

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第1期

Vol.37 No.1

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

碳质大气颗粒物的扫描质子微探针分析	包良满, 刘江峰, 雷前涛, 李晓林, 张桂林, 李燕 (1)
中国8个城市大气多溴联苯醚的污染特征及人体暴露水平	林海涛, 李琦路, 张干, 李军 (10)
广州城区秋冬季大气颗粒物中 WSOC 吸光性研究	黄欢, 毕新慧, 彭龙, 王新明, 盛国英, 傅家谟 (16)
南京地区大气 PM _{2.5} 潜在污染源硫碳同位素组成特征	石磊, 郭照冰, 姜文娟, 芮茂凌, 曾钢 (22)
青奥会前后南京 PM _{2.5} 重金属污染水平与健康风险评估	张恒, 周自强, 赵海燕, 熊正琴 (28)
南昌市秋季大气 PM _{2.5} 中金属元素富集特征及来源分析	林晓辉, 赵阳, 樊孝俊, 胡恭任, 于瑞莲 (35)
南京北郊冬春季大气能见度影响因子贡献研究	马佳, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 于超, 朱俊, 夏航 (41)
边界层低空急流导致北京 PM _{2.5} 迅速下降及其形成机制的个例分析	廖晓农, 孙兆彬, 何娜, 赵普生, 马志强 (51)
电厂燃煤烟尘 PM _{2.5} 中化学组分特征	王毓秀, 彭林, 王燕, 张腾, 刘海利, 牟玲 (60)
2014 年 APEC 期间北京市空气质量改善分析	程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 孙峰, 李令军, 李金香, 周一鸣, 杨妍妍, 姜磊 (66)
APEC 会议期间北京机动车排放控制效果评估	樊守彬, 田灵娣, 张东旭, 郭津津 (74)
晋城城市扬尘化学组成特征及来源解析	王燕, 彭林, 李丽娟, 王毓秀, 张腾, 刘海利, 牟玲 (82)
北京市混凝土搅拌站颗粒物排放特征研究	薛亦峰, 周震, 钟连红, 闫静, 曲松, 黄玉虎, 田贺忠, 潘涛 (88)
长株潭地区人为源氨排放清单及分布特征	尤翔宇, 刘湛, 张青梅, 漆燕, 向仁军, 苏艳蓉 (94)
长春城市水体夏秋季温室气体排放特征	温志丹, 宋开山, 赵莹, 邵田田, 李思佳 (102)
查干湖和新立城水库秋季水体悬浮颗粒物和 CDOM 吸收特性	李思佳, 宋开山, 赵莹, 穆光熠, 邵田田, 马建行 (112)
不同地质背景下河流水化学特征及影响因素研究: 以广西大溶江、灵渠流域为例	孙平安, 于爽, 莫付珍, 何师意, 陆菊芳, 原雅琼 (123)
大渡河老鹰岩河段的水生生物群落结构及水质评价	黄允优, 曾燊, 刘守江, 马永红, 胥晓 (132)
西湖龙泓洞流域暴雨径流氮磷流失特征	杨帆, 蒋铁峰, 王翠翠, 黄晓楠, 吴芝瑛, 陈琳 (141)
合肥城郊典型农业小流域土壤磷形态及淋失风险分析	樊慧慧, 李如忠, 裴婷婷, 张瑞钢 (148)
辽河入海口及城市段柱状沉积物金属元素含量及分布特征	王维斐, 周俊丽, 裴淑玮, 刘征涛 (156)
水源水库沉积物中营养元素分布特征与污染评价	黄廷林, 刘飞, 史建超 (166)
低分子量有机酸对三峡水库消落区土壤中汞赋存形态及其活性的影响	游蕊, 梁丽, 覃蔡清, 邓吟, 王定勇 (173)
北京市凉水河表层沉积物中砷含量及其赋存形态	王馨慧, 单保庆, 唐文忠, 张超, 王闯 (180)
紫外辐射对小球藻混凝效果作用途径探讨	王文东, 张轲, 许洪斌, 刘国旗 (187)
二氧化钛光催化氧化阿散酸	许文泽, 杨春风, 李静, 李建斐, 刘会芳, 胡承志 (193)
紫外光照下盐酸环丙沙星的光解性能	段伦超, 王凤贺, 赵斌, 陈亚君 (198)
氢氧化钡-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用	林建伟, 王虹, 詹艳慧, 陈冬梅 (208)
纳米 TiO ₂ 吸附 HgCl ₂ 水溶液中 Hg(II)	周雄, 张金洋, 王定勇, 覃蔡清, 徐凤, 罗程钟, 杨熹 (220)
好氧生化污水处理厂化学品暴露预测模型构建	周林军, 刘济宁, 石利利, 冯洁, 徐炎华 (228)
3 种苯胺类化学品在好氧污水处理模拟系统中的降解特性	古文, 周林军, 刘济宁, 陈国松, 石利利, 徐炎华 (240)
Fe(II) 活化过硫酸钠深度处理工业园区污水处理厂出水	朱松梅, 周振, 顾凌云, 蒋海涛, 任佳慧, 王罗春 (247)
长江三角洲区域表土中多环芳烃的近期分布与来源	李静雅, 吴迪, 许芸松, 李向东, 王喜龙, 曾超华, 付晓芳, 刘文新 (253)
直链烷基苯指示城市化过程初步研究	徐特, 曾辉, 倪宏刚 (262)
龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征	刘硕, 吴泉源, 曹学江, 王集宁, 张龙龙, 蔡东全, 周历媛, 刘娜 (270)
水分减少与增温处理对冬小麦生物量和土壤呼吸的影响	吴杨周, 陈健, 胡正华, 谢燕, 陈书涛, 张雪松, 申双和, 陈曦 (280)
中水浇灌对土壤重金属污染的影响	周益奇, 刘云霞, 傅慧敏 (288)
生物质炭对果园土壤团聚体分布及保水性的影响	安艳, 姬强, 赵世翔, 王旭东 (293)
3 种工业有机废弃物对铅锌尾矿生物化学性质及植物生长的影响	彭禧柱, 杨胜香, 李凤梅, 曹建兵, 彭清静 (301)
丛枝菌根真菌对镉污染土壤上玉米生长和镉吸收的影响	王芳, 郭伟, 马朋坤, 潘亮, 张君 (309)
珠江三角洲典型区域农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染分布特征	李彬, 吴山, 梁金明, 邓杰帆, 王珂, 梁文立, 曾彩明, 彭四清, 张天彬, 杨国义 (317)
三峡库区重金属的生物富集、生物放大及其生物因子的影响	韦丽丽, 周琼, 谢从新, 王军, 李君 (325)
起源喀斯特溶洞湿地稻田与旱地土壤的微生物数量、生物量及土壤酶活性比较	靳振江, 曾鸿鹄, 李强, 程亚平, 汤华峰, 李敏, 黄炳富 (335)
序批式生物反应器填埋场脱氮微生物多样性分析	李卫华, 孙英杰, 刘子梁, 马强, 杨强 (342)
铁氮掺杂碳纳米管/纤维复合物制备及其催化氧还原的效果	杨婷婷, 朱能武, 芦昱, 吴平霄 (350)
运行微生物燃料电池减排稻田土壤甲烷的研究	邓欢, 蔡旅程, 姜允斌, 钟文辉 (359)
通风策略对污泥生物干化过程中含氮气体和甲烷排放的影响	齐鲁, 魏源送, 张俊亚, 赵晨阳, 才兴, 张媛丽, 邵春岩, 李洪枚 (366)
高温生物滤塔处理污泥干化尾气的研究	陈文和, 邓明佳, 罗辉, 丁文杰, 李琳, 林坚, 刘俊新 (377)
应用 FCM-qPCR 方法定量检测水中常见病原体	王明星, 柏耀辉, 梁金松, 霍旻, 杨婷婷, 袁林江 (384)
乙腈和正己烷对环境特征污染物免疫传感分析的影响	娄雪宁, 周丽萍, 宋丹, 杨荣, 龙峰 (391)
废弃菌糠资源化过程中的成分变化规律及其环境影响	楼子墨, 王卓行, 周晓馨, 傅瑞琪, 刘榆, 徐新华 (397)

紫外光照下盐酸环丙沙星的光解性能

段伦超^{1,2,3,4}, 王凤贺^{1,2,3*}, 赵斌^{1,2,3}, 陈亚君^{1,2,3}

(1. 南京师范大学地理科学学院环境科学与工程系, 南京 210023; 2. 江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 南京 210023; 3. 江苏省地理信息资源开发与利用协同创新中心, 南京 210023; 4. 江苏省生产力促进中心, 南京 210042)

摘要: 本研究重点考察了盐酸环丙沙星初始浓度、硝酸铅、硝酸镉、氯化铅、氯化镉等重金属盐对盐酸环丙沙星光降解性能影响。结果表明, 黑暗条件下环丙沙星无降解; 紫外光照可以有效去除环丙沙星, 且环丙沙星的光降解速率随其初始浓度的增大而降低; 硝酸铅和硝酸镉(除 $0.006 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 体系外)可以促进环丙沙星的光降解, 且随摩尔比的增大(即硝酸盐浓度的降低), 环丙沙星的半衰期逐渐增大; 随着摩尔比的增大(即氯化盐浓度的降低), 氯化铅和氯化镉先促进后抑制环丙沙星的光降解。

