

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第12期

Vol.33 No.12

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

特别策划:再生水灌溉利用生态风险研究专题

序 陈卫平 (4069)
再生水灌溉利用的生态风险研究进展 陈卫平, 张炜铃, 潘能, 焦文涛 (4070)
绿地再生水灌溉土壤微生物量碳及酶活性效应研究 潘能, 侯振安, 陈卫平, 焦文涛, 彭驰, 刘文 (4081)
绿地再生水灌溉土壤盐度累积及风险分析 潘能, 陈卫平, 焦文涛, 赵忠明, 侯振安 (4088)
再生水灌溉对土壤性质及重金属垂直分布的影响 赵忠明, 陈卫平, 焦文涛, 王美娥 (4094)
模型模拟再生水灌溉对土壤水盐运动的影响 吕斯丹, 陈卫平, 王美娥 (4100)
模型模拟土壤性质和植被种类对再生水灌溉水盐运移的影响 吕斯丹, 陈卫平, 王美娥 (4108)
再生水灌溉农田土壤镉累积规律模拟研究 赵忠明, 陈卫平, 焦文涛, 王美娥 (4115)
再生水灌溉土壤人工合成麝香累积模型模拟 王美娥, 陈卫平, 焦文涛 (4121)
城市绿化草坪再生水灌溉对地下水水质影响研究 王巧环, 陈卫平, 王效科, 任玉芬, 张烨 (4127)
北京市再生水的公众认知度评估 张炜铃, 陈卫平, 焦文涛 (4133)

研究报告

北京地区臭氧时空分布特征的飞机探测研究 陈鹏飞, 张蕾, 权建农, 高扬, 黄梦宇 (4141)
世博会期间上海市大气挥发性有机物排放强度及污染来源研究 王红丽, 陈长虹, 黄海英, 王倩, 陈宜然, 黄成, 李莉, 张钢锋, 陈明华, 楼晟荣, 乔利平 (4151)
贡嘎山本底站大气中 VOCs 的研究 张军科, 王跃思, 吴方堃, 孙杰 (4159)
区域大气环境风险源识别与危险性评估 张晓春, 陈卫平, 马春, 詹水芬, 焦文涛 (4167)
稻草烟尘中正构烷烃和正构脂肪酸的碳同位素 刘刚, 孙丽娜, 李久海, 徐慧 (4173)
汽油轿车 NEDC 循环超细颗粒物排放特性 胡志远, 李金, 谭丕强, 楼狄明 (4181)
城市道路绿化带不同植物叶片附尘对大气污染的磁学响应 隆茜, 周菊珍, 孟颖, 达良俊 (4188)
闽江口养殖塘水-大气界面温室气体通量日进程特征 杨平, 仝川, 何清华, 黄佳芳 (4194)
模拟增温对冬小麦-大豆轮作农田土壤呼吸的影响 刘艳, 陈书涛, 胡正华, 任景全, 沈小帅 (4205)
广西大石围天坑中多环芳烃的大气传输与分异 孔祥胜, 祁士华, 孙寿, 黄保健 (4212)
松花江流域冰封期水体中多环芳烃的污染特征研究 马万里, 刘丽艳, 齐虹, 白杨, 刘吉敏, 陈忠林, 李一凡 (4220)
温州城市河流中多环芳烃的污染特征及其来源 周婕成, 陈振楼, 毕春娟, 吕金刚, 许世远, 潘琪 (4226)
温州城市河流河岸带土壤中 PAHs 的污染特征与来源 周婕成, 毕春娟, 陈振楼, 王璐, 许世远, 潘琪 (4237)
辽河水系沉积物中 PAHs 的分布特征及风险评估 武江越, 刘征涛, 周俊丽, 高富 (4244)
某炼油厂退役场地土壤与浅层地下水酚类污染特征研究 裴芳, 罗泽娇, 彭进进, 祁士华 (4251)
某大型焦化企业污染场地中多环芳烃空间分布的分异性特征 刘庚, 郭观林, 南锋, 魏文侠, 李发生, 毕如田 (4256)
太原市市灌区有机氯农药垂直分布特征及源解析 廖小平, 张彩香, 赵旭, 向青清, 李佳乐 (4263)
上海市崇明岛农田土壤中多环芳烃分布和生态风险评价 吕金刚, 毕春娟, 陈振楼, 周婕成, 韩景超 (4270)
近 50 年来深圳湾红树林湿地 Hg、Cu 累积及其生态危害评价 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉, 贺蓓 (4276)
北运河源头区沙河水库沉积物重金属污染特征研究 张伟, 张洪, 单保庆 (4284)
太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征 秦延文, 张雷, 郑丙辉, 曹伟 (4291)
典型季风型温冰川消融期融水化学日变化特征 朱国锋, 蒲焘, 何元庆, 王培震, 孔建龙, 张宁宁, 辛惠娟 (4300)
螺-草水质净化系统氮素环境归趋的实验研究 周露洪, 谷孝鸿, 曾庆飞, 毛志刚, 高华梅, 孙明波 (4307)
固定化果胶酶抑制铜绿微囊藻生长研究 沈清清, 彭谦, 赖泳红, 纪开燕, 韩秀林 (4316)
采用膜污染指数评估天然有机物在低压超滤膜中的污染行为 肖萍, 肖峰, 赵锦辉, 秦潼, 王东升, 冯金荣, 许光 (4322)
水体中甲基汞光化学降解特征研究 孙荣国, 毛雯, 马明, 张成, 王定勇 (4329)
土霉素在乙酸水溶液中的臭氧氧化降解研究 李时银, 李小荣, 朱怡苹, 朱江鹏, 王国祥 (4335)
酰胺咪唑光降解效能与机制及其影响因素研究 陈超, 赵倩, 封莉, 张立秋 (4340)
利用 FeS 去除水中硝基苯的试验研究 王夏琳, 李睿华 (4346)
地下污水管线泄漏原位自动监测模拟实验研究 郭磊, 贾永刚, 付腾飞, 刘晓磊, 赵战坤 (4352)
表面活性剂改性沸石对水中酚类化合物吸附性能研究 谢杰, 王哲, 吴德意, 李春杰 (4361)
抗生素类制药废水厌氧消化产物急性毒性的检测 季军远, 邢雅娟, 郑平 (4367)
废砖块作为人工湿地填料的除磷能力研究 王振, 刘超翔, 李鹏宇, 董健, 刘琳, 朱葛夫 (4373)
基于生物沸石复合滤料的间歇式脱氨水处理 庆承松, 鲍韬, 陈天虎, 陈冬, 谢晶晶 (4380)
硝酸盐对厌氧生物膜和颗粒污泥的同时产甲烷反硝化性能影响研究 钟晨宇, 叶杰旭, 李若愚, 陈胜, 孙德智 (4387)
水平电场作用下活性污泥的脱水研究 季雪元, 王毅力, 冯晶 (4393)
多重环境因子对氟胺磺隆在土壤中降解的影响 宋宁慧, 单正军, 石利利, 郭敏, 许静, 孔德洋 (4400)
碱后处理对互花米草沼渣理化特性的影响研究 陈广银, 郑正, 常志州, 王海芹, 叶小梅 (4406)
含砷废渣高温烧结过程砷的矿物相结构变化与环境释放行为 王兴润, 农泽喜, 王琪 (4412)
国家大气污染物排放标准体系研究 江梅, 张国宁, 张明慧, 邹兰, 魏玉霞, 任春 (4417)
环境基准向环境标准转化的机制探讨 毕岑岑, 王铁宇, 吕永龙 (4422)
对“有毒重金属”实施 2 种总量控制监管方式的利害分析 傅国伟 (4428)
《环境科学》第 33 卷(2012 年)总目录 (4434)
《环境科学》征订启事(4099) 《环境科学》征稿简则(4166) 信息(4180, 4219, 4225, 4275) 专辑征稿通知(4172)

