

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

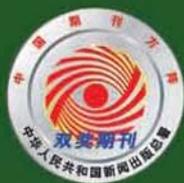
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

**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

2015年北京市两次红色预警期间PM<sub>2.5</sub>浓度特征 ..... 程念亮, 张大伟, 陈添, 石爱军, 孙峰, 刘保献, 邹本东, 王琴, 李倩, 王小菊, 姜磊, 孟凡 (2409)

北京市冬季雾霾天人体呼吸高度PM<sub>2.5</sub>变化特征对气象因素的响应 ..... 张南, 熊黑钢, 葛秀秀, 段鹏程, 毛先如, 王亚龙 (2419)

兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析 ..... 李英红, 饶志国, 谭吉华, 段晋春, 马永亮, 贺克斌 (2428)

南京北郊冬季PM<sub>2.5</sub>中芳香酸的测定及来源解析 ..... 张亚飞, 马嫣, 亓鲁, 王振, 王利朋, 朱麟 (2436)

海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响 ..... 孔亚文, 盛立芳, 刘寿, 李秀镇 (2443)

新疆准东煤田降尘重金属污染及健康风险评价 ..... 杨春, 塔西甫拉提·特依拜, 侯艳军, 高宇潇, 刘芳, 夏楠 (2453)

重庆地区大气场降水中氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系 ..... 温艳茹, 王建力 (2462)

湖水氢氧同位素组分的时间变化特征及影响因素分析 ..... 徐敬争, 肖薇, 肖启涛, 王伟, 温学发, 胡诚, 刘诚, 刘寿东, 李旭辉 (2470)

河水-地下水侧向交互带地球化学特征: 以重庆市马鞍溪为例 ..... 张宇, 杨平恒, 王建力, 谢世友, 陈峰, 詹兆君, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 孟元可 (2478)

亚热带典型岩溶溪流水气界面CO<sub>2</sub>交换通量变化过程及其环境影响 ..... 李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 于爽, 肖琼, 张陶 (2487)

淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放DOM的光谱特征: 紫外-可见吸收光谱 ..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2496)

淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放DOM的光谱特征: 荧光光谱 ..... 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2506)

华东地区某水源水中13种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价 ..... 金磊, 姜蕾, 韩琪, 薛佳怡, 叶辉, 曹国民, 林匡飞, 崔长征 (2515)

北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平 ..... 张华方, 杨军, 杜鹏, 王琮淙, 李喜青 (2522)

输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险 ..... 昌盛, 赵兴茹, 付青, 郭睿, 王山军 (2530)

卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征 ..... 何明靖, 李琦, 赵佳渊, 王登祥 (2539)

岩溶地下水多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析 ..... 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 廖昱, 江泽利, 王尊波, 梁作兵 (2547)

哈尔滨主城区不同下垫面融雪径流污染特性 ..... 孙夕涵, 刘硕, 万鲁河, 王宏 (2556)

降水对泃河水质和水体微生物的影响 ..... 卢思丹, 孙寓姣, 赵轩, 王蕾, 郑丹阳 (2563)

不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对磷酸盐的响应 ..... 王振红, 张汉鹏, 罗专溪 (2570)

布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究 ..... 景瑞瑛, 杨扬, 戴玉女, 万翔, 邹义萍, 樊静静 (2577)

化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响 ..... 蔡广强, 傅学敏, 刘丽君, 卢小艳, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (2586)

活性炭负载Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>活化过一硫酸盐降解金橙G ..... 王忠明, 陈家斌, 张黎明, 李文卫, 黄天寅 (2591)

碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙G过程及动力学 ..... 张黎明, 陈家斌, 李文卫, 王忠明, 黄天寅 (2601)

碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素 ..... 邓飞, 唐柏彬, 张进忠, 汤民, 刘江 (2610)

铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中AOX、色度和TOC的去除效果研究 ..... 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 朱静娜, 赵远, 刘锐, 陈吕军 (2618)

Fenton氧化去除制药企业活性污泥中AOX的效果研究 ..... 陈思, 徐灿灿, 刘锐, 李国华, 陈吕军, 郑伟 (2625)

中试规模微气泡曝气生物膜反应器运行性能评估 ..... 刘春, 张晶, 张静, 陈晓轩, 张磊, 曹丽亚 (2632)

基于CANON工艺的新型HABR反应器生物脱氮性能研究 ..... 鲍林林, 陈婉秋 (2639)

异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究 ..... 李祥, 马航, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵, 朱强 (2646)

基于高通量测序的ABR厌氧氨氧化反应器各隔室细菌群落特征分析 ..... 陈重军, 张海芹, 汪瑶琪, 喻徐良, 王建芳, 沈耀良 (2652)

NUA-DAS生态滤池脱氮效果与反硝化菌特征研究 ..... 汪龙眠, 仇皓雨, 车昱晓, 张松贺, 郭照冰, 张毅敏 (2659)

葡萄藻生物膜贴壁培养处理含钴工业废水与烃类生产的耦合 ..... 程鹏飞, 王艳, 杨期勇, 汤明, 刘天中 (2666)

拉乌尔菌sari01的分离及其异养硝化好氧反硝化特性 ..... 颜薇芝, 郝健, 孙俊松, 史吉平 (2673)

海水异养硝化-好氧反硝化芽孢杆菌SLWX<sub>2</sub>的筛选及脱氮特性 ..... 成钰, 李秋芬, 费聿涛, 张艳 (2681)

焦化废水活性污泥中降解硫氰化物细菌种群多样性分析 ..... 徐伟超, 蒙小俊, 尹莉, 张玉秀, 李海波, 曹宏斌 (2689)

浮游微型真核生物群落对电厂温排水增温的响应 ..... 戴文芳, 阳石页, 阙治家, 熊金波 (2696)

磷脂脂肪酸(PLFA)法检测蒙古沙冬青根围土壤微生物群落结构 ..... 左易灵, 贺学礼, 王少杰, 赵丽莉 (2705)

半干旱区土壤微生物呼吸对极端降水的响应 ..... 赵慢, 王蕊, 李如剑, 杜兰兰, 吴得峰, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (2714)