关键词: 盐酸环丙沙星; 紫外光; 光降解; 硝酸铅; 硝酸镉; 氯化铅; 氯化镉

中图分类号: X131.2; X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)01-0198-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.01.027

Photodegradation of Ciprofloxacin Hydrochloride in the Aqueous Solution Under UV

DUAN Lun-chao^{1,2,3,4}, WANG Feng-he^{1,2,3*}, ZHAO Bin^{1,2,3}, CHEN Ya-jun^{1,2,3}

(1. Department of Environmental Science and Engineering, College of Geographical Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China; 2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, Nanjing 210023, China; 3. Jiangsu Center for Collaborative Innovation in Geographical Information Resource Development and Application, Nanjing 210023, China; 4. Productivity Centre of Jiangsu Province, Nanjing 210042, China)

Abstract: Effects of ciprofloxacin hydrochloride (CIP) initial concentration, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, PbCl_2 and CdCl_2 on the photodegradation of CIP using UV irradiation were investigated. The experiments results showed that UV irradiation could lead to effective removal of CIP, but there was no CIP degradation in dark. The photodegradation rate of CIP reduced with increasing initial concentration under UV irradiation. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (except for the experiment group of $0.006 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) could enhance CIP photodegradation, and the half-life of CIP gradually increased with increasing molar ratio between heavy metal and CIP (with the decreasing concentration of nitrate). With increasing molar ratio (with the decreasing concentration of chlorate), PbCl_2 and CdCl_2 first promoted and then inhibited the CIP photodegradation.

Key words: ciprofloxacin; UV-Vis; photodegradation; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; PbCl_2 ; CdCl_2

抗生素因其具有抗菌谱广、抗菌力强、结构简单、组织浓度高、与其他抗菌药物无交叉耐药性、活性强、耐药发生率低等特点, 在治疗各种疾病方面发挥着重要的作用。同时, 抗生素也被广泛应用于畜牧业及水产养殖业, 作为亚治疗剂添加到动物的饲料中预防疾病和促进动物的生长^[1]。据统计, 美国每年用于畜牧业及农业中所生产的抗生素达到 9 000 ~ 13 000 t, 而抗生素在中国产量每年却高达 21 万 t, 其中有 90% 以上的抗生素被应用于医疗和农业中^[2,3]。同时, 我国药物处方中抗生素比例达 70%, 与西方国家 30% 的比例相比, 我国抗生素过度使用情况较为严重^[4]。因此随着抗生素的大量使用, 其造成的环境问题也日益引起人们的关注。目前此类化合物虽然可以被人体和牲畜体所吸收, 或在污水处理工艺中被部分去除, 但仍有大量抗生素被排放到水环境中^[5]。有研究表明, 85% 以上的抗

生素以原药和代谢产物的形式经由病人与动物的粪尿排出体外, 且在环境中可长期存在^[6,7]。抗生素进入水体、土壤等环境介质中, 将会对自然环境造成很大破坏。有研究证实, 抗生素会在人体内残留、蓄积, 破坏人体造血系统, 造成溶血性贫血症, 如磺胺二甲嘧啶等甚至有引起潜在致癌的可能^[8]。同时, 进入环境介质的抗生素可引起包括抑制有益微生物的活性, 干扰生态系统物质循环和能量流动, 影响植物、动物和微生物的生长和健康等相关的环境问题, 对生态系统稳定构成潜在性的风险^[9]。环境残留抗生素可诱导致病微生物产生抗性基因, 而耐

收稿日期: 2015-06-23; 修订日期: 2015-08-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(41473071); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 段伦超(1988~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: duanlunchao@126.com

* 通讯联系人, E-mail: wangfenghe@njnu.edu.cn

药致病菌对人类健康威胁巨大,尤其是具有多药物抗性的超级致病菌^[10]。另外,水中抗生素也成为水资源利用的巨大挑战。因此,抗生素污染已经引起国内外的广泛关注^[11]。

环丙沙星(ciprofloxacin hydrochloride, CIP)作为第三代氟喹诺酮类抗菌药的广谱抗生素,具有高效、低毒、口服效果好、对革兰氏阴性菌以及葡萄球菌有高度的抗菌活性等特点,因此被作为人药和兽用药广泛使用,同时也被应用于水产养殖等领域。目前,国内外用于CIP等抗生素的降解技术主要包括高锰酸钾氧化法^[12]、TiO₂光催化降解法^[13]、臭氧氧化法^[14]和电化学法^[15]等。

与抗生素相比,太湖流域重金属的污染问题由来已久,由于其生物毒性备受关注^[16~18],被排放到环境中的重金属通过水介质,随着时间的推移,不断地向底泥沉积物迁移。Rose等^[19]对太湖北部沉积物进行研究,表明人类活动引起铅、铜、锌、镉自20世纪70年代已经开始累积。刘建军等^[20]在太湖大普湖区发现铜、铅在20世纪50年代开始增加,70年代明显富集。朱广伟等^[21]在梅梁湾的研究揭示1978年至2000年,重金属元素包括Cu、Pb、Zn、Cd等都呈现逐渐增加的趋势。进入21世纪,重金属污染问题已经越来越受到关注,尤其是以太湖污染较为严重的两种重金属铅和镉^[22]。铅和镉具有难降解、易累积、毒性大等特点,是致癌、致畸和致突变物质,不仅污染湖泊生态环境,还会通过食物链危害到水生生物乃至人类健康,其生态危害不容忽视^[23]。2012年秦延文等^[24]发现,太湖表层沉积物中Cd含量为0.20~2.88 mg·kg⁻¹,平均0.45 mg·kg⁻¹,超过背景值3.46倍。Cd富集程度最为严重,具有较强的生态危害,其次是Pb,全湖Pb的含量在29.20~74.48 mg·kg⁻¹之间,平均值为38.27 mg·kg⁻¹;2012年王沛芳等^[25]报道,太湖表层沉积

物中Cd污染较重且分布较广,含量为1.62~3.29 mg·kg⁻¹,可提取态所占比例最高、迁移性最强,其次是Pb,Cd在太湖各湖区沉积物中存在中等潜在生态风险。2012年Lu等^[26]在太湖水体检出Pb的浓度为0.95~4.30 μg·L⁻¹;陈璐璐等^[23]研究指出,太湖中Cd的浓度为0.76~1.12 μg·L⁻¹,平均值为0.85 μg·L⁻¹。尽管太湖水体中重金属的浓度要比底泥沉积物小好几个数量级,但由于水作为人类生存的必需品,水体中重金属的污染问题就显得尤为重要。

太湖流域人口密集、社会经济高速发展,是典型的水网地区,非常易于抗生素、重金属等污染物在水体中的搬运和迁移。残留抗生素和重金属经污水排放、地表径流等途径进入太湖后,太湖水体中的Pb、Cd等重金属,能否影响CIP的光降解,尚不明确。目前,国内外研究者针对抗生素的环境行为、生态毒性效应以及其与抗生素污染的交互抗性问题进行大量的研究^[9],而对于抗生素、重金属复合污染中抗生素的降解机制及其过程,国内外的相关研究还有待进一步深入。本实验以CIP为研究对象,主要分析在紫外光照下,硝酸铅、硝酸镉、氯化铅及氯化镉影响下的CIP光降解过程,重点考察CIP在不同环境因子下的半衰期及降解速率,并探讨CIP的光降解机制;同时考虑到抗生素与重金属的络合,不同的络合比也可能影响CIP的光降解,有报道认为是1:1,但是也有研究认为是1:2或1:3^[27~29],因此本实验也对络合比进行了初步的探讨,以期为研究自然条件下水体中CIP的降解提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

环丙沙星(CIP),98%,阿拉丁试剂(上海)有限公司。CIP分子结构式及形态见图1。

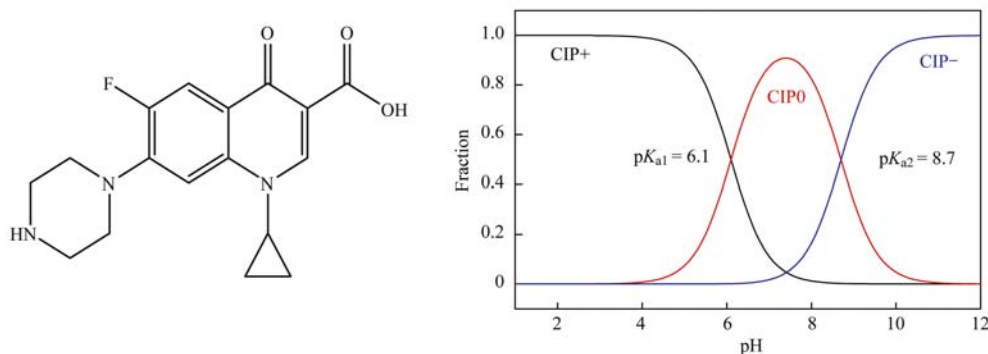


图1 CIP分子结构及形态分布

Fig. 1 Structure and speciation distribution of CIP

硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 、硝酸镉 $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]$ 、氯化铅 $[\text{PbCl}_2]$ 、氯化镉 $[\text{CdCl}_2]$,分析纯,阿拉丁试剂上海有限公司.实验用水均为蒸馏水.