酰胺咪嗪光降解效能与机制及其影响因素研究

陈超, 赵倩, 封莉*, 张立秋

(北京林业大学环境科学与工程学院, 北京市水体污染源控制技术重点实验室, 北京 100083)

摘要: 以氙灯为模拟光源, 研究了酰胺咪嗪(carbamazepine, CBZ)在纯水中的光降解效能与机制, 并考察了硝酸根离子(NO_3^-)、碳酸氢根离子(HCO_3^-)和腐殖酸(HA)对其光降解速率的影响。结果表明, 纯水中 CBZ 的光降解符合假一级反应动力学; 在光强为 $1\ 200\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、CBZ 初始浓度为 $200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CBZ 的光降解速率常数为 $0.028\ 7\ \text{min}^{-1}$, 半衰期为 24.15 min; 纯水中 CBZ 的去除是以自敏化光降解反应为主, 其中单线态氧($^1\text{O}_2$)参与的自敏化光氧化反应贡献率较大, 为 75.3%, 而羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的贡献率较小, 为 5.6%; 在本试验条件下, NO_3^- 、 HCO_3^- 以及 HA 浓度的增加都会对 CBZ 的光降解过程产生抑制, 其中 NO_3^- 的抑制作用最为明显, 当加入的 NO_3^- 浓度为 $0.5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CBZ 的半衰期延长为 433.22 min, 约为不加 NO_3^- 时的 18 倍。

关键词: 酰胺咪嗪; 光降解; 硝酸根离子; 碳酸氢根离子; 腐殖酸

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)12-4340-06

Photodegradation Performance and Mechanisms of Carbamazepine and Its Impact Factors

CHEN Chao, ZHAO Qian, FENG Li, ZHANG Li-qiu

(Key Laboratories of Water Pollution Control Technology, College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The photodegradation performance and mechanisms of carbamazepine (CBZ) in pure water were investigated in simulated irradiation using a 300 W Xenon lamp. Batch experiments were carried out to explore the influences of nitrate (NO_3^-), bicarbonateradical (HCO_3^-) and humic acid (HA) on CBZ's photodegradation. The results demonstrate that the photodegradation of CBZ in pure water follows a pseudo-first-order kinetics. When the irradiation intensity was $1\ 200\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ and the initial concentration of CBZ was $200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the CBZ's photodegradation rate constant and half-life were $0.028\ 7\ \text{min}^{-1}$ and 24.15 min, respectively. Sensitization degradation gave the priority to the photodegradation of CBZ, and the contribution of singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) was 75.3% which was higher than hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) of 5.6%. Under the conditions of this study, the increase of NO_3^- , HCO_3^- and HA concentration inhibited CBZ's photodegradation. Among of which, the inhibition effect of NO_3^- on CBZ's photodegradation was the most significant. When the concentration of NO_3^- was up to $0.5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the half-life of CBZ was prolonged to 433.22 min, which was 18 times as that in pure water without NO_3^- .

Key words: carbamazepine (CBZ); photodegradation; nitrate; bicarbonateradical; humic acid

近年来,微量药物类污染物(pharmaceuticals)在城市污水处理厂出水、天然水体、甚至饮用水中的不断检出引起了人们广泛的关注^[1]。酰胺咪嗪(CBZ)是一种用于治疗癫痫以及各种心理疾病的主要药物,它的生物降解性较差,在城市污水处理厂不能被有效去除,会随着出水进入到受纳水体中。欧洲和北美的研究表明,CBZ是在污水处理厂和河水中发现最多的药物之一。德国 30 个城市污水处理厂的进水中都有 CBZ 检出,其最大浓度已经达到了 $6\ 300\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。目前,CBZ 的去除技术主要分为物理方法^[2,3]、化学方法^[4,5]和生物方法^[6,7]。其中物理方法只是将药物进行了相转移,并没有真正从环境中消除;由于 CBZ 的生物降解效果差,因此采用生物法不但不能使其完全矿化去除,有时 CBZ 的降解

产物甚至还会比其本身的毒性更大^[8]。有研究表明,光化学降解是 CBZ 在环境中的一种非常重要的转化途径^[9,10]。因此,深入开展 CBZ 的光降解效能与机制及其影响因素等方面的研究非常必要。