三峡库区消落带N<sub>2</sub>O排放及其影响因素 ..... 李睿, 雷利国, 江长胜, 柴雪思, 黄哲, 范志伟, 郝庆菊 (2721)

不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与N<sub>2</sub>O排放研究 ..... 高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 夏永秋 (2731)

冬季污泥堆肥过程温室气体排放特征 ..... 易建婷, 杨雨洽, 张成, 陈宏, 赵秀娟, 木志坚 (2738)

藏东南春季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析 ..... 罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强 (2745)

基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析 ..... 宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 刘潇威, 张铁亮 (2756)

水热变化对三峡水库消落带紫色土有机碳矿化的影响 ..... 丁长欢, 王莲阁, 唐江, 慈恩, 谢德体 (2763)

减磷施肥有机肥对紫色土早坡地磷素流失的消减效应 ..... 韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳, 陈晨 (2770)

水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律 ..... 杜光辉, 饶伟, 李鑫, 张亚楠, 王代长, 杨军, 化党领, 刘世亮, 李培培, 刘红恩 (2779)

组配改良剂对污染稻田中Pb、Cd、Cu和Zn钝化效果持续性比较 ..... 吴玉俊, 周航, 杨文骏, 邹紫今, 朱维, 辜娇峰, 彭佩钦, 张平, 曾敏, 廖柏寒 (2791)

生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制 ..... 商儒, 朱能武, 康乃馨, 石超宏 (2799)

热处理天然褐铁矿制备γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及其NH<sub>3</sub>-SCR活性探究 ..... 徐彬, 陈天虎, 刘海波, 朱承驻, 陈冬, 邹雪华, 蒋阳 (2807)

《环境科学》征订启事(2569) 《环境科学》征稿简则(2576) 信息(2744, 2769, 2790)

# 碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素

邓飞<sup>1</sup>, 唐柏林<sup>2</sup>, 张进忠<sup>1,3\*</sup>, 汤民<sup>1</sup>, 刘江<sup>1</sup>

(1. 西南大学资源环境学院, 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715; 2. 重庆出入境检验检疫局, 重庆 400020; 3. 重庆市农业资源与环境重点实验室, 重庆 400716)

**摘要:** 为发展废水中抗生素的处理技术、保护水环境质量, 采用表面活性剂辅助分散碳纳米管, 制备碳纳米管修饰电极, 研究了修饰电极对氯霉素的电催化还原能力和动力学特征, 初步探讨了氯霉素的还原去除机制. 结果表明, 双十六烷基磷酸 (DHP) 可以有效分散碳纳米管, 通过优化碳纳米管和 DHP 的配比、分散液修饰量, 制备的碳纳米管修饰电极还原  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  氯霉素 24 h 时的去除率达到 97.21%; 电催化还原氯霉素的动力学过程符合一级反应动力学模型, 去除速率常数为  $0.1574 \text{ h}^{-1}$ , 半衰期为 4.40 h. 采用液相色谱-串联质谱分析法 (LC-MS/MS) 鉴定了氯霉素的还原产物, 分析了氯霉素还原的可能途径, 电催化不仅还原了氯霉素中的硝基, 还可以进一步还原羰基和脱氯, 显著降低氯霉素的毒性.

**关键词:** 碳纳米管; 修饰电极; 电催化还原; 氯霉素; 还原机制

中图分类号: X592; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2610-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.07.025

## Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrocatalytic Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode

DENG Fei<sup>1</sup>, TANG Bo-bin<sup>2</sup>, ZHANG Jin-zhong<sup>1,3\*</sup>, TANG Min<sup>1</sup>, LIU Jiang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment, Ministry of Education, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Chongqing 400020, China; 3. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

**Abstract:** In order to develop treatment technique for antibiotics and protect water environmental quality, the carbon nanotubes (CNTs) modified electrode was prepared with surfactant-assisted dispersion, the electrocatalytic reduction ability and kinetic characteristics of chloramphenicol were studied using the modified electrode, and the reduction mechanism was investigated preliminarily. The results showed that CNTs could be effectively dispersed by dihexadecyl phosphate (DHP), and the removal rate of  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  chloramphenicol reached 97.21% after 24 h reduction using the modified electrode under the optimal ratio of CNTs to DHP and the modified amount of CNTs dispersion. The kinetic process of the electrocatalytic reduction could be well described by the first-order reaction kinetic model, and the removal rate constant and half-time were  $0.1574 \text{ h}^{-1}$  and 4.40 h, respectively. The reduction products were identified by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) to reveal the possible reduction pathway, which indicated that the electrocatalysis could not only reduce nitro-group in chloramphenicol, but also further reduce carboxyl group and dechlorination, and thus significantly decrease its toxicity.

**Key words:** carbon nanotubes; modified electrode; electrocatalytic reduction; chloramphenicol; reduction mechanism

氯霉素具有良好的抗菌作用和药物代谢动力学特性, 在控制和治疗家畜、家禽、蜜蜂和水生动物的传染性疾病中发挥了重要作用<sup>[1,2]</sup>. 但是, 氯霉素能够抑制人体骨髓造血功能, 引起再生障碍性贫血, 甚至诱发癌症<sup>[3]</sup>. 为此, 美国、欧盟等国家和组织将氯霉素列为违禁药物, 规定不得在动物源性食品中检出, 我国也于 2002 年规定在动物疫病防治中禁止使用氯霉素. 由于氯霉素的广谱抗菌作用, 使用方便且价格低廉, 被非法使用的现象时有发生<sup>[4]</sup>. 氯霉素可以通过动物排泄、污废水排放和降雨径流等途径进入水环境, 并持续污染水体, 在海水<sup>[5]</sup>、城市污水<sup>[6,7]</sup>、养猪场废水<sup>[8]</sup>和污水处理厂出水<sup>[9,10]</sup>中均能检出氯霉素的存在. 水环境中的氯霉素不仅能使细菌产生抗性基因, 还可通过食物链

进入人体, 严重威胁生态环境安全和人体健康. 因此, 发展废水中氯霉素的有效去除方法显得极其重要.