紫外分光光度计(UV-2550,岛津(中国)有限公司),光化学反应器(XPA-7,南京胥江机电有限公司),汞灯(300 W,主波长 365 nm),干燥箱(DHG-9240A,上海精宏实验仪器有限公司),

电子天平(TP-214,丹佛仪器有限公司),超声波清洗仪(KQ5200E,昆山市超声仪器有限公司).

1.2 标准曲线的绘制

配置 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CIP 标准溶液,经过全波段扫描确定了 CIP 在 276 nm 处有最大吸收峰,故本实验均在 276 nm 处测定吸光度,如图 2(a)所示.

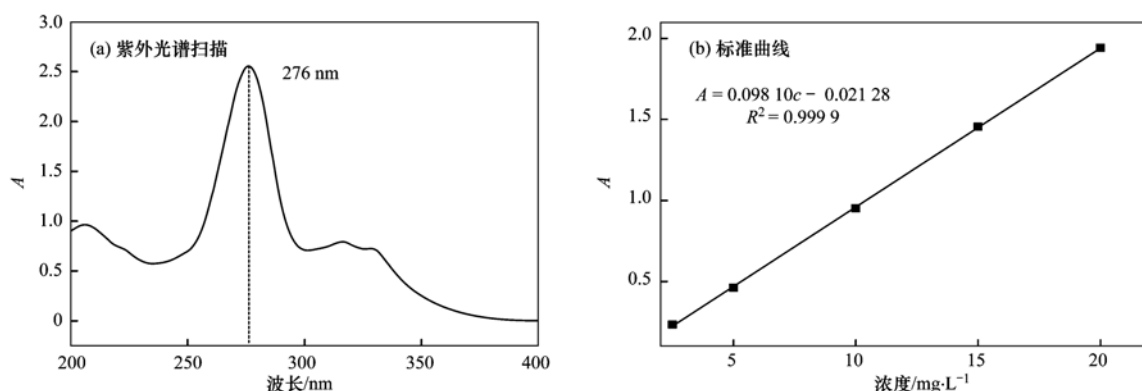


图2 CIP溶液的紫外光谱扫描及其标准曲线

Fig. 2 UV absorbance of CIP and its standard curve

取 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CIP 标准溶液,配置 2.50、5.00、10.00、15.00、20.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CIP 溶液,在 276 nm 处测量其吸光度,重复测定 3 次,取其平均值,即可得吸光度 A 与 CIP 质量浓度 c 的线性回归方程,拟合曲线如图 2(b)所示.

由图 2(b)可知,CIP 的线性回归方程为 $A = 0.09810c - 0.02128$,线性相关系数 R^2 达到 0.9999,表明 CIP 在 $2.5 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时质量浓度与吸光度之间有较好的线性关系.

1.3 实验方法

分别配置初始浓度为 0.006、0.012 和 0.06 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CIP 溶液.以 0.06 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CIP 溶液为例,实验方法具体如下:取 12 个烧杯,分为 4 组,每组 3 个,并配置成 0.06 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CIP 溶液 1 L. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 PbCl_2 和 CdCl_2 分别加入到上述 4 组烧杯中,且每组 3 个烧杯中金属离子 (Pb^{2+} 、 Cd^{2+}) 与 CIP 的摩尔比为 1:1、1:2 和 1:3. 0.006 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.012 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CIP 组由 0.06 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀释所得.所有实验组分批次置于光化学反应器中进行紫外照射,分别于 5、10、20、30、40、60 min 时取样测吸光度.在光降解实验中,同时进行黑暗对照实验.暗对照中,除反应试管用铝箔包裹外,其他条件均与光照实验相同.每组实验重复 3 次,并计算误差.

实验数据使用 Origin 8.0 进行处理,以确定 CIP

的半衰期和模拟动力学方程.

2 结果与讨论

2.1 CIP 与铅镉络合比的确定

在加有 0.3 mL 0.21 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液和 0.1 mL $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd^{2+} 标准溶液的 25 mL 比色管中,分别加入 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CIP 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 mL,然后定容,摇匀,在 $\lambda = 276 \text{ nm}$ 测定吸光度 A .以吸光度 A 对摩尔比 R ($R = [\text{CIP}]:[\text{Cd}]$ 或 $[\text{Pb}]$) 作图,如图 3 所示.

Turel 等^[30]报道了铋(Ⅲ)与环丙沙星形成的 1:2 配合物晶体结构 $(\text{cfH}_2)_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Saha 等^[31]报道了铜、环丙沙星、2,2'-联吡啶形成 1:2 晶体结构 $[\text{Cu}(\text{cfH})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{MeOH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; López-Gresa 等^[32]研究了钴、镍、铜与环丙沙星形成 1:2 配合物晶体结构 $[\text{Co}(\text{Cip})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{Cip})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{Cip})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.由图 3 可知,在本实验条件下,Cd、Pb 与 CIP 的配合比为 1:3.

2.2 CIP 的光暗反应

配置初始浓度为 0.006、0.012 和 0.06 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CIP 溶液,放入光化学反应器,在磁力搅拌器的搅拌下进行紫外照射,于 5、10、20、30、40、60 min 时取样测其吸光度.设置黑暗空白组,实验操作参照光照组,但无紫外照射.所有实验做 3

次平行,并计算误差. 根据所得数据做 CIP 空白实验组实验的一级动力学方程模拟,如图 4 所示.

由图 4 可知,CIP 在无光照条件下十分稳定,没有出现降解现象. 而在紫外光照条件下,CIP

均出现了一定程度的光降解. 对 CIP 进行线性拟合,发现 CIP 的光降解一级动力学方程拟合 R^2 值大于 0.98 (表 1),表明 CIP 的光降解符合一级动力学.