Chiron 等^[11]研究发现, Cl^- 和 Fe^{3+} 的存在能提高 CBZ 的光降解效率; Calisto 等^[12] 的研究表明, CBZ 的光降解过程受 pH 值的影响较大, CBZ 在酸性溶液中降解更快,而在碱性溶液中降解较慢,并且

收稿日期: 2012-02-11; 修订日期: 2012-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51178046); 中央高校基本科研基金项目(BLJC200903, YX2011-12); 教育部新世纪优秀人才计划项目(NCET-08-0732)

作者简介: 陈超(1989~),女,硕士研究生,主要研究方向为水中微量药物的光降解效能及机制, E-mail: chaochen864259620@163.com

* 通讯联系人, E-mail: fengli_hit@163.com

溶解氧浓度的提高也会明显促进 CBZ 的降解; Doll 等^[13]研究发现, CBZ 的光降解速率常数随初始浓度的减小而增大. 可见, 目前对于 CBZ 光降解过程已经开展了一些研究工作, 但对于 CBZ 的光降解机制以及水体中共存物质(如 NO_3^- 、 HCO_3^- 和 HA 等)的影响研究还相对较少. NO_3^- 是天然水体中普遍存在的无机阴离子^[14], 其在光照条件下一方面可以促进 $\cdot\text{OH}$ 等活性物种的生成^[15], 加速有机污染物的光解; 另一方面, NO_3^- 还会竞争吸收光子, 对有机污染物的光降解产生抑制作用^[16]. HA 是天然溶解性有机物的重要组成部分, 可以吸收太阳辐射生成各种活性物种, 引发天然水体的光化学反应; HA 也可作为光敏化剂, 诱导有机污染物的光化学降解^[17,18], 从而影响有机污染物的环境行为. HCO_3^- 也会对有机污染物的光降解过程产生一定影响. 因此, 本研究以氙灯为模拟光源, 分析纯水中 CBZ 的光降解效能与机制, 并考察 NO_3^- 、 HCO_3^- 和 HA 对 CBZ 光降解速率的影响.

1 材料与方法

1.1 试剂

CBZ 购于美国 Sigma 公司, 纯度 $\geq 98\%$, 其余试剂均为分析纯. 试验所用溶液均由去离子水配制而成.

1.2 试验方法

配制初始浓度为 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CBZ 溶液 100 mL, 置于 300 mL 烧杯中, 用氙灯光源 (CEL-HXT-300, 北京中教金源科技) 照射, 氙灯波长范围为 200 ~ 600 nm, 光强调整范围为 $800 \sim 1\,200 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. 试验开始时, 将烧杯置于磁力搅拌器 (SH-3A, 北京金紫光科技) 上, 搅拌转速为 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$. 反应过程中每隔一定时间取样分析.

为探讨 CBZ 的光降解机制, 向反应装置中添加异丙醇和叠氮化钠 (NaN_3) 进行淬灭试验. 异丙醇是 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂, NaN_3 是 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的淬灭剂^[19,20].

考察 CBZ 光降解速率的影响因素试验时, 在不同的 NO_3^- (0.05 、 0.1 、 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 HCO_3^- (0.05 、 0.1 、 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)、HA (5 、 10 、 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 浓度条件下, 测定 CBZ 的光降解速率随时间的变化.

1.3 分析方法

水中 CBZ 浓度测定采用 HPLC (Agilent1260, 美国安捷伦公司), 色谱柱为 Discovery C18 ($50 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$, $2.7 \mu\text{m}$). 流动相采用 V(甲醇): V(水) =

50:50 的混合物, 流速控制为 $0.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温 30°C , 检测波长为 285 nm.

2 结果与讨论

2.1 纯水中 CBZ 的光降解效能

在氙灯强化光照条件下, 纯水中 CBZ 的光降解速率较快, 这是因为 CBZ 在氙灯光源的波长范围内 (200 ~ 600 nm) 有显著的光吸收. 由图 1 可见, 初始浓度为 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CBZ 在光强为 $1\,200 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的氙灯光源下照射 2 h, 去除率达到 95.6%, 半衰期为 24.15 min. 同时, CBZ 的光降解过程符合假一级反应动力学 (如图 2), 相关系数 $R^2 > 0.99$.

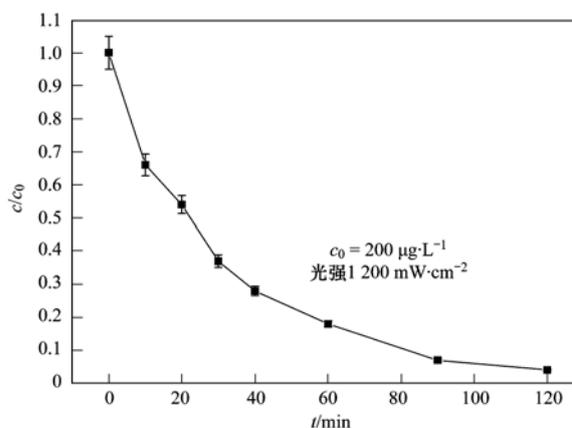


图 1 CBZ 在氙灯光源下的光降解曲线

Fig. 1 Photodegradation of CBZ in simulated irradiation using Xenon lamp

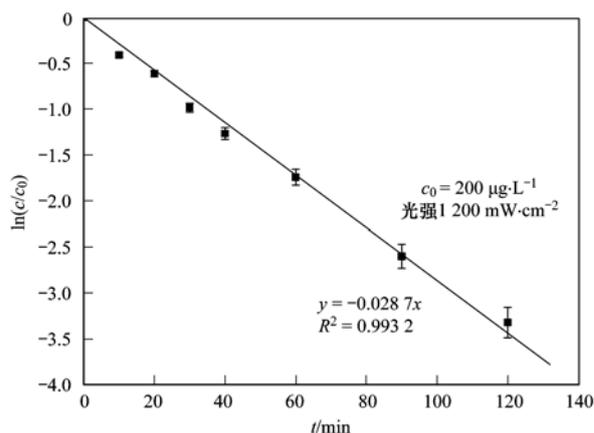


图 2 纯水中 CBZ 光降解动力学

Fig. 2 Kinetics of CBZ's photodegradation in pure water

2.2 纯水中 CBZ 的光降解机制探讨

有机污染物的光降解过程通常可以分为直接光解、间接光解和自敏化光解. 直接光解是指污染物吸收光子后直接发生的降解反应; 间接光解是由其它化合物(光敏剂)吸收光子而引发的污染物降解