目前, 废水中氯霉素的去除方法主要有传统处理法 (聚沉、絮凝和微生物降解等)<sup>[11]</sup>、吸附法<sup>[12]</sup>、臭氧氧化法<sup>[13]</sup>、辐射与光分解法<sup>[14,15]</sup>、Fenton 氧化法<sup>[16]</sup>等, 但是, 这些方法存在处理效率低、投资大、能耗高或容易造成二次污染等问题. 电化学法包括电氧化法和电还原法, 具有高效、低成本、操作简便和环境友好等特点, 电氧化法已用于酚类化

收稿日期: 2015-11-01; 修订日期: 2016-01-23

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2012AA101405)

作者简介: 邓飞 (1987 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污染控制化学, E-mail: 929410873@qq.com

\* 通讯联系人, E-mail: jzhzhang@swu.edu.cn

合物和染料废水的处理研究<sup>[17]</sup>。但是,电氧化处理有机物通常需要较高的氧化电位,氧化电位过高不仅增加能耗,严重腐蚀电极,还会加剧析氧、析氯等副反应。近年来,电还原处理抗生素显现出一定的潜力,孙飞等<sup>[18]</sup>和 Liang 等<sup>[19]</sup>用非生物阴极还原氯霉素,处理 24 h 时的去除率分别达到 57.9% 与 73.0%,但是这些方法的处理能力受到电极材料的制约。碳纳米管具有长径比和比表面积大、稳定性强和量子效应明显等特性,用做修饰材料可以降低电极的过电势,增加电流响应,提高电极的选择性和灵敏度,现在主要用于氯霉素的测定研究<sup>[20, 21]</sup>,鲜见用于去除废水中氯霉素的报道。

由于缺乏有效的试剂分散碳纳米管,通常将碳纳米管直接超声分散在纯水中,造成成膜效果不理想,影响修饰电极的电催化活性。表面活性剂同时具有亲水和疏水性质,能够将碳纳米管有效地分散在水中<sup>[22]</sup>。为此,本研究在筛选表面活性剂的基础上,优化碳纳米管与表面活性剂的配比、分散液修饰量,制备碳纳米管修饰电极,分析修饰电极对模拟废水中氯霉素的去除能力,初步探讨氯霉素的还原去除机制,以期为发展废水中抗生素的处理技术、保护水环境质量提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂

氯霉素标准品(分析纯,纯度  $\geq 98.5\%$ )购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;乙腈和甲醇均为色谱纯,购自 Fisher Scientific 公司;双十六烷基磷酸(DHP)购自上海将来生化试剂公司,十二烷基硫酸钠(SDS)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)均购自成都科龙化学试剂公司;其余试剂均为分析纯,购自成都科龙化学试剂公司。

羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs): 纯度  $> 95\%$ ,管径为 8 ~ 15 nm,长度为 0.5 ~ 2  $\mu\text{m}$ ,南京先丰纳米材料科技有限公司生产。

含氯霉素的模拟废水:准确称取 1 g 氯霉素(纯度为 96%,合肥博美生物科技有限公司),加入 100 mL 甲醇溶解,用去离子水稀释至 1 000 mL,配制成质量浓度为 1 000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的贮备溶液,于 4 $^{\circ}\text{C}$  避光保存。临用前根据需求,取氯霉素贮备液,用不同电解质溶液(0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HAc-NaAc、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4-\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液)稀释,配制成质量浓度为 1、2、5、10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的氯霉素工作溶液。

### 1.2 主要仪器

电化学工作站:CHI 660E 型,上海辰华仪器有限公司,工作电极为碳纳米管修饰的玻碳电极(直径 3 mm),对电极为铂丝电极(直径 1 mm),参比电极为饱和甘汞电极(SCE);扫描电子显微镜(SEM):JSM-7800F 型,日本电子株式会社;激光粒度与 Zeta 电位分析仪:ZetaPlus 型,美国 Brookhaven 仪器公司;高效液相色谱分析仪:LC-20A 型,配 SPD-20A 紫外检测器,日本 Shimadzu 公司;液相色谱-串联质谱分析仪:API 4000 型,美国 AB SCIEX 公司。

### 1.3 实验步骤与方法

#### 1.3.1 碳纳米管修饰电极的制备

电极的预处理:在麂皮上用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末(粒径为 0.3  $\mu\text{m}$ )将玻碳电极(GCE)表面抛光成镜面,依次用超纯水、无水乙醇和超纯水超声清洗,每次清洗 5 min。

碳纳米管的分散:取适量 MWCNTs 粉末和表面活性剂,加入超纯水,超声分散 20 min,获得均匀的碳纳米管分散液(1  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),4 $^{\circ}\text{C}$  密封保存备用。

修饰电极的制备:取适量碳纳米管分散液,均匀滴涂到处理好的 GCE 表面,室温下风干待用。

#### 1.3.2 模拟废水中氯霉素的电催化还原

分别移取 5 mL 质量浓度为 1、2、5、10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的氯霉素溶液于电解池(直径约 1.5 cm、高约 4 cm)中,锡箔纸覆盖后置于磁力搅拌器上,室温恒速搅拌,浸入碳纳米管修饰电极、铂丝电极和饱和甘汞电极,在时间-电流法模式下电催化还原氯霉素。取还原 12 h 的反应液 1 mL,过 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜,用高效液相色谱法(HPLC)测定氯霉素含量,计算氯霉素的去除率。每个实验重复 3 次,下同。

实验结束,取出碳纳米管修饰电极,置于 0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液,在偏压为 1.5 V 下去钝化 30 min,对电极进行再生。

#### 1.3.3 表面活性剂的筛选和电极修饰条件优化

取 DHP、SDS 和 CTAB 等 3 种表面活性剂,分别与 MWCNTs 混合,加入超纯水并超声分散 20 min,于 4 $^{\circ}\text{C}$  下静置,观察 MWCNTs 在超纯水中的稳定情况;取 MWCNTs 分散液 1 mL,测定 Zeta 电位,筛选出辅助分散效果最好的表面活性剂。

按照 1.3.1 节的步骤,以 MWCNTs 与表面活性剂的配比分别为 1:2、1:1 和 2:1,分散液修饰量分别为 5、10、15、20 和 25  $\mu\text{L}$ ,制备碳纳米管修饰电

极,考察修饰电极电催化还原  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  氯霉素的效果.

