- [8] Huovinen P, Sundstrom L, Swedberg G, *et al.* Trimethoprim and sulfonamide resistance [J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 1995, **39**(2): 279-289.
- [9] Le T H, Ng C, Tran N H, *et al.* Removal of antibiotic residues, antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes in municipal wastewater by membrane bioreactor systems[J]. *Water Research*, 2018, **145**: 498-508.
- [10] Yang X, Flowers R C, Weinberg H S, *et al.* Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant [J]. *Water Research*, 2011, **45**(16): 5218-5228.
- [11] Gumbi B P, Moodley B, Birungi G, *et al.* Detection and quantification of acidic drug residues in South African surface water using gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2017, **168**: 1042-1050.
- [12] Han Q F, Zhang X R, Xu X Y, *et al.* Antibiotics in marine aquaculture farms surrounding Laizhou Bay, Bohai Sea: distribution characteristics considering various culture modes and organism species[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **760**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143863.
- [13] Zhou L J, Ying G G, Liu S, *et al.* Excretion masses and environmental occurrence of antibiotics in typical swine and dairy cattle farms in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **444**: 183-195.
- [14] 唐才明, 黄秋鑫, 余以义, 等. 污泥和沉积物中微量大环内酯类、磺胺类抗生素、甲氧苄胺嘧啶和氯霉素的测定[J]. *分析化学*, 2009, **37**(8): 1119-1124.
Tang C M, Huang Q X, Yu Y Y, *et al.* Multiresidue determination of sulfonamides, macrolides, trimethoprim, and chloramphenicol in sewage sludge and sediment using ultrasonic extraction coupled with solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, **37**(8): 1119-1124.
- [15] Yun S H, Jho E H, Jeong S, *et al.* Photodegradation of tetracycline and sulfathiazole individually and in mixtures [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2018, **116**: 108-113.
- [16] Sirtori C, Agüera A, Gemjak W, *et al.* Effect of water-matrix composition on trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways[J]. *Water Research*, 2010, **44**(9): 2735-2744.
- [17] Michael I, Hapeshi E, Osorio V, *et al.* Solar photocatalytic treatment of trimethoprim in four environmental matrices at a pilot scale: transformation products and ecotoxicity evaluation [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **430**: 167-173.
- [18] Koba O, Golovko O, Kodešová R, *et al.* Antibiotics degradation in soil: a case of clindamycin, trimethoprim, sulfamethoxazole and their transformation products[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 1251-1263.
- [19] Giang C N D, Sebesvari Z, Renaud F, *et al.* Occurrence and dissipation of the antibiotics sulfamethoxazole, sulfadiazine, trimethoprim, and enrofloxacin in the Mekong Delta, Vietnam [J]. *PLoS One*, 2015, **10**(7), doi: 10.1371/journal.pone.0131855.
- [20] Lin K D, Gan J. Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils[J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(3): 240-246.
- [21] Zhang Y L, Lin S S, Dai C M, *et al.* Sorption-desorption and transport of trimethoprim and sulfonamide antibiotics in agricultural soil: effect of soil type, dissolved organic matter, and pH[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(9): 5827-5835.
- [22] Wen J Q, Xie J, Chen X B, *et al.* A review on g-C₃N₄-based photocatalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2017, **391**: 72-123.
- [23] Zhang S, Gu P C, Ma R, *et al.* Recent developments in fabrication and structure regulation of visible-light-driven g-C₃N₄-based photocatalysts towards water purification: a critical review [J]. *Catalysis Today*, 2019, **335**: 65-77.
- [24] Li R B, Huang J S, Cai M X, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by Fe doped g-C₃N₄/graphene under visible light irradiation for trimethoprim degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **384**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121435.
- [25] Fan G D, Ning R S, Yan Z S, *et al.* Double photoelectron-transfer mechanism in Ag-AgCl/WO₃/g-C₃N₄ photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for trimethoprim

- degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **403**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123964.