反应,主要包括敏化光解、光氧化降解和光还原降解. 间接光解过程是普遍存在而且特别重要的,因为这一过程可以使原来不能发生光解的化合物发生光化学转化. 自敏化光解是一种比较特殊的光转化过程,目前报道的主要为自敏化光氧化,即有机污染物吸收光子后,生成的激发三线态将能量转移给其它物质(如基态 $^3\text{O}_2$ 、 H_2O),产生活性氧物种(ROS,如 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等),ROS可继续氧化基态的有机污染物. 由于纯水中不存在光敏剂,因此纯水中CBZ的光降解不存在间接光解,只存在直接光解和自敏化光解. 据此,推测了纯水中CBZ的基本光化学反应过程,如图3所示. 反应1和反应2为直接光降解,反应速率常数分别为 $K_{1\text{CBZ}}$ 和 $K_{3\text{CBZ}}$;反应3为ROS参与的光氧化反应,速率常数为 K_{ROS} . 基态CBZ在光照下成为激发单线态(^1CBZ), ^1CBZ 一部分直接光解为光解产物,另一部分则通过系间窜跃成为激发三线态(^3CBZ); ^3CBZ 可以继续发生直接光解反应,也可以将能量转移给基态 $^3\text{O}_2$ 或 H_2O ,产生ROS,ROS继而氧化基态的CBZ发生自敏化光解,产生光解产物.

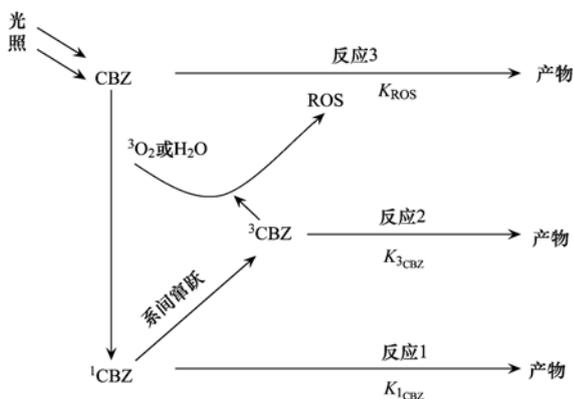


图3 纯水中CBZ在光照条件下的光化学反应机制

Fig. 3 Possible mechanisms of CBZ's photodegradation in pure water

为了确定直接光降解和自敏化光降解对CBZ的去除贡献,进行了ROS淬灭试验,结果如图4所示. 可以看出,在反应体系中添加异丙醇($\cdot\text{OH}$ 淬灭剂)后,并没有显著影响CBZ的光降解速率,而 NaN_3 ($\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 淬灭剂)的加入则明显抑制了CBZ的光降解过程. 由此可以推断,氙灯强化光照条件下,纯水中CBZ发生了 $^1\text{O}_2$ 参与的自敏化光氧化反应,且该反应对CBZ去除的贡献率较大,而 $\cdot\text{OH}$ 参与的自敏化反应的影响则相对较小.

根据文献[21],可以估算 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 参与的自敏化光降解对CBZ去除的贡献率:

$$R_{^1\text{O}_2} = \frac{K_{^1\text{O}_2(\text{pw})}}{K_{\text{pw}}} = \frac{K_{\text{pw}+\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2} - K_{\text{pw}+\text{NaN}_3}}{K_{\text{pw}}} \quad (1)$$

$$R_{\cdot\text{OH}} = \frac{K_{\cdot\text{OH}(\text{pw})}}{K_{\text{pw}}} = \frac{K_{\text{pw}} - K_{\text{pw}+\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2}}{K_{\text{pw}}} \quad (2)$$

式中, K_{pw} 、 $K_{\text{pw}+\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2}$ 和 $K_{\text{pw}+\text{NaN}_3}$ 分别为纯水中、纯水中添加异丙醇、纯水添加 NaN_3 时CBZ的光降解速率常数; $K_{^1\text{O}_2(\text{pw})}$ 和 $K_{\cdot\text{OH}(\text{pw})}$ 为 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 参与的自敏化光解速率常数. 由式(1)和(2),可分别计算得到CBZ在光降解过程中 $^1\text{O}_2$ 参与的自敏化光解贡献率为75.3%,而 $\cdot\text{OH}$ 的贡献率仅为5.6%.

可见,纯水CBZ的光降解过程应包括直接降解和自敏化光解2种作用,其中直接光降解对CBZ的去除贡献占19.1%,自敏化光降解占80.9%,且是以 $^1\text{O}_2$ 参与的光化学反应为主.