### 1.3.4 电催化还原条件的优化

按照 1.3.2 节的实验步骤,考察偏压、底液、初始 pH 对  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  氯霉素去除率的影响,其中偏压为  $-0.6$ 、 $-0.7$ 、 $-0.8$ 、 $-0.9$ 、 $-1.0$ 、 $-1.1$  和  $-1.2 \text{ V}$ ,底液为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc-NaAc、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液,初始 pH 为 4、5、6、7、8、9 和 10.

### 1.3.5 电催化还原氯霉素的动力学特征

移取  $5 \text{ mL}$  质量浓度为  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的氯霉素溶液于电解池中,用锡箔纸覆盖避光,置于磁力搅拌器,室温恒速搅拌,在最优实验条件下分别还原 2、4、6、8、10、12、14、16、18、20、22 和 24 h,取反应液  $1 \text{ mL}$ ,过  $0.22 \mu\text{m}$  有机滤膜,测定滤液中氯霉素含量,研究电催化还原氯霉素的动力学特征.

### 1.3.6 氯霉素及其还原产物的测定与质量控制

采用 HPLC 分离、紫外检测器测定氯霉素的含量<sup>[23]</sup>. 色谱柱: Inertsil ODS-SP 色谱柱 ( $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$ ;  $5 \mu\text{m}$ ),柱温为  $30^\circ\text{C}$ ; 流动相为 20% 乙腈-水溶液,流速为  $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,等度洗脱;进样量为  $20 \mu\text{L}$ . 通过紫外全波长扫描,确定检测波长为  $274 \text{ nm}$ . 外标法定量,获得氯霉素的检出限为  $9.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在 7 个加标水平的回收率为  $80.15\% \sim 106.8\%$ ,相对标准偏差(RSD)为  $5.17\% \sim 9.86\%$ .

采用液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)鉴定氯霉素的还原产物. 色谱条件: Acquity UPLC BEH  $\text{C}_{18}$  色谱柱 ( $100 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$ ,  $1.7 \mu\text{m}$ , Waters),柱温为  $40^\circ\text{C}$ ; 流动相为 55% 甲醇-水溶液,流速为  $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;进样量为  $5 \mu\text{L}$ . 质谱条件: 碰撞气为氮气,锥孔气和雾化气均为高纯氮气;负离子化模式,喷雾电压为  $4500 \text{ V}$ ,温度为  $550^\circ\text{C}$ ;全扫描模式监测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳纳米管修饰电极的制备条件

#### 2.1.1 表面活性剂的筛选

考察了在 SDS、CTAB 和 DHP 等 3 种表面活性剂作用下,碳纳米管在超纯水中的分散效果. 在 SDS 和 CTAB 作用下,MWCNTs 分散液分别放置 27 d 和 45 d 基本沉降完全;在 DHP 作用下,MWCNTs 分散液放置 3 个月未发现沉降现象. 结果表明,DHP 是碳纳米管的一种有效助散剂,使得碳纳米管在纯水中分散均匀、性质稳定. 从分子结构上来

看,SDS 分子中含有一条 12 个碳原子的疏水长链,CTAB 分子中含有一条 16 个碳原子的疏水长链,而 DHP 分子中含有两条 16 个碳原子的疏水长链,使得 3 种表面活性剂的疏水性表现为  $\text{DHP} > \text{CTAB} > \text{SDS}$ ,在超声时 DHP 能够促使碳纳米管被均匀分散到纯水中,形成更加稳定的悬浮液<sup>[20]</sup>.

Zeta 电位分析发现,SDS、CTAB 和 DHP 辅助分散的碳纳米管悬浮液的 Zeta 电位分别为  $-28.10$ 、 $-31.26$  和  $-40.18 \text{ mV}$ . Zeta 电位的绝对值越大,胶体粒子表面所带的同种电荷越多,使得胶体粒子越分散,在 DHP 作用下胶体粒子的稳定性最强,因此选用 DHP 辅助分散碳纳米管.

#### 2.1.2 MWCNTs 和 DHP 的配比

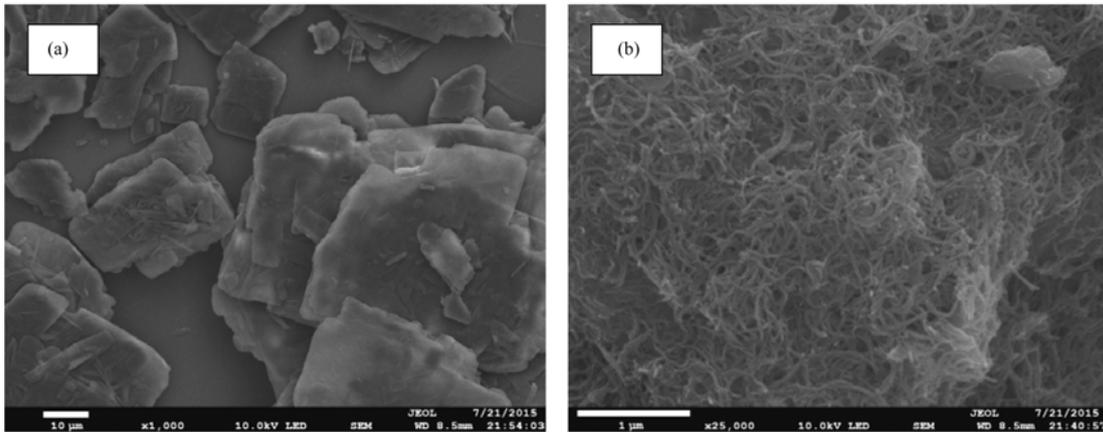
考察了 MWCNTs 和 DHP 的配比对修饰电极电催化还原氯霉素的影响. 当 MWCNTs 和 DHP 的配比为 1:2、1:1 和 2:1 时,电催化还原 12 h 时氯霉素的去除率分别达到  $72.96\%$ 、 $82.25\%$  和  $75.83\%$ ,说明 MWCNTs 和 DHP 的配比为 1:1 时氯霉素的去除率最高. 分散液中 MWCNTs 和 DHP 的配比过低或过高都不利于氯霉素的还原,这是因为 DHP 本身不导电<sup>[21]</sup>,当 DHP 的占比高时,阻碍电子传递;当 DHP 的占比低时,MWCNTs 不能充分分散在超纯水中,部分 MWCNTs 发生沉降,使得修饰到 GCE 表面的碳纳米管相对较少,降低了氯霉素的还原率. 因此,确定 MWCNTs 和 DHP 的配比为 1:1.