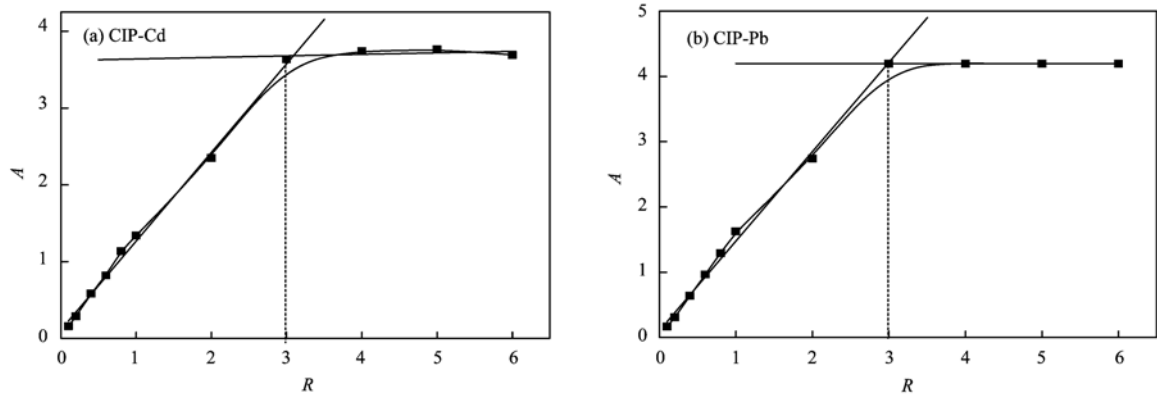


图 3 摩尔比法测定 CIP-Cd 或 Pb 的配合比

Fig. 3 Determination of CIP-Cd or Pb molar ratio using molar ratio method

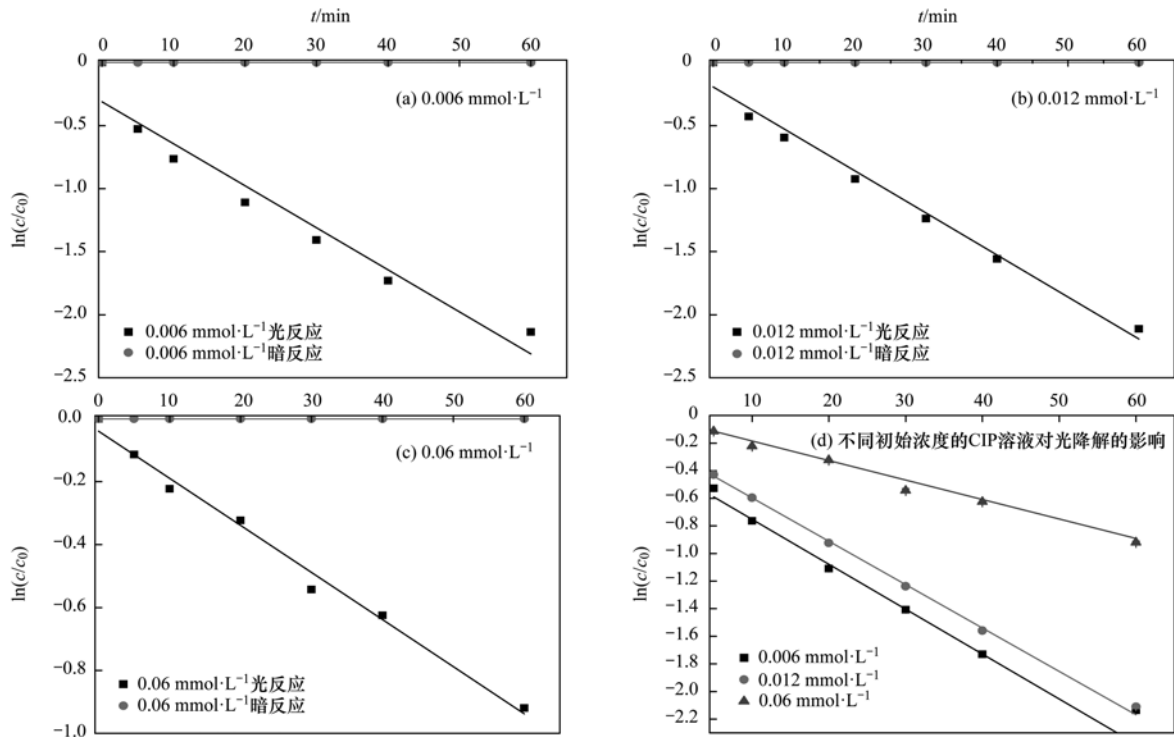


图 4 CIP 初始浓度对其光降解性能的影响

Fig. 4 Effect of CIP initial concentration on its photolytic performance

表 1 初始浓度对 CIP 光降解的影响及相关系数

初始浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	拟合方程	反应速率/ min^{-1}	半衰期 $t_{1/2}/\text{min}$	R^2
0.006 CIP	$\ln(c/c_0) = -0.032\,56t - 0.426\,38$	0.032 56	21. 28	0.984 2
0.012 CIP	$\ln(c/c_0) = -0.031\,47t - 0.281\,31$	0.031 47	22. 02	0.998 1
0.06 CIP	$\ln(c/c_0) = -0.014\,14t - 0.042\,97$	0.014 14	49. 00	0.998 5

2.3 CIP 初始浓度对其降解的影响

0.006、0.012 和 0.06 mmol·L⁻¹ 的 CIP 溶液一级动力学方程如图 4 所示。

由图 4 和表 1 可知,CIP 的光降解速率受初始浓度的影响较大. CIP 的光降解速率随其初始浓度的增大而减小,且 CIP 的光降解反应符合一级反应动力学. 由于一定功率的紫外灯照射 CIP 溶液后,产生的光子数量是一定的,而随着 CIP 溶液浓度的升高,单位浓度所接受的光子数量就会减少,导致了 CIP 初始浓度越高,其反应速率常数越小. 另一方面,CIP 在降解过程中会产生其他次生物质,浓度高的 CIP 体系中产生的光解产物相对较多,这些产物可以与 CIP 形成竞争吸收光子,导致 CIP 吸收的光子数量减少,故较高初始浓度的 CIP 反应速率常数较小^[33].

2.4 Cd(NO₃)₂ 浓度对 CIP 光降解性能的影响

不同浓度 Cd(NO₃)₂ 决定了重金属与 CIP 二者的摩尔比. 不同浓度 Cd(NO₃)₂ 对 CIP 光降解性能的影响如图 5 和表 2 所示.

由图 5 和表 2 可知,3 种不同浓度的 CIP 溶液中加入 Cd(NO₃)₂ 后,CIP 实验组半衰期均出现不同程度的减小(除 0.006 mmol·L⁻¹体系),由此可以初步得出 Cd(NO₃)₂ 的加入,加快了 CIP 的降解速率.

0.006 mmol·L⁻¹和 0.012 mmol·L⁻¹ CIP 空白实验组的半衰期分别为 21.3 min 和 22.0 min,半衰期的差异不大,表明在本研究光照条件下,不含 Cd 时 CIP 浓度在 0.006 ~ 0.012 mmol·L⁻¹ 范围内其光解速率变化不大,主要是中低浓度的 CIP 溶液中 CIP 分子的数量相差不大,在相同紫外光照下接受的光子数量并没有很大的差距,故半衰期相差不大. 当加入 Cd(NO₃)₂ 后,0.006 mmol·L⁻¹ CIP(摩尔比 1:1)实验组的半衰期大于空白组,而摩尔比为 1:2 和 1:3 实验组的半衰期小于空白实验组,且差异不明

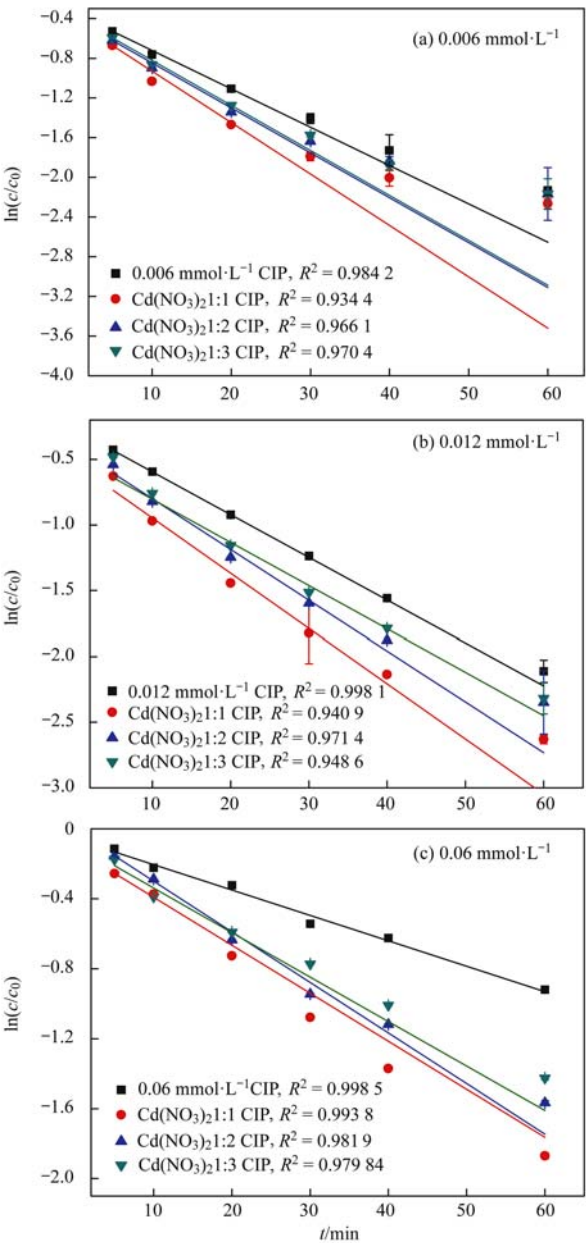


图 5 Cd(NO₃)₂ 浓度对 CIP 光降解性能的影响
Fig. 5 Effect of Cd(NO₃)₂ concentration on the photolytic performance of CIP

表 2 Cd(NO₃)₂ 作用下 CIP 光降解拟合方程及其半衰期 t_{1/2}

Table 2 Effect of Cd(NO ₃) ₂ concentration on the photolysis of CIP and Photolytic kinetics and t _{1/2}						
项目 ¹⁾	浓度/mm ³ ·L ⁻¹			t _{1/2} (0.006) t _{1/2} (0.012) t _{1/2} (0.06)		
	0.006	0.012	0.06	/min	/min	/min
空白	ln(c/c ₀) = -0.032 56t - 0.426	ln(c/c ₀) = -0.031 47t - 0.281	ln(c/c ₀) = -0.014 14t - 0.043	21.3	22.0	49.0
1:1	ln(c/c ₀) = -0.024 44t - 0.806	ln(c/c ₀) = -0.040 36t - 0.564	ln(c/c ₀) = -0.033 88t - 0.036	28.4	17.1	20.4
1:2	ln(c/c ₀) = -0.036 66t - 0.510	ln(c/c ₀) = -0.038 1t - 0.442	ln(c/c ₀) = -0.028 86t - 0.001	18.9	18.1	24.0
1:3	ln(c/c ₀) = -0.033 76t - 0.582	ln(c/c ₀) = -0.038 27t - 0.375	ln(c/c ₀) = -0.023 77t - 0.057	20.5	18.2	29.2

1) 1:1、1:2、1:3,即摩尔比 Cd(NO₃)₂:CIP 为 1:1、1/2:1、1/3:1

显;0.012 mmol·L⁻¹ CIP 实验组的半衰期均小于空白组的 22 min,且随着摩尔比的增大[即 Cd(NO₃)₂

浓度的减小]半衰期逐渐增大. 对于高浓度 0.06 mmol·L⁻¹ CIP 实验组,Cd(NO₃)₂ 的加入使其半衰期

较空白组的半衰期 49 min 均减少了 20 ~ 30 min, 且随着摩尔比的增大[即 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的减小]半衰期逐渐增大, 这主要是由于 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加入后是硝酸根起主要作用, 而有研究报道硝酸根对于抗生素的光降解具有两面性, 既可以表现为促进抗生素的光解^[34~36], 也可表现为抑制抗生素的光解^[37, 38]. 理论上, 作为一种光敏剂, 在光照条件下硝酸根可以接受光子产生活性物质, 进一步对环境中的有机物质的降解产生积极的促进作用^[39, 40]. 然而, 实际中硝酸根影响物质光解的机制与理论是有矛盾的. 一方面, 硝酸根可以与喹诺酮类抗生素竞争吸收太阳光中的紫外

线, 从而降低了水溶液中喹诺酮类抗生素的光解速率. 另一方面, 硝酸根接受光子可以产生活性氧物质 ROS, 通过致敏作用加速喹诺酮类抗生素的光解速率^[41]. 本实验中随着摩尔比的增大[即 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的减小], $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 作为光敏剂产生的活性氧物质 ROS (如 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$) 和活性氮物质 (NO 和 N_2O_4 等) 减少, 故对 CIP 的降解促进作用减小^[39, 40].