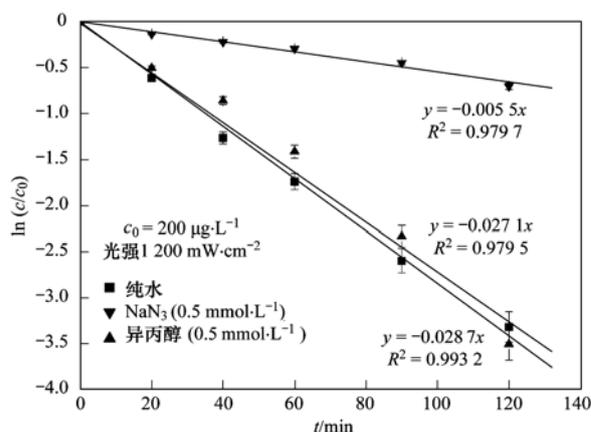


图4 NaN_3 和异丙醇对CBZ光降解动力学的影响

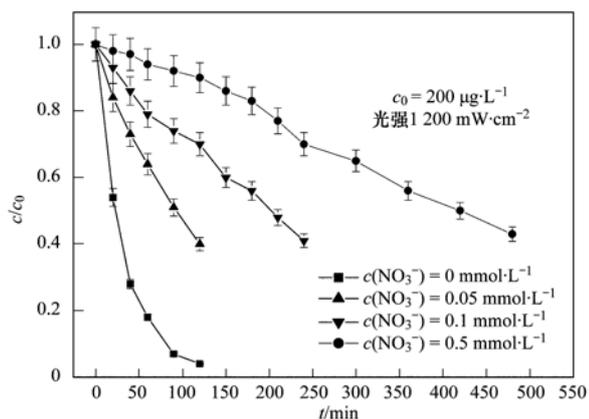
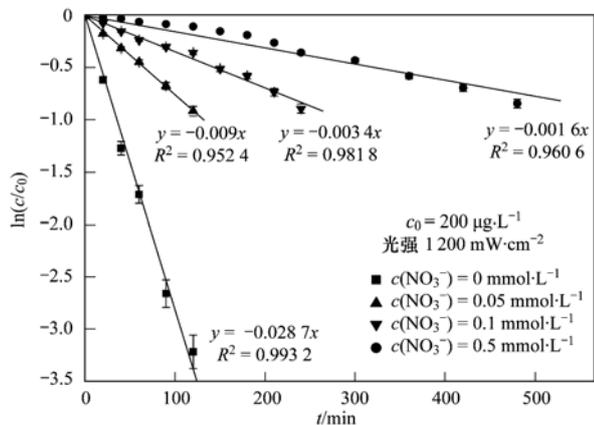
Fig. 4 Effects of NaN_3 and isopropanol on photodegradation kinetics of CBZ in pure water

2.3 CBZ光降解速率的影响因素研究

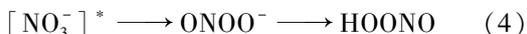
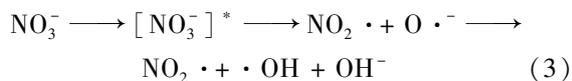
2.3.1 NO_3^- 对CBZ光降解速率的影响

由图5可以看出, NO_3^- 对CBZ的光降解会产生明显的抑制作用,加入 NO_3^- 的浓度越大,抑制作用越明显. 当加入 NO_3^- 的浓度分别为0、0.05、0.1、0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,计算得到的CBZ光解速率常数相应为0.0287、0.009、0.0034、0.0016 min^{-1} (图6),半衰期为24.15、74.53、203.87和433.217 min. 当 NO_3^- 浓度为0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,CBZ的半衰期约为不加入 NO_3^- 时的18倍.

NO_3^- 对CBZ的抑制作用可以解释为^[22]:首先, NO_3^- 在 λ 200 nm、310 nm处有紫外吸收,因此加入 NO_3^- 在一定程度上会影响CBZ分子对紫外光的吸收,即光掩蔽效应,导致CBZ的降解速率减慢. 随着 NO_3^- 添加浓度增大,光掩蔽性越强;其次, NO_3^- 在

图5 不同 NO_3^- 浓度下 CBZ 光降解曲线Fig. 5 Photodegradation of CBZ at different concentrations of NO_3^- 图6 不同 NO_3^- 浓度下 CBZ 光降解动力学Fig. 6 Kinetics of CBZ's photodegradation at different concentrations of NO_3^-

本试验采用的氙灯光源条件下 (λ 为 200 ~ 600 nm), 可发生以下的光降解反应:



由上述反应可知, 尽管 NO_3^- 能够在氙灯光源条件下产生 $\cdot\text{OH}$, 但同时 NO_3^- 光降解反应过程中产生的中间产物 ONOO^- 又会与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应使其消耗, 从而不会对 CBZ 的去除起到很大的作用. 因此综合分析来看, NO_3^- 的光掩蔽性是对 CBZ 产生明显抑制作用的主要原因.

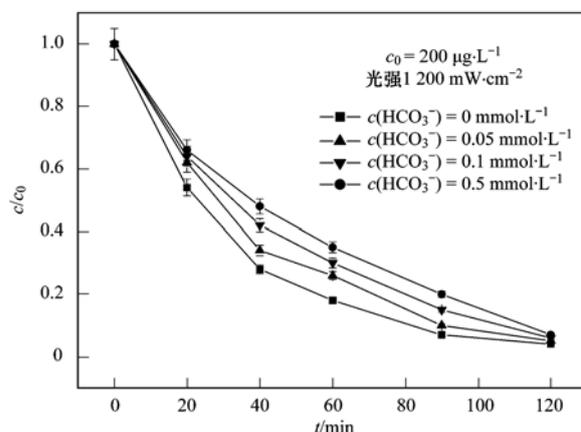
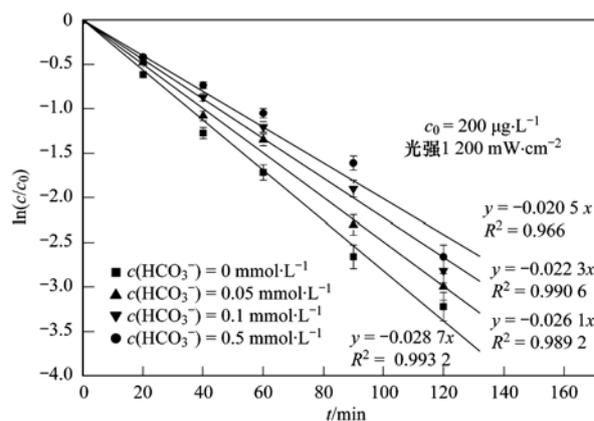
2.3.2 HCO_3^- 对 CBZ 光降解速率的影响

HCO_3^- 对 CBZ 光降解速率的影响如图 7 所示. HCO_3^- 的加入, 也会对 CBZ 的光降解产生一定的抑制作用, 但相对于 NO_3^- 来说, 抑制作用并不十分明

显. 当加入 HCO_3^- 的浓度为 0、0.05、0.1、0.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CBZ 的光降解速率分别为 96.06%、95.28%、93.22%、92.72% (图 8). HCO_3^- 是一种常见的 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂, 当 CBZ 溶液中加入 HCO_3^- 时, 会发生以下反应^[23,24]:



此反应能够消耗掉 $\cdot\text{OH}$, 从而对 CBZ 的光降解产生影响. 而在前面的试验中已经得出, $\cdot\text{OH}$ 对 CBZ 在光降解去除过程中的贡献较少, 所以 HCO_3^- 对 CBZ 光降解过程的抑制作用并不明显.