#### 2.1.3 分散液修饰量

考察了分散液修饰量对修饰电极电催化还原氯霉素的影响. 在电催化还原 12 h 时,氯霉素的去除率随电极上分散液修饰量的增加而逐渐增加;当修饰量为  $15 \mu\text{L}$  时,氯霉素的去除率达到最大 ( $82.25\%$ );随后去除率随修饰量的增加而逐渐减小. 这是因为随着分散液修饰量的增加,GCE 表面的活性位点增加,加快了电子传递,有利于氯霉素的还原;当修饰量超过  $15 \mu\text{L}$  时,会使 GCE 表面的碳纳米管变厚,阻碍电子在溶液与电极间传递,导致氯霉素的还原率下降. 因此,确定分散液修饰量为  $15 \mu\text{L}$ .

### 2.2 碳纳米管修饰电极的表征

图 1 表示 DHP 和 MWCNTs/DHP 的扫描电镜图. 从中可以看出,未超声分散的 DHP 为块状和片状晶体[图 1(a)];超声分散的 MWCNTs/DHP 复合物具有明显的碳纳米管形态结构[图 1(b)],碳纳米管相互缠绕,其间夹杂着小块状的 DHP 晶体,与 DHP 单体具有显著差异.

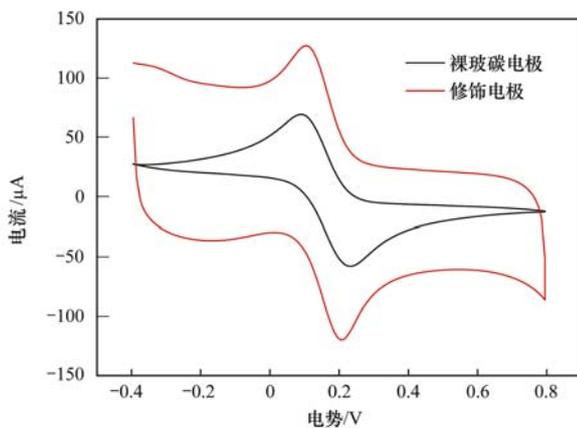


(a) DHP; (b) MWCNTs/DHP

图 1 DHP 和 MWCNTs/DHP 的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of DHP and MWCNTs/DHP

图 2 为碳纳米管修饰电极和裸 GCE 在含有  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$  溶液中的循环伏安图. 从中可以看出, 碳纳米管修饰电极的氧化峰电流 ( $120 \mu\text{A}$ ) 远大于裸 GCE ( $58 \mu\text{A}$ ), 还原峰电流 ( $127 \mu\text{A}$ ) 也远大于裸 GCE ( $69 \mu\text{A}$ ), 表明修饰碳纳米管后有利于电子在溶液和电极间传导, 具有优良的电催化潜力, 也证实碳纳米管被成功修饰到 GCE 上.



电位扫描速率为  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 2 碳纳米管修饰电极和裸玻碳电极的循环伏安图

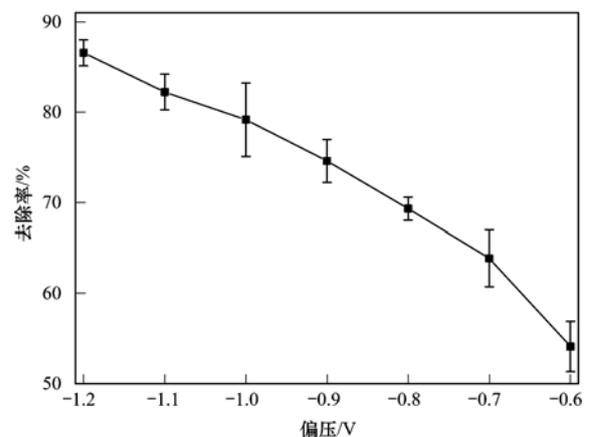
Fig. 2 Cyclic voltammograms of CNT modified electrode and bare GCE

## 2.3 氯霉素的电催化还原条件

### 2.3.1 偏压

利用电化学工作站输出额定偏压, 研究偏压对电催化还原氯霉素的影响, 获得的结果如图 3 所示. 从中可以看出, 随着偏压的增加, 氯霉素的去除率逐渐升高, 当偏压为  $-1.2 \text{ V}$  时, 氯霉素的去除率达到  $86.59\%$ . 有研究指出, 阴极电位越负, 作为电子受

体的污染物还原效率越高<sup>[24]</sup>. 但是, 在偏压为  $-1.2 \text{ V}$  时工作电极表面有大量气泡产生, 其原因可能是过电势增大使得电极表面发生了析氢反应; 当偏压为  $-1.1 \text{ V}$  时, 工作电极表面未观察到气泡产生, 氯霉素的去除率达到  $82.25\%$ . 为了避免析氢反应和减少能耗, 本研究确定偏压为  $-1.1 \text{ V}$ .