- [26] Ding W, Wang Y J, Yu Y T, *et al.* Photooxidation of arsenic (III) to arsenic(V) on the surface of kaolinite clay[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **36**: 29-37.
- [27] Zhu N, Li Y, Jiao J H, *et al.* Investigating photo-driven arsenics' behavior and their glucose metabolite toxicity by the typical metallic oxides in ambient PM_{2.5}[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **191**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110162.
- [28] Zhu N, Li R Y, Zhang J, *et al.* Photo-degradation behavior of seven benzoylurea pesticides with C₃N₄ nanofilm and its aquatic impacts on *Scenedesmus obliquus* [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **799**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149470.
- [29] 宋亚丽, 田家宇, 齐晶瑶, 等. Ag/g-C₃N₄ 可见光催化降解磺胺甲恶唑的性能及机理[J]. *环境工程学报*, 2018, **12** (11): 3079-3089.
Song Y L, Tian J Y, Qi J Y, *et al.* Performance and mechanism of visible-light photodegradation of sulfamethoxazole by Ag/g-C₃N₄[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, **12**(11): 3079-3089.
- [30] OECD. Test No. 201: Freshwater alga and cyanobacteria, growth inhibition test, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2 [EB/OL]. <https://www.oecd.org/env/test-no-201-alga-growth-inhibition-test-9789264069923-en.htm>, 2011-07-28.
- [31] Zhou G J, Peng F Q, Zhang L J, *et al.* Biosorption of zinc and copper from aqueous solutions by two freshwater green microalgae *Chlorella pyrenoidosa* and *Scenedesmus obliquus* [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19**(7): 2918-2929.
- [32] 李哲, 李海波, 李英华, 等. 黑磷纳米片制备、表征及其对斜生栅藻的毒性效应[J]. *环境科学学报*, 2021, **41**(6): 2448-2456.
Li Z, Li H B, Li Y H, *et al.* Preparation and characterization of black phosphorus nanosheets (BPNSs) and its toxic effects on *Scenedesmus Obliquus*[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(6): 2448-2456.
- [33] El-Temsah Y S, Sevcu A, Bobcikova K, *et al.* DDT degradation efficiency and ecotoxicological effects of two types of nano-sized zero-valent iron (nZVI) in water and soil[J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 2221-2228.
- [34] Rachna, Rani M, Shanker U. Degradation of tricyclic polycyclic aromatic hydrocarbons in water, soil and river sediment with a novel TiO₂ based heterogeneous nanocomposite[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **248**, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109340.
- [35] Evgenidou E, Chatzisalata Z, Tsevis A, *et al.* Photocatalytic degradation of a mixture of eight antibiotics using Cu-modified TiO₂ photocatalysts: Kinetics, mineralization, antimicrobial activity elimination and disinfection [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, **9**(4), doi: 10.1016/j.jece.2021.105295.
- [36] Cai Z Q, Song Y G, Jin X B, *et al.* Highly efficient AgBr/h-MoO₃ with charge separation tuning for photocatalytic degradation of trimethoprim: Mechanism insight and toxicity assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **781**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146754.
- [37] Moreira F C, Garcia-Segura S, Boaventura R A R, *et al.* Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **160-161**: 492-505.
- [38] Canonica S, Jans U, Stemmler K, *et al.* Transformation kinetics of phenols in water: photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(7): 1822-1831.
- [39] De Liguoro M, Di Leva V, Bona M D, *et al.* Sublethal effects of trimethoprim on four freshwater organisms[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, **82**: 114-121.
- [40] Ashraf M, Harris P J C. Photosynthesis under stressful environments: an overview[J]. *Photosynthetica*, 2013, **51**(2): 163-190.
- [41] Wen Y Z, Chen H, Shen C S, *et al.* Enantioselectivity tuning of chiral herbicide dichlorprop by copper: roles of reactive oxygen species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45** (11): 4778-4784.