图7 不同 HCO_3^- 浓度下 CBZ 光降解曲线Fig. 7 Photodegradation of CBZ at different concentrations of HCO_3^- 图8 不同 HCO_3^- 浓度下 CBZ 光降解动力学Fig. 8 Kinetics of CBZ's photodegradation at different concentrations of HCO_3^-

2.3.3 HA 对 CBZ 光降解速率的影响

HA 对 CBZ 光降解速率的影响如图 9 和图 10 所示. 随着 HA 浓度的增加, CBZ 的光降解速率变慢. 当纯水中加入 HA 的浓度分别为 0、5、10、15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CBZ 的光解速率常数相应为 0.028 5、0.016 6、0.014 1、0.013 1 min^{-1} , 半衰期为 24.32、

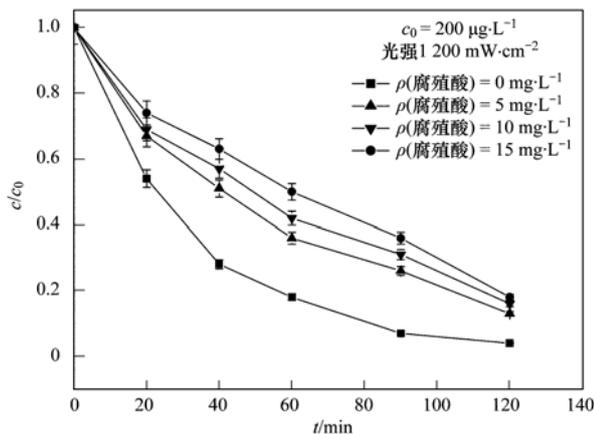


图9 不同 HA 浓度下 CBZ 光降解曲线

Fig. 9 Photodegradation of CBZ at different concentrations of HA

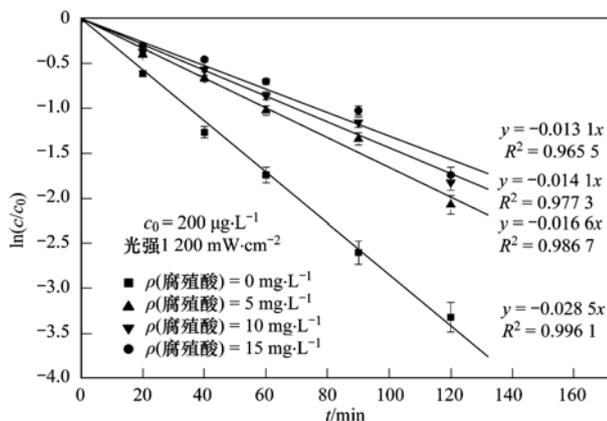


图10 不同 HA 浓度下 CBZ 光降解动力学

Fig. 10 Kinetics of CBZ's photodegradation at different concentrations of HA

41.76、49.16 和 52.91 min.

HA 对 CBZ 的光降解过程也会产生抑制作用, 主要是因为 HA 与 CBZ 会竞争吸收短波长的光子, 即光掩蔽性. 在本试验采用的氙灯光源(λ 为 200 ~ 600 nm)下, HA 具有较强的光吸收, 与 CBZ 的最大吸收波长(285 nm)有较大重叠, 而此波长范围的光能够引起 CBZ 的直接光降解, 因此, 竞争机制会让 CBZ 光降解速率变慢. 虽然文献中指出 HA 能够敏化光降解化合物^[25], 但是试验结果表明, 相对于光掩蔽效应, 光敏化只起到了次要作用^[26].

3 结论

(1) 在氙灯强化光照条件下, 纯水中 CBZ 的光降解速率较快, 半衰期为 24.15 min, 光降解过程符合假一级反应动力学.

(2) 纯水中 CBZ 的光降解过程, 存在直接光降

解和自敏化光降解 2 种机制. 本试验条件下计算得到直接光降解作用对 CBZ 的去除贡献占 19.1%, 自敏化光降解作用占 80.9%, 是 CBZ 去除的主要机制. 而在自敏化光降解反应中, 以 $\cdot\text{O}_2$ 参与的自敏化光氧化反应对 CBZ 去除贡献率较大, 为 75.3%, 而 $\cdot\text{OH}$ 贡献率则相对较小, 仅为 5.6%.

(3) 在纯水体系中, NO_3^- 、 HCO_3^- 、HA 等共存物质的增加都会对 CBZ 的光降解过程产生抑制作用, 其中 NO_3^- 浓度的增加对 CBZ 的抑制作用最为明显, 当 NO_3^- 浓度为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, CBZ 的半衰期约是不加 NO_3^- 时的 18 倍.

参考文献:

- [1] Ternes T A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers[J]. *Water Research*, 1998, **32**(11): 3245-3260.
- [2] Canonica S, Freiburghaus M. Electron-rich phenols for probing the photochemical reactivity of freshwaters[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(4): 690-695.
- [3] Subba-Rao R V, Alexander M. Effect of sorption on mineralization of low concentrations of aromatic compounds in lake water samples[J]. *Environment Microbiology*, 1982, **44**(3): 659-668.
- [4] 叶计朋, 邹世春, 张干, 等. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征[J]. *生态环境*, 2007, **16**(2): 384-388.
- [5] Andreozzi R, Caprio V, Ciniglia C, *et al.* Antibiotics in the environment: occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(24): 6832-6838.
- [6] Song D L, Conrad M E, Sorenson K S, *et al.* Stable carbon isotope fractionation during enhanced in situ bioremediation of trichloroethene[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **36**(10): 2262-2268.
- [7] Dutta T K, Harayama S. Fate of crude oil by the combination of photooxidation and biodegradation[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, **34**(8): 1500-1505.
- [8] Matsuzawa S, Nasser-Ali L, Garrigues P. Photolytic behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate matter deposited on the ground[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(15): 3139-3143.
- [9] Pasteris G, Werner D, Kaufmann K, *et al.* Vapor phase transport and biodegradation of volatile fuel compounds in the unsaturated zone: a large scale lysimeter experiment[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(1): 30-39.
- [10] Werner J J, Arnold W A, McNeill K. Water hardness as a photochemical parameter: tetracycline photolysis as a function of calcium concentration, magnesium concentration, and pH[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(23): 7236-7241.