底液为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$  溶液, 初始 pH 为 7

图 3 偏压对电催化还原氯霉素的影响

Fig. 3 Effect of bias voltage on the electrocatalytic reduction of chloramphenicol

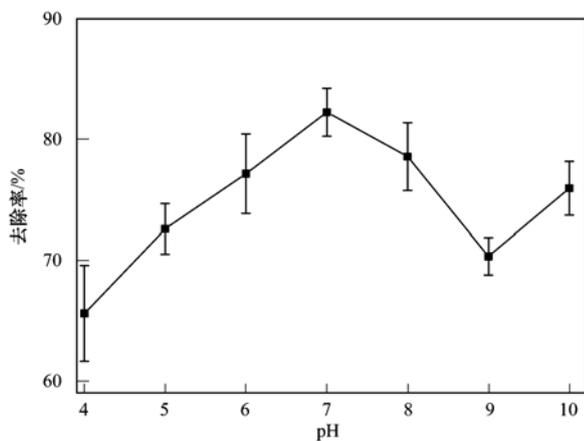
### 2.3.2 底液

在偏压为  $-1.1 \text{ V}$  时, 考察了底液对电催化还原氯霉素的影响. 有研究发现, 在初始 pH 为 7 的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HAc} - \text{NaAc}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液中, 氯霉素的去除率分别为  $56.32\%$ 、 $68.78\%$ 、 $82.25\%$  和  $70.13\%$ , 说明在  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中更有利于氯霉素的还原. 张金磊等<sup>[25]</sup>用循环伏安法测定氯霉素时, 也发现在  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中氯霉素的还原峰电

流最大. 因此, 本研究选择  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  溶液为底液.

### 2.3.3 底液初始 pH

考察了底液初始 pH 对电催化还原氯霉素的影响, 获得如图 4 所示的结果.



偏压为  $-1.1 \text{ V}$ , 底液为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  溶液

图 4 底液初始 pH 对电催化还原氯霉素的影响

Fig. 4 Effect of the initial pH of the reaction solution on the electrocatalytic reduction of chloramphenicol

从图 4 可以看出, 随着底液初始 pH 的增加, 氯霉素的去除率逐渐增大; 在 pH 为 7 时, 获得最大去除率为 82.25%, 随后逐渐减小; 当 pH 为 9 时, 去除率下降为 70.33%. 总体来看, 酸性或碱性条件均不利于氯霉素的电催化还原. 在 pH 为 10 时氯霉素的去除率又开始上升, 这是因为在  $\text{pH} > 9$  后氯霉素容易发生水解<sup>[26]</sup>, 导致其还原率出现假性增大. Zhuang 等<sup>[27]</sup>在用循环伏安法测定氯霉素时, 也发现其还原峰电流在 pH 为 7 时达到最大, 说明中性环境更有利于电子传导. 因此, 本研究确定底液的初始 pH 为 7.

在最优的实验条件下, 考察了碳纳米管修饰电极对氯霉素的电催化还原能力, 获得初始浓度为 1、2、5 和  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的氯霉素被还原 12 h 时的去除率

分别为 89.93%、82.25%、72.31% 和 67.36%, 随着氯霉素浓度的增加, 传质阻力相应增大, 使得氯霉素的去除率下降. 该修饰电极通过钝化处理, 还原  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  氯霉素 12 h 时的去除率能够达到 80% 以上, 说明该电极特别适合于处理低浓度氯霉素废水.

### 2.4 电催化还原氯霉素的动力学特征

反应液中氯霉素浓度随时间的变化如图 5 所示. 从中可以看出, 氯霉素浓度随时间的增加逐渐减小, 在 0~10 h 时表现为快速还原过程, 10~18 h 表现为慢速还原过程, 随后趋于稳定; 获得还原氯霉素 24 h 时的去除率为 97.21%, 远远高于在裸 GCE 上的去除率 (53.69%), 表明采用碳纳米管修饰电极能够显著提高氯霉素的去除率. 比较发现, 本研究获得氯霉素的去除率远大于其在非生物阴极上还原 24 h 时的去除率 (57.9%)<sup>[18]</sup>; 通过接种微生物的生物阴极还原氯霉素, 24 h 时氯霉素的去除率可以提高到 96.0%<sup>[19]</sup>, 还是低于本研究的去除效果.

采用零级、一级和二级反应动力学模型拟合实验数据, 获得如表 1 所示的结果.

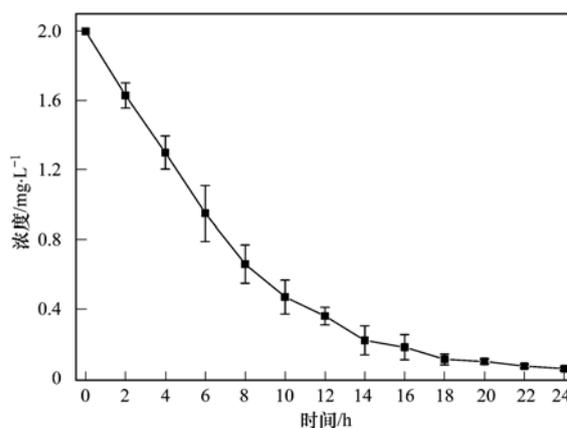


图 5 电催化还原氯霉素的动力学曲线

Fig. 5 Kinetic curve of the electrocatalytic reduction of chloramphenicol

表 1 电催化还原氯霉素的动力学特征<sup>1)</sup>

Table 1 Kinetic characteristics of the electrocatalytic reduction of chloramphenicol

反应级数	动力学方程	$k$	$R^2$
零级	$c_t = -0.0769t + 1.5464$	$0.0769 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$	0.8456
一级	$\ln(c_0/c_t) = 0.1574t - 0.1119$	$0.1574 \text{ h}^{-1}$	0.9952
二级	$1/c_t = 0.6669t - 2.6011$	$0.6669 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$	0.8421

1)  $t$  为时间 (h);  $c_t$  为  $t$  时刻氯霉素的浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $c_0$  为氯霉素的初始浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $R^2$  为决定系数

从表 1 可以看出, 采用一级反应动力学模型可以很好地描述氯霉素的电催化还原过程, 获得去除速率常数为  $0.1574 \text{ h}^{-1}$ , 半衰期为 4.40 h. Liang 等<sup>[19]</sup>用

非生物阴极、Sun 等<sup>[28]</sup>用生物阴极还原氯霉素也遵循一级反应动力学方程, 分别获得的非生物阴极还原的速率常数 ( $0.052 \text{ h}^{-1}$ ) 和生物阴极还原的速率常数