- [42] Chen H, Sheng X L, Wen Y Z, *et al.* New insights into the effects of the herbicide imazethapyr on Cu(II) ecotoxicity to the aquatic unicellular alga *Scenedesmus obliquus* [J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, **140-141**: 407-414.
- [43] Arvaniti O S, Frontistis Z, Nika M C, *et al.* Sonochemical degradation of trimethoprim in water matrices: effect of operating conditions, identification of transformation products and toxicity assessment[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, **67**, doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105139.
- [44] Zhang R C, Yang Y K, Huang C H, *et al.* UV/H₂O₂ and UV/PDS treatment of trimethoprim and sulfamethoxazole in synthetic human urine: Transformation products and toxicity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(5): 2573-2583.
- [45] Shim S B, Jo H J, Jung J. Toxicity identification of gamma-ray treated phenol and chlorophenols[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2009, **280**(1): 41-46.
- [46] Kang S W, Shim S B, Yoo J, *et al.* Effect of titanium dioxide nanoparticles on gamma-ray treatment of phenol in different matrices: implications in toxicity toward *Daphnia magna* [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, **89**(4): 893-897.

CONTENTS

Temporal and Spatial Evolution Pattern of PM _{2.5} and Its Influencing Factors in Guanzhong Plain Urban Agglomeration	ZHANG Jun, JIN Zi-han, WANG Yue, <i>et al.</i>	(5333)
Linkage Effect and Nonlinear Impact of PM _{2.5} Concentration Driving Factors in Central Plains Urban Agglomeration	ZHOU Zhi-heng, ZHOU Ting-gang, QIN Ning	(5344)
Analysis of Spatiotemporal Distribution Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} and O ₃ in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan Urban Agglomeration, China	LIU Xian-zhao, ZHANG Guo-qiao, YANG Wen-tao, <i>et al.</i>	(5354)
Chemical Composition and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhangye City	PAN Cheng-ke, HUANG Tao, GAO Hong, <i>et al.</i>	(5367)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of PM _{2.5} Heavy Metals in Tianjin and Qingdao in Winter of 2018-2019	ZHAO Ming-sheng, REN Li-hong, LI Gang, <i>et al.</i>	(5376)
Concentration, Solubility, and Sources of Metal Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	KONG Ling-dong, QI Jian-hua, ZHANG Xu	(5387)
Trends of Ozone Pollution in Guanzhong Urban Agglomeration from 2015 to 2021	ZHAO Wei, WANG Shuo, PANG Xiao-die, <i>et al.</i>	(5399)
Pollution Characteristics of Ozone and Its Precursors in Background Region of Hainan Province	XIE Wen-jing, XING Qiao, XIE Dong-hai, <i>et al.</i>	(5407)
Identification of Ozone Formation Mechanism Long-term Spatio-temporal Evolutions in PRD Based on Two-dimensional Mutual Verification	YANG Lei-feng, XIE Dan-ping, YANG Jun, <i>et al.</i>	(5421)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Summer Volatile Organic Compounds in Zhengzhou, China	QI Yi-jin, WANG Ling-ling, NI Jing-wei, <i>et al.</i>	(5429)
Summer Pollution Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Lanzhou	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, MENG Xian-hong, <i>et al.</i>	(5442)
Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in an Underground Parking Garage	LIU Yan, YANG Ning, SUN Lu-na, <i>et al.</i>	(5453)
Chemical Characterizations of Particles from Direct-injection Gasoline Vehicles	LI Jia-chen, GE Yun-shan, WANG Hao-hao, <i>et al.</i>	(5464)