- [11] Chiron S, Minero C, Vione D. Photodegradation processes of the antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(19): 5977-5983.
- [12] Calisto V, Domingues M R M, Erny G L, *et al.* Direct photodegradation of carbamazepine followed by micellar electrokinetic chromatography and mass spectrometry [J]. *Water Research*, 2011, **45**(3): 1095-1104.
- [13] Doll T E, Frimmel F H. Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV-light [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(10): 1757-1769.
- [14] Squillace P T, Scott J C, Moran M J, *et al.* VOCs, pesticides, nitrate, and their mixtures in groundwater used for drinking water in the United States [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(9): 1923-1930.
- [15] Bouillon R C, Miller W L. Photodegradation of dimethyl Sulfide (DMS) in natural waters: laboratory assessment of the nitrate-photolysis-induced DMS oxidation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(24): 9471-9477.
- [16] Neamtu M, Popa D M, Frimmel F H. Simulated solar UV-irradiation of endocrine disrupting chemical octylphenol [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(2-3): 1561-1567.
- [17] Lam M W, Tantuco K, Mabury S A. Photo Fate: a new approach in accounting for the contribution of indirect photolysis of pesticides and pharmaceuticals in surface waters [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(5): 899-907.
- [18] Gerecke A C, Canonica S, Müller S R, *et al.* Quantification of dissolved natural organic matter (DOM) mediated phototransformation of phenylurea herbicides in lakes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(19): 3915-3923.
- [19] Boreen A L, Arnold X A, McNeill K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(14): 3933-3940.
- [20] Latch D E, Stender B L, Packer J L, *et al.* Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: cimetidine and ranitidine [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(15): 3342-3350.
- [21] Boreen A L, Edhlund B L, Corner J B, *et al.* Indirect photodegradation of dissolved free amino acids: the contribution of singlet oxygen and the differential reactivity of DOM from various sources [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(15): 5492-5498.
- [22] Mack J, Bolton J R. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, **128**(1-3): 1-13.
- [23] Vione D, Feitosa-Felizzola J, Minero C, *et al.* Phototransformation of selected human-used macrolides in surface water: kinetics, model predictions and degradation pathways [J]. *Water Research*, 2009, **43**(7): 1959-1967.
- [24] Lunestad B T, Samuelsen O B, Fjelde S, *et al.* Photostability of 8 antibacterial agents in seawater [J]. *Aquaculture*, 1995, **134**(3-4): 217-225.
- [25] Chowdhury R R, Charpentier P A, Ray M B. Photodegradation of 17 β -estradiol in aquatic solution under solar irradiation: kinetics and influencing water parameters [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, **219**(1): 67-75.
- [26] Andreozzi R, Raffaele M, Nicklas P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment [J]. *Chemosphere*, 2003, **50**(10): 1319-1330.