( $0.084 \text{ h}^{-1}$ )均明显低于本研究,说明采用碳纳米管修饰电极能够明显加快氯霉素的还原。

## 2.5 电催化还原氯霉素的机制分析

取电催化还原氯霉素 0 和 24 h 的反应液,采用液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)鉴定反应产物,获得如图 6 所示的结果。

从图 6 可以看出,还原氯霉素(CAP)0 h 时,在质谱中发现峰强度最高的氯霉素特征峰(质荷比为 321.1)与生物阴极还原氯霉素的报道<sup>[4, 19, 29]</sup>吻合;还原氯霉素 24 h 时,出现了峰强度较低的质谱峰(质荷比为 294.6)和峰强度最高的特征峰(质荷比为 261.2),分别被鉴定为羰基还原的 AMCl<sub>2</sub>、脱去 1 个氯原子的羰基还原的 AMCl。在用生物阴极还原氯霉素的产物中也得到类似结果,鉴定出羰基还原的 AMCl<sub>2</sub>(48 h)和脱去 2 个氯原子的羰基还原的 AM(144 h)<sup>[29]</sup>,本研究采用碳纳米管修饰电极和更负的偏压(-1.1 V)加快了氯霉素的还原进程,随着时间的推移,羰基还原的 AMCl 可能会进一步脱

去另 1 个氯原子。在非生物阴极还原氯霉素的产物中,除发现羰基还原的 AMCl<sub>2</sub> 外,还鉴定出具有强抗菌活性的中间产物亚硝基和羟氨基化合物(-NO<sub>2</sub> 分别被还原为 -NO 和 -NHOH)<sup>[30]</sup>,当偏压为 -0.4 V 时羰基还原的 AMCl<sub>2</sub> 难以进一步脱氯转化为羰基还原的 AMCl,而在 -0.7 V 时容易进一步脱氯转化为羰基还原的 AMCl<sup>[19]</sup>,很好地解释了本研究在 -1.1 V 电催化还原氯霉素鉴定出羰基还原的 AMCl[图 6(b)]的事实,未发现亚硝基和羟氨基化合物的原因可能是还原 24 h 时这些中间产物已经被完全转化。

基于以上分析,获得电催化还原氯霉素的可能途径(见图 7)。从中可以看出,在碳纳米管修饰电极电催化还原过程中,氯霉素获得 2、4、6、8 和 10 个电子,被分别转化为亚硝基化合物、羟氨基化合物、AMCl<sub>2</sub>、羰基还原的 AMCl<sub>2</sub> 和羰基还原的 AMCl,由于生成羰基还原的 AMCl<sub>2</sub> 和羰基还原的 AMCl,不仅还原了氯霉素中决定抗菌性的硝基基