2.5 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度对 CIP 光降解性能的影响

不同浓度 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 决定了重金属与 CIP 二者的摩尔比. 不同浓度 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 对 CIP 光降解性能的影响如图 6 和表 3 所示.

表 3 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度对 CIP 光降解性能的影响及其半衰期 $t_{1/2}$

Table 3 Effect of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ concentration on the photolysis of CIP and photolytic kinetics and $t_{1/2}$

项目 ¹⁾	浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$			$t_{1/2}(0.006)$	$t_{1/2}(0.012)$	$t_{1/2}(0.06)$
	0.006	0.012	0.06	/min	/min	/min
空白	$\ln(c/c_0) = -0.03256t - 0.426$	$\ln(c/c_0) = -0.03147t - 0.281$	$\ln(c/c_0) = -0.01414t - 0.043$	21.3	22.0	49.0
1:1	$\ln(c/c_0) = -0.02224t - 1.020$	$\ln(c/c_0) = -0.05302t - 0.376$	$\ln(c/c_0) = -0.03549t - 0.023$	28.4	13.1	19.5
1:2	$\ln(c/c_0) = -0.02722t - 0.746$	$\ln(c/c_0) = -0.03763t - 0.405$	$\ln(c/c_0) = -0.02795t - 0.006$	25.5	18.4	24.8
1:3	$\ln(c/c_0) = -0.03452t - 0.482$	$\ln(c/c_0) = -0.03396t - 0.432$	$\ln(c/c_0) = -0.02402t - 0.018$	20.1	20.4	28.9

1) 1:1、1:2、1:3, 即摩尔比 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$: CIP 为 1:1、1/2:1、1/3:1

由图 6 和表 3 可知, 3 种浓度的 CIP 在加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 后, CIP 实验组 (除 $0.006 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 体系外) 半衰期均出现不同程度的减小, 由此可以得出 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的加入加快了 CIP 的降解速率.

$0.006 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CIP 空白实验组的半衰期为 21.3 min, 而加入不同浓度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 后, 随着摩尔比的增加[即 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的降低], CIP 的半衰期逐渐减小, 且在摩尔比为 1:1 和 1:2 时, 半衰期大于空白实验组, 表明 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 对 CIP 的光降解产生了抑制作用; 而在摩尔比 1:3 时, CIP 的半衰期又小于空白实验组, 但减小不明显. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 作为光敏剂或光遮蔽剂对 CIP 的降解同样具有两面性, 其作用机制同 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

$0.012 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CIP 空白实验组的半衰期分别为 22.0 min 和 49.0 min, 而当加

入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 后, CIP 的半衰期均出现了降低, 且随着摩尔比的增加[即 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度降低], CIP 半衰期出现逐渐增加的趋势, 这表明同一 CIP 浓度下, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度越高, 对 CIP 的光降解促进作用越明显. $0.012 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CIP 空白组在加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 后, 半衰期较空白组减少了 10 min 左右; 而 $0.06 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CIP 空白组在加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 后, 半衰期较空白组减少了 20 ~ 30 min, 由此可以推断, 在不同浓度的 CIP 之间, 与 CIP 相对应的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度高的对 CIP 光降解促进作用影响更大.

2.6 CdCl_2 浓度对 CIP 光降解性能的影响

不同浓度 CdCl_2 决定了重金属与 CIP 二者的摩尔比. 不同浓度 CdCl_2 对 CIP 光降解性能的影响如图 7 和表 4 所示.

表 4 CdCl_2 浓度对 CIP 光降解性能的影响及其半衰期 $t_{1/2}$

Table 4 Effect of CdCl_2 concentration on the photolysis of CIP and photolytic kinetics and $t_{1/2}$

项目 ¹⁾	浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$			$t_{1/2}(0.006)$	$t_{1/2}(0.012)$	$t_{1/2}(0.06)$
	0.006	0.012	0.06	/min	/min	/min
空白	$\ln(c/c_0) = -0.03256t - 0.426$	$\ln(c/c_0) = -0.03147t - 0.281$	$\ln(c/c_0) = -0.01414t - 0.043$	21.3	22.0	49.0
1:1	$\ln(c/c_0) = -0.03087t - 0.476$	$\ln(c/c_0) = -0.0318t - 0.3109$	$\ln(c/c_0) = -0.0149t - 0.0293$	22.5	21.8	46.5
1:2	$\ln(c/c_0) = -0.0356t - 0.3294$	$\ln(c/c_0) = -0.03329t - 0.269$	$\ln(c/c_0) = -0.01367t - 0.052$	19.5	20.8	50.7
1:3	$\ln(c/c_0) = -0.03159t - 0.407$	$\ln(c/c_0) = -0.03144t - 0.268$	$\ln(c/c_0) = -0.01359t - 0.049$	21.9	22.0	51.0

1) 1:1、1:2、1:3, 即摩尔比 CdCl_2 : CIP 为 1:1、1/2:1、1/3:1

由图 7 和表 4 可知, 3 种浓度的 CIP 在加入 CdCl_2 后, 3 种浓度 CIP 实验组半衰期与空白组相差

不大, 而且主要表现出抑制作用, 可以初步得出 CdCl_2 的加入在一定程度上抑制了 CIP 的光降解.

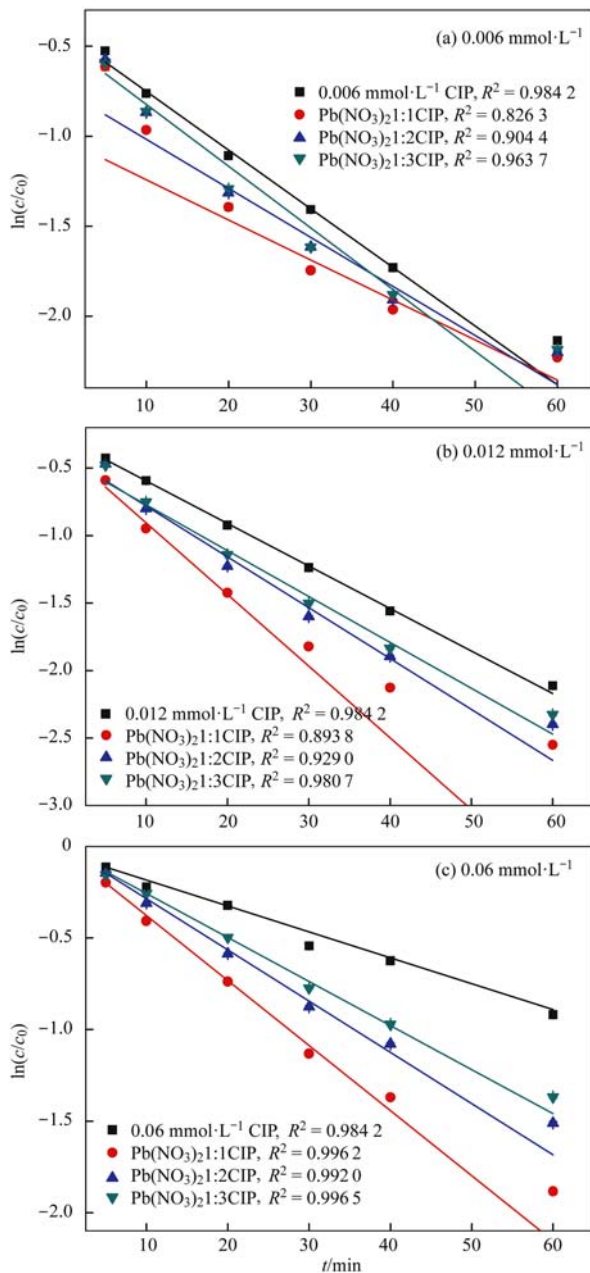
图6 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度对 CIP 光降解性能的影响

Fig. 6 Effect of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ concentration on the photolytic performance of CIP

0.006 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.012 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CIP 空白实验组的半衰期分别为 21.3 min 和 22.0 min, 而加入不同浓度的 CdCl_2 后, 随着摩尔比的增加 (即 CdCl_2 浓度的降低), CIP 的半衰期是先减小后增大, 且摩尔比为 1:1 和 1:3 时, 半衰期大于空白实验组, 表明 CdCl_2 对 CIP 的光降解产生了抑制作用; 而在摩尔比 1:2 时, CIP 的半衰期又小于空白实验组, 但变化不明显。

0.06 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CIP 空白实验组的半衰期分别为 49.0 min, 而当加入 CdCl_2 后, CIP 的半衰期虽出现一