Scenario Simulation and Prediction of Greenhouse Gas Emissions from Incineration of Solid Waste	YAN Wei, LIU Shu-le, WU Zheng-fang, <i>et al.</i>	(5470)
Distribution, Sources, and Export of the (Sub-) Metal Elements in the Changjiang River	LIU Jia-ming, WU Wen-tao, LIU Xiao-tian, <i>et al.</i>	(5478)
Analysis of Nitrogen and Phosphorus Pollution and Nitrogen Sources in the Lancang River	GUO Shu-fang, CHEN An-qiang, XI Bin, <i>et al.</i>	(5491)
Transformation Relationship of Groundwater and River Water in Riparian Wetland During Water and Sediment Regulation of Xiaolangdi Reservoir in Yellow River	XIAO Chun-yan, LIU Yi-fan, ZHAO Tong-qian, <i>et al.</i>	(5499)
Spatiotemporal Variation in Water Quality of Modaomen Waterway Conveyance Reservoir Drinking Water Sources	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, ZHANG Qi, <i>et al.</i>	(5509)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Typical Drinking Water Sources in the Middle Reaches of the Yangtze River During the COVID-19 Pandemic	FAN Yue-ting, CHANG Sheng, ZHANG Kun-feng, <i>et al.</i>	(5522)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs and PCBs in Surface Water and Sediments in Middle and Upper Reaches of Beiji River	CHANG Sheng, BAI Yun-song, TU Xiang, <i>et al.</i>	(5534)
Hydrochemical Characteristics and Fluorine Distribution and Causes of Different Water Bodies in Pingshuo Mining Area	SUN Long, LIU Ting-xi, DUAN Li-min, <i>et al.</i>	(5547)
Characteristics of Dissolved Organic Matters and Their Influence on Labile Cadmium Release from Soils of Typical Water Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir	ZHANG Bao-hao, WU Ya-zun, XU Dong-yu, <i>et al.</i>	(5560)
Phosphorus Cycling in a Sediment-water System Controlled by Different Dissolved Oxygen Levels of Overlying Water	LIU Xiao-tian, LIU Jun, WANG Yi-bin, <i>et al.</i>	(5571)
Water Quality Evolution Characteristics and Pollution Factor Analysis in Poyang Lake from 2011 to 2019	XIE Hui-yu, HU Mei, JI Xiao-yan, <i>et al.</i>	(5585)
Distribution and Risk Assessment on the Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments of Wuliangsu Lake	DU Cai-li, LI Jia-xi, LI Guo-wen, <i>et al.</i>	(5598)
Effect and Mechanism of Biochar Adsorption on Unbiodegradable Organic Nitrogen in Stormwater Runoff	SU Zeng-hui, SUN Ping, CHEN You-yuan, <i>et al.</i>	(5608)
Phytoplankton Community Structures and Their Relationship with Environmental Factors in Rivers Supplied with Different Water Sources	HOU Ying, LI Xin, BAI Ling, <i>et al.</i>	(5616)
Adsorption of Typical Quinolone Antibiotics by Manganese Oxide-Modified Biochar Substrate and Its Application in CWs	GAO Hui-zi, TIAN Wei-jun, ZHANG Zi-yu, <i>et al.</i>	(5627)
Effect of KOH Activation on the Properties of Biochar and Its Adsorption Behavior on Tetracycline Removal from an Aqueous Solution	XU Jin, MA Yi-fan, YAO Guo-qing, <i>et al.</i>	(5635)
Preparation of Modified Attapulgite-supported Iron Sulfide and Its Adsorption Mechanism for Mo(VI)	LIAN Jian-jun, WU Hong-yan, YE Tian-ran, <i>et al.</i>	(5647)
Removal of Cr(VI) from Water Using Green Synthesis Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on <i>Eucalyptus</i> Biochar	LIU Qin-wen, DING Ai-zhong, LIANG Xin, <i>et al.</i>	(5657)
Removal of Pb(II) and Zn(II) from Wastewater via Magnesium-Modified Diatomite Product Recovering Nitrogen and Phosphorus	WU Ying-qiu, XIA Peng, LI Yuan, <i>et al.</i>	(5667)