CONTENTS

Preface	CHEN Wei-ping (4069)
Ecological Risks of Reclaimed Water Irrigation: A Review	CHEN Wei-ping, ZHANG Wei-ling, PAN Neng, <i>et al.</i> (4070)
Study on Soil Enzyme Activities and Microbial Biomass Carbon in Greenland Irrigated with Reclaimed Water	PAN Neng, HOU Zhen-an, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4081)
Soil Salinity in Greenland Irrigated with Reclaimed Water and Risk Assessment	PAN Neng, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4088)
Effect of Reclaimed Water Irrigation on Soil Properties and Vertical Distribution of Heavy Metal	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4094)
Simulation of Effect of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Water-Salt Movement by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4100)
Simulation of Effects of Soil Properties and Plants on Soil Water-salt Movement with Reclaimed Water Irrigation by ENVIRO-GRO Model	LÜ Si-dan, CHEN Wei-ping, WANG Mei-e (4108)
Modeling the Cd Accumulation in Agricultural Soil Irrigated with Reclaimed Water	ZHAO Zhong-ming, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao, <i>et al.</i> (4115)
Model Simulation of the Transportation, Transformation and Accumulation of Synthetic Musk in Soils Input Through Recycle Water Irrigation	WANG Mei-e, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4121)
Impacts of Reclaimed Water Irrigation of Urban Lawn on Groundwater Quality	WANG Qiao-huan, CHEN Wei-ping, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (4127)
Public Awareness Assessment of Water Reuse in Beijing	ZHANG Wei-ling, CHEN Wei-ping, JIAO Wen-tao (4133)
Temporal and Spatial Distribution of Ozone Concentration by Aircraft Sounding over Beijing	CHEN Peng-fei, ZHANG Qiang, QUAN Jian-nong, <i>et al.</i> (4141)
Emission Strength and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Shanghai During 2010 EXPO	WANG Hong-li, CHEN Chang-hong, HUANG Hai-ying, <i>et al.</i> (4151)
Study on Atmospheric VOCs in Gongga Mountain Base Station	ZHANG Jun-ke, WANG Yue-si, WU Fang-kun, <i>et al.</i> (4159)
Regional Atmospheric Environment Risk Source Identification and Assessment	ZHANG Xiao-chun, CHEN Wei-ping, MA Chun, <i>et al.</i> (4167)
Carbon Isotopic Compositions of <i>n</i> -Alkanes and <i>n</i> -Alkanoic Acids in the Smoke from Combustion of Rice Straw	LIU Gang, SUN Li-na, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (4173)
Research on NEDC Ultrafine Particle Emission Characters of a Port Fuel Injection Gasoline Car	HU Zhi-yuan, LI Jin, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (4181)
Magnetic Response of Street Tree Leaves to Particulate Pollution in Shanghai	LONG Qian, ZHOU Ju-zhen, MENG Jie, <i>et al.</i> (4188)
Diurnal Variations of Greenhouse Gas Fluxes at the Water-Air Interface of Aquaculture Ponds in the Min River Estuary	YANG Ping, TONG Chuan, HE Qing-hua, <i>et al.</i> (4194)
Effects of Simulated Warming on Soil Respiration in a Cropland Under Winter Wheat-Soybean Rotation	LIU Yan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (4205)
Transport and Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air from Dashiwei Karst Sinkholes in Guangxi, China	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, SUN Qian, <i>et al.</i> (4212)
Pollution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water of Songhua River Basin During the Icebound Season	MA Wan-li, LIU Li-yan, QI Hong, <i>et al.</i> (4220)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (4226)
Pollution Characteristics and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Riparian Soils Along Urban Rivers of Wenzhou City	ZHOU Jie-cheng, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4237)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Partial Surface Sediments of Liaohe River	WU Jiang-yue, LIU Zheng-tao, ZHOU Jun-li, <i>et al.</i> (4244)
Phenols Pollutants in Soil and Shallow Groundwater of a Retired Refinery Site	PEI Fang, LUO Ze-jiao, PENG Jin-jin, <i>et al.</i> (4251)
Heterogeneous Characteristic of PAHs' Spatial Distribution in a Large Coking Site of China	LIU Geng, GUO Guan-lin, NAN Feng, <i>et al.</i> (4256)
Vertical Distribution and Source Analysis of Organochlorine Pesticides in Sewage Irrigation Area, Taiyuan City	LIAO Xiao-ping, ZHANG Cai-xiang, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (4263)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soil of the Chongming Island in Shanghai	LÜ Jin-gang, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (4270)
Mercury and Copper Accumulation During Last Fifty Years and Their Potential Ecological Risk Assessment in Sediment of Mangrove Wetland of Shenzhen, China	LI Rui-li, CHAI Min-wei, QIU Guo-yu, <i>et al.</i> (4276)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in the Sediments from Shahe Reservoir, the Upper Reach of the North Canal River	ZHANG Wei, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing (4284)
Speciation and Pollution Characteristics of Heavy Metals in the Sediment of Taihu Lake	QIN Yan-wen, ZHANG Lei, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (4291)
Chemical Composition and Daily Variation of Melt Water During Ablation Season in Monsoonal Temperate Glacier Region; A Case Study of Baishui Glacier No. 1	ZHU Guo-feng, PU Tao, HE Yuan-qing, <i>et al.</i> (4300)
Experimental Study on the Environmental Fate of Nitrogen in Snail-Macrophyte Ecosystem for Water Purification	ZHOU Lu-hong, GU Xiao-hong, ZENG Qing-fei, <i>et al.</i> (4307)
Growth Inhibition Effect of Immobilized Pectinase on <i>Microcystis aeruginosa</i>	SHEN Qing-qing, PENG Qian, LAI Yong-hong, <i>et al.</i> (4316)
A Novel Approach of Using Fouling Index to Evaluate NOM Fouling Behavior During Low Pressure Ultrafiltration Process	XIAO Ping, XIAO Feng, ZHAO Jing-hui, <i>et al.</i> (4322)
Characteristics of Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	SUN Rong-guo, MAO Wen, MA Ming, <i>et al.</i> (4329)
Degradation of Oxytetracycline with Ozonation in Acetic Acid Solvent	LI Shi-yin, LI Xiao-rong, ZHU Yi-ping, <i>et al.</i> (4335)
Photodegradation Performance and Mechanisms of Carbamazepine and Its Impact Factors	CHEN Chao, ZHAO Qian, FENG Li, <i>et al.</i> (4340)
Investigation of Nitrobenzene Removal by Iron Sulfide (FeS)	WANG Xia-lin, LI Rui-hua (4346)
Experimental Research on <i>In-Situ</i> Auto-Monitoring for Underground Sewage Pipeline Leakage	GUO Lei, JIA Yong-gang, FU Teng-fei, <i>et al.</i> (4352)
Adsorption of Phenol Chemicals by Surfactant-Modified Zeolites	XIE Jie, WANG Zhe, WU De-yi, <i>et al.</i> (4361)
Acute Toxicity of Antibiotics and Anaerobic Digestion Intermediates in Pharmaceutical Wastewaters	JI Jun-yuan, XING Ya-juan, ZHENG Ping (4367)
Study on Phosphorus Removal Capability of Constructed Wetlands Filled with Broken Bricks	WANG Zhen, LIU Chao-xiang, LI Peng-yu, <i>et al.</i> (4373)
Denitrification Water Treatment with Zeolite Composite Filter by Intermittent Operation	QING Cheng-song, BAO Tao, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (4380)
Influence of Nitrate on the Simultaneous Methanogenesis and Denitrification Reaction of Anaerobic Biofilm and Granular Sludge	ZHONG Chen-yu, YE Jie-xu, LI Ruo-yu, <i>et al.</i> (4387)
Study on Dewatering of Activated Sludge Under Applied Electric Field	JI Xue-yuan, WANG Yi-li, FENG Jing (4393)
Effects of Multiple Environmental Factors on Trifluorsulfuron-methyl Degradation in Soils	SONG Ning-hui, SHAN Zheng-jun, SHI Li-li, <i>et al.</i> (4400)
Effect of Alkaline Post-Treatment on Physicochemical Property of Digested <i>Spartina alterniflora</i>	CHEN Guang-yin, ZHENG Zheng, CHANG Zhi-zhou, <i>et al.</i> (4406)
Structural Changes in Mineral Phases and Environmental Release Behavior of Arsenic During Sintering of Arsenic-containing Waste	WANG Xing-run, NONG Ze-xi, WANG Qi (4412)
Study on Emission Standard System of Air Pollutants	JIANG Mei, ZHANG Guo-ning, ZHANG Ming-hui, <i>et al.</i> (4417)
Mechanism for Transformation of Environmental Criteria into Environmental Standards in China	BI Cen-cen, WANG Tie-yu, LÜ Yong-long (4422)
Effect Analysis on the Two Total Load Control Methods for Poisonous Heavy Metals	FU Guo-wei (4428)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年12月15日 33卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 12 Dec. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行