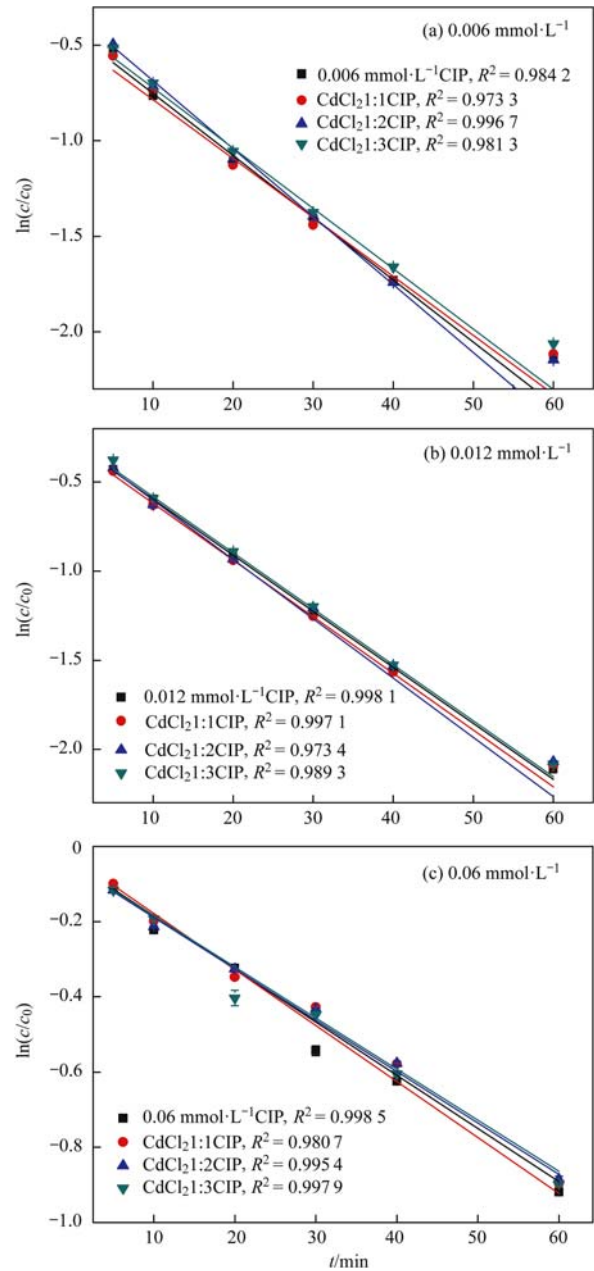
图7 CdCl_2 浓度对 CIP 光降解性能的影响

Fig. 7 Effect of CdCl_2 concentration on the photolytic performance of CIP

定的降低, 但随着摩尔比的增加 (即 CdCl_2 的浓度降低) 半衰期出现逐渐增加的趋势, 即抑制作用越来越明显, 这表明同一 CIP 浓度下, CdCl_2 的浓度越低, 对 CIP 的光降解抑制作用就越明显。由此可以推断, CdCl_2 在 CIP 的光降解过程中主要起抑制作用。

氯离子作为地表水中无处不在的物质, 具有一定的光化学活性。然而, 综合前人的工作可以发现, 氯离子对抗生素的光解存在着双重作用。尽管 Cl^- 的作用机制不是很清楚, 但是许多研究表明 Cl^- 能产生含有羟基的氯自由基从而影响了有机物的光降

表 5 PbCl₂ 浓度对 CIP 光降解性能的影响及其半衰期 $t_{1/2}$

项目 ¹⁾	浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$			$t_{1/2}(0.006)$	$t_{1/2}(0.012)$	$t_{1/2}(0.06)$
	0.006	0.012	0.06	/min	/min	/min
空白	$\ln(c/c_0) = -0.032\,56t - 0.426$	$\ln(c/c_0) = -0.031\,47t - 0.281$	$\ln(c/c_0) = -0.014\,14t - 0.043$	21.3	22.0	49.0
1:1	$\ln(c/c_0) = -0.034\,92t - 0.411$	$\ln(c/c_0) = -0.033\,74t - 0.307$	$\ln(c/c_0) = -0.016\,4t - 0.008\,4$	19.9	20.5	42.3
1:2	$\ln(c/c_0) = -0.029\,07t - 0.493$	$\ln(c/c_0) = -0.033\,62t - 0.259$	$\ln(c/c_0) = -0.013\,59t - 0.022$	23.8	20.6	51.0
1:3	$\ln(c/c_0) = -0.021\,62t - 0.570$	$\ln(c/c_0) = -0.030\,85t - 0.349$	$\ln(c/c_0) = -0.012\,49t - 0.056$	32.1	22.5	55.5

1) 1:1、1:2、1:3,即摩尔比 PbCl₂:CIP 为 1:1、1/2:1、1/3:1

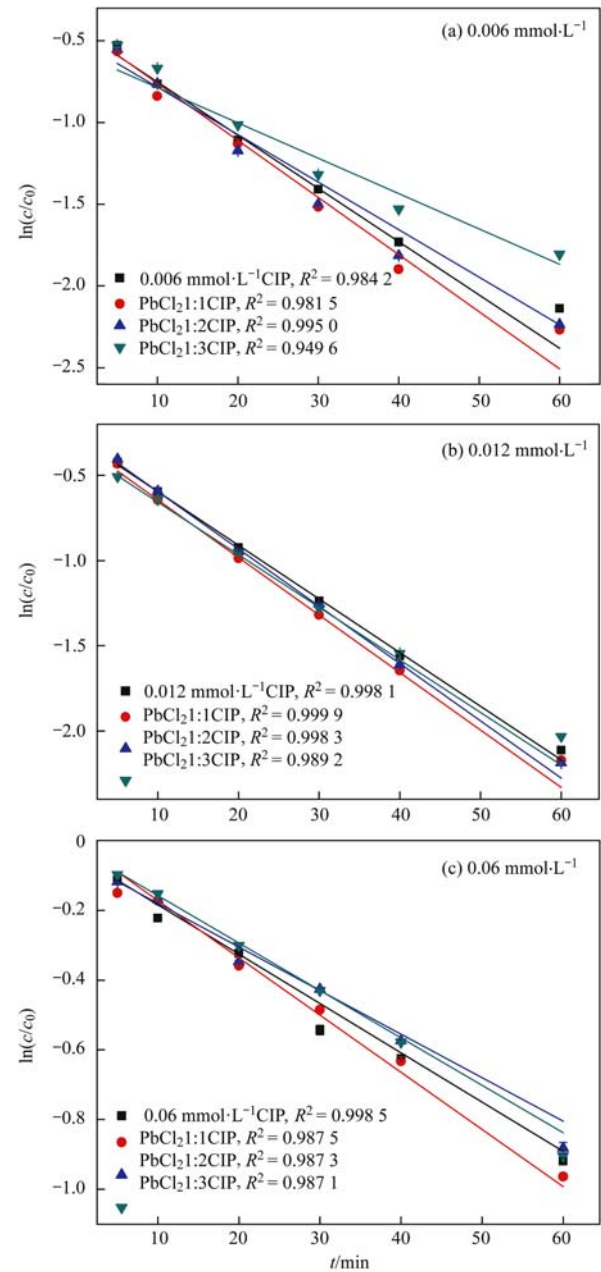


图 8 PbCl₂ 浓度对 CIP 光降解性能的影响

Fig. 8 Effect of PbCl₂ concentration on the photolytic performance of CIP

解^[42, 43]. 葛林科等^[44]发现在 UV-vis 光照射下,氯离子促进¹O₂生成从而加快了甲砒霉素和氟甲砒霉

素的自敏化光解. Walse 等^[45]发现氯离子可以加速氟虫腈光降解. 然而,Zhai 等^[46]的研究却表明氯离子能够抑制二甲基锡的光降解. Araki 等^[47]发现在酸性或中性溶液中,氯离子抑制了西他沙星(STFX)的光致脱氯过程,从而减慢了 STFX 的光解. 有报道氯离子存在时能够清除环境中的氧活性物质,如·OH 和 ¹O₂,抑制喹诺酮类抗生素的自敏化光解,Ge 等^[37]的研究中也发现了相关机制.

2.7 PbCl₂ 浓度对 CIP 光降解性能的影响

不同浓度 PbCl₂ 决定了重金属与 CIP 二者的摩尔比. 不同浓度 PbCl₂ 对 CIP 光降解性能的影响如图 8 和表 5 所示.

由图 8 和表 5 可知,3 种浓度的 CIP 在加入 PbCl₂ 后,3 种浓度 CIP 实验组半衰期与空白组相差不大,随着摩尔比的增大,半衰期表现为先减小后增大,由此可以推断,PbCl₂ 对 CIP 的光降解表现为先促进后抑制.

3 种浓度 CIP 空白实验组的半衰期分别为 21.3、22.0 和 49.0 min,加入 PbCl₂ 后,随着摩尔比的增加(即 PbCl₂ 的浓度降低),CIP 的半衰期均逐渐增大,表明抑制作用越来越明显.