Adsorption of Methylene Blue on Sodium-Modified Bentonite from Southern Part of Henan	CHENG Fei-peng, YANG Dong-liang, CHANG Le, <i>et al.</i>	(5676)
Compound Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Groundwater of Typical Industrial Lands in Shanghai	LI Xiao-man, LI Qing-qing, YANG Jie, <i>et al.</i>	(5687)
Pollution Evaluation and Quantitative Traceability Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of a Coal Mine in Chongqing	MA Jie, LIU Ping, LIU Jin-zhao, <i>et al.</i>	(5698)
Species Distribution and Source Analysis of Heavy Metals in Surrounding Soil Around Typical Petroleum Sites	GONG Jian, HE Lian-sheng, LI Qiang, <i>et al.</i>	(5710)
Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soil Around a Waste Incineration Plant Based on PMF Model	ZHANG Tian-yu, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i>	(5718)
Ecological and Health Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of Xianghe County	CHEN Yu-jia, QU Xing-chen, ZHANG Bin, <i>et al.</i>	(5728)
Comparison of the Concentrations, Sources, and Distributions of Heavy Metals in Topsoils of the Junction Zone of Geological Tectonic Units: A Case Study in Chengkou County, China	LIU Yong-lin, WU Mei, LIU Rui, <i>et al.</i>	(5742)
Occurrence, Source Analysis, and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Plants and Soils from Typical Areas of Xinjiang, China	YANG Bei-chen, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i>	(5751)
Effects of Strengthening <i>Pennisetum purpureum</i> Schumacher with Fertilizer Application Strategy on Remediation of Severely Cadmium-polluted Farmland	WU Gang-fan, ZHOU Hang, TANG Qi, <i>et al.</i>	(5761)
Tobacco Stem Biochar and Phosphate Application Decrease Wheat Grain Cadmium Accumulation in Alkaline Soils	YANG Yan-zheng, ZHANG Yin-ge, LI Chang, <i>et al.</i>	(5769)
Polyamine-producing Bacteria Improve Cd Resistance and Reduce Uptake of Cd in Wheat	JI Ming-fei, WU Xue-jiao, LI Xiao-zhe, <i>et al.</i>	(5778)
Effect and Mechanism of Sulfate-Reducing Bacteria on the Passivation of Heavy Metals in Alkaline and Acidic Agricultural Soils	GAO Yu, LIU Yu-chen, GUO Xiao-fang, <i>et al.</i>	(5789)
Effects of <i>Bacillus megaterium</i> on Soil Physicochemical Properties and Its Effects on the Accumulation of Cd and Zn in Plant	WANG Ping, LI Yi-man, WANG Xue-jia, <i>et al.</i>	(5798)
Soil Fungal Community Structure and Function Diversity of Different Land Use Types in the Waterfront Area Along the Jialing River	ZHU Lan-ping, XU Fei, WANG Jia-ying, <i>et al.</i>	(5808)
Effect of Biochar Application on Biological Nitrogen Fixation in Double Cropping Paddy Field in Northern Hainan	ZHAO Yan, YUAN Xin-sheng, TANG Rui-jie, <i>et al.</i>	(5819)
Photodegradation Behaviors and Toxicity Characteristics of Trimethoprim into Different Environmental Media with the Presence of g-C ₃ N ₄	ZHU Na, WANG Xing-yang, JIAO Jun-heng, <i>et al.</i>	(5832)
Analysis of Provincial CO ₂ Emission Accounting in China Under the Carbon Peaking and Carbon Neutrality Goals	YANG Bai, QIN Guang-peng, WU Qin	(5840)
Temporal and Spatial Differences in Carbon Conduction and Prediction Effect of Land Type Transfer in Chang-Zhu-Tan Urban Agglomeration	YANG Xu, LIU Xian-zhao	(5850)
Environmental Benefit Analysis of Municipal Solid Waste Typical Disposal Scenarios in Zhangjiagang City Based on Classification	ZHANG Tao, ZHENG Jun-wen, SUN Yu-can, <i>et al.</i>	(5861)