3 结论

(1)硝酸盐 Cd(NO₃)₂ 和 Pb(NO₃)₂ 对 CIP 主要表现为促进光降解的作用,随着摩尔比的增大(即硝酸盐的浓度降低),对 CIP 光降解的促进作用逐渐降低;氯化盐 CdCl₂ 和 PbCl₂ 对 CIP 光降解作用不十分明显,随着摩尔比的增大(即氯化盐的浓度降低),对 CIP 光降解表现为先促进后抑制.

(2)对于高浓度实验组,可得出阳离子作用小,负离子才是影响 CIP 光解速率的主要因素,而且硝酸根的正作用是主要的.

参考文献:

[1] 王冉,刘铁铮,王恬. 抗生素在环境中的转归及其生态毒性[J]. 生态学报,2006,26(1): 265-270.
[2] Shea K M. Antibiotic resistance: What is the impact of agricultural uses of antibiotics on children's health? [J].

- Pediatrics, 2003, **112**: 253-258.
- [3] Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, *et al.* Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39** (17): 6649-6663.
- [4] Ge L K, Chen J W, Zhang S Y, *et al.* Photodegradation of fluoroquinolone antibiotic gatifloxacin in aqueous solutions [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, **55** (15): 1495-1500.
- [5] 姚剑, 王广华, 林俊, 等. 上海市大气颗粒物与能见度的关系[J]. 气象与环境学报, 2010, **26** (4): 17-21.
- [6] Richardson B J, Lam P K S, Martin M. Emerging chemicals of concern: pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, **50** (9): 913-920.
- [7] ter Laak T L, Gebbink W A, Tolls J. The effect of pH and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazine, tylosin, and oxytetracycline to soil [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, **25** (4): 904-911.
- [8] 段伦超, 王风贺, 纪营雪, 等. 火力发电厂飞灰对抗生素磺胺的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2014, **8** (6): 2231-2236.
- [9] 俞慎, 王敏, 洪有为. 环境介质中的抗生素及其微生物生态效应[J]. 生态学报, 2011, **31** (15): 4437-4446.
- [10] Arias C A, Murray B E. Antibiotic-resistant bugs in the 21st century-a clinical super-challenge [J]. The New England Journal of Medicine, 2009, **360** (5): 439-443.
- [11] 刘锋, 应光国, 周启星, 等. 抗生素类药物对土壤微生物呼吸的影响[J]. 环境科学, 2009, **30** (5): 1280-1285.
- [12] 李国亭, 郭宇杰, 汪宁改, 等. 高锰酸钾降解四环素的过程研究[J]. 华北水利水电学院学报, 2009, **30** (5): 77-79.
- [13] 穆容心, 李丽媛, 邵芸, 等. TiO_2 纳米棒对四环素的光催化降解[J]. 环境化学, 2010, **29** (3): 476-480.
- [14] Dalmázio I, Almeida M O, Augusti R, *et al.* Monitoring the degradation of tetracycline by ozone in aqueous medium via atmospheric pressure ionization mass spectrometry [J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2007, **18** (4): 679-687.
- [15] Vedenyapina M D, Eremicheva Y N, Pavlov V A, *et al.* Electrochemical degradation of tetracycline [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2008, **81** (5): 800-802.
- [16] Castro-González M I, Méndez-Armenta M. Heavy metals: Implications associated to fish consumption [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2008, **26** (3): 263-271.
- [17] Adhikari S, Ghosh L, Giri B S, *et al.* Distributions of metals in the food web of fishponds of Kolleru Lake, India [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2009, **72** (4): 1242-1248.
- [18] Vicente-Martorell J J, Galindo-Riaño M D, García-Vargas M, *et al.* Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **162** (2-3): 823-836.
- [19] Rose N L, Boyle J F, Du Y, *et al.* Sedimentary evidence for changes in the pollution status of Taihu in the Jiangsu region of eastern China [J]. Journal of Paleolimnology, 2004, **32** (1): 41-51.
- [20] 刘建军, 吴敬禄. 太湖大浦湖区近百年来湖泊记录的环境信息[J]. 古地理学报, 2006, **8** (4): 559-563.
- [21] 朱广伟, 秦伯强, 高光, 等. 太湖近代沉积物中重金属元素的累积[J]. 湖泊科学, 2005, **17** (2): 143-150.
- [22] 袁和忠, 沈吉, 刘恩峰. 太湖重金属和营养盐污染特征分析[J]. 环境科学, 2011, **32** (3): 649-657.
- [23] 陈璐璐, 周北海, 徐冰冰, 等. 太湖水体典型重金属镉和铬含量及其生态风险[J]. 生态学杂志, 2011, **30** (10): 2290-2296.
- [24] 秦延文, 张雷, 郑丙辉, 等. 太湖表层沉积物重金属赋存形态分析及污染特征[J]. 环境科学, 2012, **33** (12): 4291-4299.
- [25] 王沛芳, 周文明, 王超, 等. 太湖沉积物重金属的形态特征及生态风险评价[J]. 重庆大学学报, 2012, **35** (11): 136-143.
- [26] Lu G H, Yang X F, Li Z H, *et al.* Contamination by metals and pharmaceuticals in northern Taihu Lake (China) and its relation to integrated biomarker response in fish [J]. Ecotoxicology, 2013, **22** (1): 50-59.
- [27] Efthimiadou E K, Psomas G, Sanakis Y, *et al.* Metal complexes with the quinolone antibacterial agent *N* - propyl-norfloxacin: synthesis, structure and bioactivity [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2007, **101** (3): 525-535.
- [28] Chen Z F, Zhou H L, Liang H, *et al.* Crystallographic report: Bis (norfloxacin) dilead (II) tetranitrate, $[\text{Pb}_2(\text{H-Norf})_2(\text{ONO}_2)_4]$ [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2003, **17** (11): 883-884.
- [29] 康新平, 安哲. 金属与喹诺酮类药物构筑的配合物的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2012, **24** (6): 840-847.
- [30] Turel I, Golič L, Bukovec P, *et al.* Antibacterial tests of bismuth (III)-quinolone (Ciprofloxacin, cf) compounds against *Helicobacter pylori* and some other bacteria. Crystal structure of $(\text{cfH}_2)_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 1998, **71** (1-2): 53-60.
- [31] Saha D K, Padhye S, Anson C E, *et al.* Antimycobacterial activity of mixed-ligand copper quinolone complexes [J]. Transition Metal Chemistry, 2003, **28** (5): 579-584.
- [32] López-Gresa M P, Ortiz R, Perelló L, *et al.* Interactions of metal ions with two quinolone antimicrobial agents (cinoxacin and ciprofloxacin): Spectroscopic and X-ray structural characterization. Antibacterial studies [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2002, **92** (1): 65-74.
- [33] 何占伟. 环丙沙星在水溶液中的光化学降解研究[D]. 郑州: 河南师范大学, 2011.
- [34] 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 & Technology, 2004, **38** (24): 6832-6838.

- [35] Wolters A, Steffens M. Photodegradation of antibiotics on soil surfaces: laboratory studies on sulfadiazine in an ozone-controlled environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(16): 6071-6078.
- [36] Jiao S J, Zheng S R, Yin D Q, *et al.* Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria[J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(3): 377-382.
- [37] Ge L K, Chen J W, Wei X X, *et al.* Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(7): 2400-2405.
- [38] Trovó A G, Nogueira R F P, Agüera A, *et al.* Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: persistence, toxicity and photoproducts assessment[J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(10): 1292-1298.
- [39] Espinoza L A T, Neamtu M, Frimmel F H. The effect of nitrate, Fe(III) and bicarbonate on the degradation of bisphenol A by simulated solar UV-irradiation[J]. *Water Research*, 2007, **41**(19): 4479-4487.
- [40] Shankar M V, Nélieu S, Kerhoas L, *et al.* Natural sunlight $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ -induced photo-degradation of phenylurea herbicides in water[J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(8): 1461-1468.
- [41] Wammer K H, Korte A R, Lundeen R A, *et al.* Direct photochemistry of three fluoroquinolone antibacterials; norfloxacin, ofloxacin, and enrofloxacin[J]. *Water Research*, 2013, **47**(1): 439-448.
- [42] Chiron S, Minero C, Vione D. Photodegradation processes of the antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(19): 5977-5983.
- [43] Liao C H, Kang S F, Wu F A. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process[J]. *Chemosphere*, 2001, **44**(5): 1193-1200.
- [44] 葛林科, 张思玉, 谢晴, 等. 抗生素在水环境中的光化学行为[J]. *中国科学: 化学*, 2010, **40**(2): 124-135.
- [45] Walse S S, Morgan S L, Kong L, *et al.* Role of dissolved organic matter, nitrate, and bicarbonate in the photolysis of aqueous fipronil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(14): 3908-3915.
- [46] Zhai G S, Liu J F, He B, *et al.* Ultraviolet degradation of methyltins: Elucidating the mechanism by identification of a detected new intermediary product and investigating the kinetics at various environmental conditions[J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(3): 389-399.
- [47] Araki T, Kawai Y, Ohta I, *et al.* Photochemical behavior of sitafloxacin, fluoroquinolone antibiotic, in an aqueous solution[J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2002, **50**(2): 229-234.

CONTENTS

Investigation of Carbonaceous Airborne Particles by Scanning Proton Microprobe	BAO Liang-man, LIU Jiang-feng, LEI Qian-tao, <i>et al.</i> (1)
Atmospheric Polybrominated Diphenyl Ethers in Eight Cities of China; Pollution Characteristics and Human Exposure	LIN Hai-tao, LI Qi-lu, ZHANG Gan, <i>et al.</i> (10)
Light Absorption Properties of Water-Soluble Organic Carbon (WSOC) Associated with Particles in Autumn and Winter in the Urban Area of Guangzhou	 HUANG Huan, BI Xin-hui, PENG Long, <i>et al.</i> (16)
Investigations on Sulfur and Carbon Isotopic Compositions of Potential Polluted Sources in Atmospheric PM _{2.5} in Nanjing Region	SHI Lei, GUO Zhao-bing, JIANG Wen-juan, <i>et al.</i> (22)
Pollution Level and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in Nanjing Before and After the Youth Olympic Games	 ZHANG Heng, ZHOU Zi-qiang, ZHAO Hai-yan, <i>et al.</i> (28)
Enrichment Characteristics and Source Analysis of Metal Elements in PM _{2.5} in Autumn in Nanchang City	LIN Xiao-hui, ZHAO Yang, FAN Xiao-jun, <i>et al.</i> (35)
Contributions of Factors That Influenced the Visibility In North Suburb of Nanjing In Winter and Spring	MA Jia, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (41)
A Case Study on the Rapid Cleaned Away of PM _{2.5} Pollution in Beijing Related with BL Jet and Its Mechanism	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, HE Na, <i>et al.</i> (51)
Characteristics of Chemical Components in PM _{2.5} from the Coal Dust of Power Plants	WANG Yu-xiu, PENG Lin, WANG Yan, <i>et al.</i> (60)
Improvement of Air Quality During APEC in Beijing in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (66)
Evaluation on the Effectiveness of Vehicle Exhaust Emission Control Measures During the APEC Conference in Beijing	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (74)
Chemical Compositions and Sources Apportionment of Re-suspended Dust in Jincheng	WANG Yan, PENG Lin, LI Li-juan, <i>et al.</i> (82)
Characteristic of Particulate Emissions from Concrete Batching in Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, ZHONG Lian-hong, <i>et al.</i> (88)
Anthropogenic Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Chang-Zhu-Tan Region	YOU Xiang-yu, LIU Zhan, ZHANG Qing-mei, <i>et al.</i> (94)
Seasonal Variability of Greenhouse Gas Emissions in the Urban Lakes in Changchun, China	WEN Zhi-dan, SONG Kai-shan, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (102)
Absorption Characteristics of Particulates and CDOM in Waters of Chagan Lake and Xinlicheng Reservoir in Autumn	LI Si-jia, SONG Kai-shan, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (112)
Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in Different Geological Background; A Case Study in Darongjiang and Lingqu Basin, Guangxi, China	 SUN Ping-an, YU Shi, MO Fu-zhen, <i>et al.</i> (123)
Community Structure of Aquatic Community and Evaluation of Water Quality in Laoyingyan Section of Dadu River	HUANG You-you, ZENG Yu, LIU Shou-jiang, <i>et al.</i> (132)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Losses in Longhong Ravine Basin of Westlake in Rainstorm Runoff	YANG Fan, JIANG Yi-feng, WANG Cui-cui, <i>et al.</i> (141)
Soil Phosphorus Forms and Leaching Risk in a Typically Agricultural Catchment of Hefei Suburban	FAN Hui-hui, LI Ru-zhong, PEI Ting-ting, <i>et al.</i> (148)
Concentrations and Distribution of Metals in the Core Sediments from Estuary and City Section of Liaohe River	WANG Wei-jie, ZHOU Jun-li, PEI Shao-wei, <i>et al.</i> (156)
Distribution Characteristics and Pollution Status Evaluation of Sediments Nutrients in a Drinking Water Reservoir	HUANG Ting-lin, LIU Fei, SHI Jian-chao (166)
Effect of Low Molecular Weight Organic Acids on the Chemical Speciation and Activity of Mercury in the Soils of the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	 YOU Rui, LIANG Li, QIN Cai-qing, <i>et al.</i> (173)
Arsenic Content and Speciation in the Surficial Sediments of Liangshui River in Beijing	WANG Xin-hui, SHAN Bao-qing, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (180)
Effect of UV Light Radiation on the Coagulation of Chlorella and Its Mechanism	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, XU Hong-bin, <i>et al.</i> (187)
Photocatalytic Oxidation of <i>p</i> -arsanilic Acid by TiO ₂	XU Wen-ze, YANG Chun-feng, LI Jing, <i>et al.</i> (193)
Photodegradation of Ciprofloxacin Hydrochloride in the Aqueous Solution Under UV	DUAN Lun-chao, WANG Feng-he, ZHAO Bin, <i>et al.</i> (198)
Adsorption of Phosphate by Lanthanum Hydroxide/Natural Zeolite Composites from Low Concentration Phosphate Solution	LIN Jian-wei, WANG Hong, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (208)
Experimental Research of Hg(II) Removal from Aqueous Solutions of HgCl ₂ with Nano-TiO ₂	ZHOU Xiong, ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (220)
Development of Chemical Exposure Prediction Model for Aerobic Sewage Treatment Plant for Biochemical Wastewaters	ZHOU Lin-jun, LIU Ji-ning, SHI Li-li, <i>et al.</i> (228)
Degradation Characteristics of Three Aniline Compounds in Simulated Aerobic Sewage Treat System	GU Wen, ZHOU Lin-jun, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (240)
Advanced Treatment of Effluent from Industrial Park Wastewater Treatment Plant by Ferrous Ion Activated Sodium Persulfate	ZHU Song-mei, ZHOU Zhen, GU Ling-yun, <i>et al.</i> (247)
Recent Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Yangtze River Delta	LI Jing-ya, WU Di, XU Yun-song, <i>et al.</i> (253)
Preliminary Study on Linear Alkylbenzenes as Indicator for Process of Urbanization	XU Te, ZENG Hui, NI Hong-gang (262)
Pollution Assessment and Spatial Distribution Characteristics of Heavy Metals in Soils of Coal Mining Area in Longkou City	LIU Shuo, WU Quan-yuan, CAO Xue-jiang, <i>et al.</i> (270)
Effects of Reduced Water and Diurnal Warming on Winter-Wheat Biomass and Soil Respiration	WU Yang-zhou, CHEN Jian, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (280)
Effect of Recycled Water Irrigation on Heavy Metal Pollution in Irrigation Soil	ZHOU Yi-qi, LIU Yun-xia, FU Hui-min (288)
Effect of Biochar Application on Soil Aggregates Distribution and Moisture Retention in Orchard Soil	AN Yan, JI Qiang, ZHAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (293)
Effects of Three Industrial Organic Wastes as Amendments on Plant Growth and the Biochemical Properties of a Pb/Zn Mine Tailings	 PENG Xi-zhu, YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, <i>et al.</i> (301)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Ce Uptake of Maize Grown in Ce-contaminated Soils	WANG Fang, GUO Wei, MA Peng-kun, <i>et al.</i> (309)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Phthalic Acid Esters in Agricultural Products Around the Pearl River Delta, South China	 LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (317)
Bioaccumulation and Biomagnification of Heavy Metals in Three Gorges Reservoir and Effect of Biological Factors	WEI Li-li, ZHOU Qiong, XIE Cong-xin, <i>et al.</i> (325)
Comparisons of Microbial Numbers, Biomasses and Soil Enzyme Activities Between Paddy Field and Dryland Origins in Karst Cave Wetland	 JIN Zhen-jiang, ZENG Hong-hu, LI Qiang, <i>et al.</i> (335)
Analysis on Diversity of Denitrifying Microorganisms in Sequential Batch Bioreactor Landfill	LI Wei-hua, SUN Ying-jie, LIU Zi-liang, <i>et al.</i> (342)
Synthesis of Fe/nitrogen-doped Carbon Nanotube/Nanoparticle Composite and Its Catalytic Performance in Oxygen Reduction	YANG Ting-ting, ZHU Neng-wu, LU Yu, <i>et al.</i> (350)
Application of Microbial Fuel Cells in Reducing Methane Emission from Rice Paddy	DENG Huan, CAI Li-cheng, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (359)
Effect of Aeration Strategies on Emissions of Nitrogenous Gases and Methane During Sludge Bio-Drying	QI Lu, WEI Yuan-song, ZHANG Jun-ya, <i>et al.</i> (366)
Treatment of Flue Gas from Sludge Drying Process by A Thermophilic Biofilter	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (377)
Application of FCM-qPCR to Quantify the Common Water Pathogens	WANG Ming-xing, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (384)
Effect of Acetonitrile and <i>n</i> -hexane on the Immunoassay of Environmental Representative Pollutants	LOU Xue-ning, ZHOU Li-ping, SONG Dan, <i>et al.</i> (391)
Compositional Variation of Spent Mushroom Substrate During Cyclic Utilization and Its Environmental Impact	LOU Zi-mo, WANG Zhuo-xing, ZHOU Xiao-xin, <i>et al.</i> (397)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年1月15日 第37卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 1 Jan. 15, 2016

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行