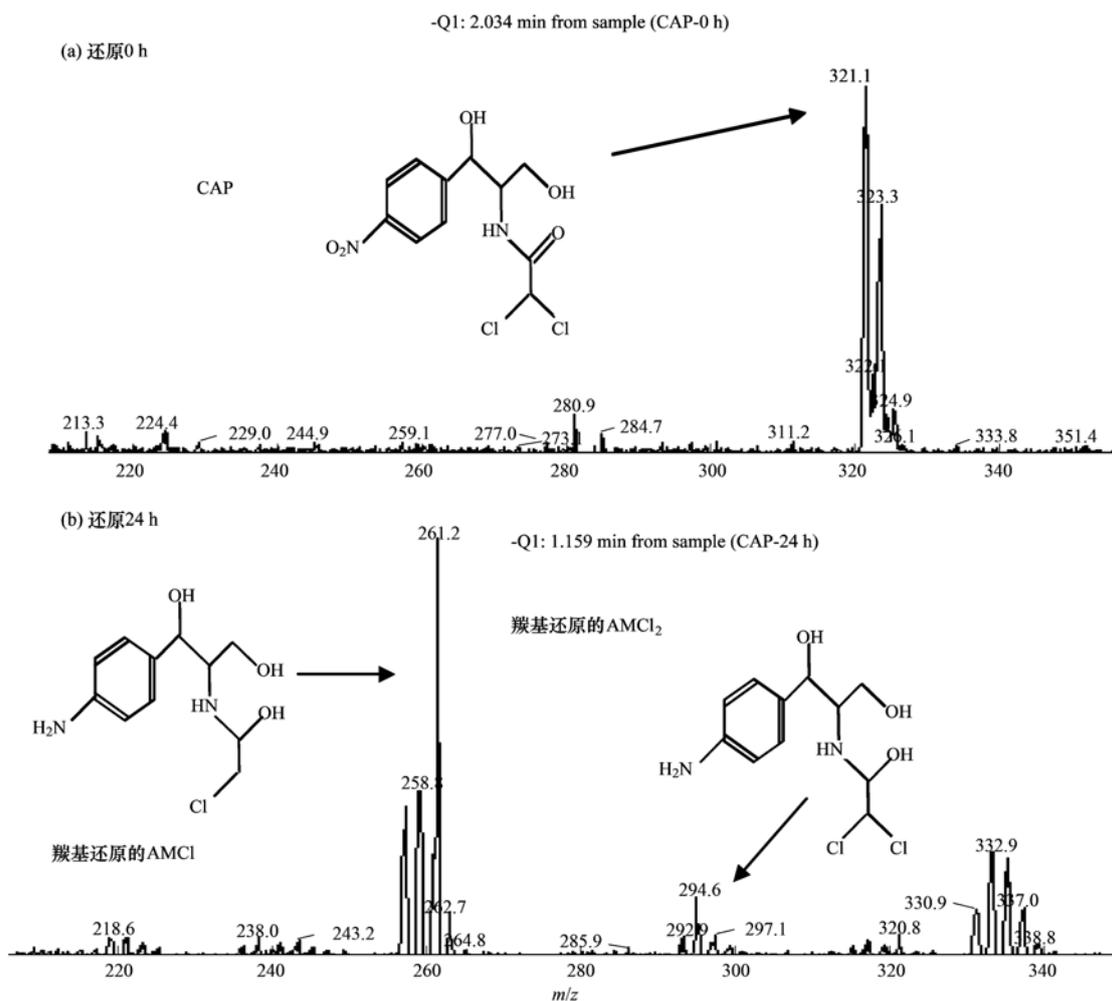


图 6 氯霉素还原产物鉴定

Fig. 6 Identification of the reduction products of chloramphenicol

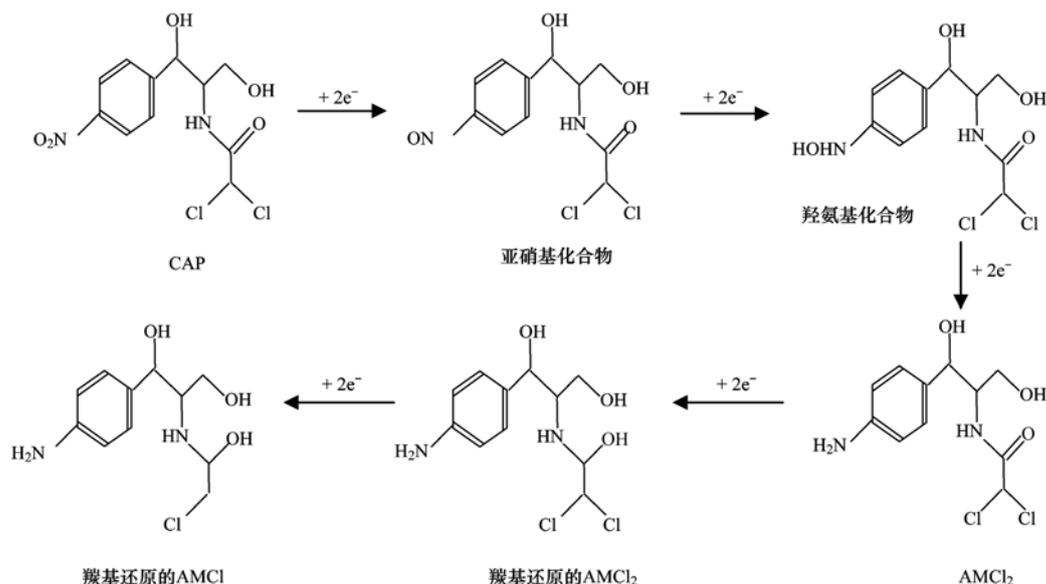


图 7 电催化还原氯霉素的可能途径

Fig. 7 Possible pathway of the electrocatalytic reduction of chloramphenicol

团<sup>[31]</sup>,还可以进一步还原羰基和脱氯,显著降低氯霉素的毒性.

### 3 结论

(1) 获得了碳纳米管修饰电极的最佳制备条件,即采用 DHP 辅助分散碳纳米管, MWCNTs 和 DHP 的配比为 1:1,分散液修饰量为 15  $\mu\text{L}$ ; 获得了电催化还原氯霉素的最佳条件,即偏压为  $-1.1\text{ V}$ , 底液为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液,初始 pH 为 7.

(2) 电催化还原氯霉素的动力学过程符合一级反应动力学模型,去除速率常数为  $0.1574\text{ h}^{-1}$ ; 氯霉素被还原 24 h 的去除率达到 97.21%,特别适合于低浓度氯霉素废水的处理.

(3) 采用碳纳米管修饰电极电催化还原氯霉素,不仅还原了氯霉素中决定抗菌性的硝基基团,还可以进一步还原羰基和脱氯,显著降低氯霉素的毒性.

#### 参考文献:

[1] Gantverg A, Shishani I, Hoffman M. Determination of chloramphenicol in animal tissues and urine: liquid chromatography-tandem mass spectrometry versus gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **483**(1-2): 125-135.

[2] Chen H X, Chen H, Ying J, *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography as an efficient and sensitive technique for simultaneous determination of chloramphenicol and thiamphenicol in honey[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, **632**(1): 80-85.

[3] Rønning H T, Einarsen K, Asp T N. Determination of chloramphenicol residues in meat, seafood, egg, honey, milk, plasma and urine with liquid chromatography-tandem mass spectrometry, and the validation of the method based on 2002/657/EC[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1118**(2): 226-233.

[4] Kong D Y, Liang B, Lee D J, *et al.* Effect of temperature switchover on the degradation of antibiotic chloramphenicol by biocathode bioelectrochemical system [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, **26**(8): 1689-1697.

[5] 胡莹莹,叶赛,李爱,等. 高效液相色谱法分析海水中的氯霉素[J]. *环境化学*, 2005, **24**(4): 481-482.

[6] 刘虹,张国平,刘丛强,等. 贵阳城市污水及南明河中氯霉素和四环素类抗生素的特征[J]. *环境科学*, 2009, **30**(3): 687-692.

[7] Leung H W, Jin L, Wei S, *et al.* Pharmaceuticals in tap water: human health risk assessment and proposed monitoring framework in China [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2013, **121**(7): 839-846.

[8] Li J, Shao B, Shen J Z, *et al.* Occurrence of chloramphenicol-resistance genes as environmental pollutants from swine feedlots [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(6): 2892-2897.

[9] Leung H W, Minh T B, Murphy M B, *et al.* Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong, South China [J]. *Environment International*, 2012, **42**: 1-9.

[10] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, *et al.* Occurrence of antibiotics in the aquatic environment [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, **225**(1-2): 109-118.

[11] 国彬,姚丽贤,冯志诚,等. 广州市污水厂氯霉素类抗生素污染特征研究[J]. *杭州化工*, 2011, **41**(2): 15-17.

- [12] Fan Y, Wang B, Yuan S H, *et al.* Adsorptive removal of chloramphenicol from wastewater by NaOH modified bamboo charcoal[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(19): 7661-7664.
- [13] 徐武军, 张国臣, 郑明霞, 等. 臭氧氧化技术处理含抗生素废水[J]. *化学进展*, 2010, **22**(5): 1002-1009.
- [14] Lin L, Yuan S H, Chen J, *et al.* Treatment of chloramphenicol-contaminated soil by microwave radiation [J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(1): 66-71.
- [15] Chatzidakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, *et al.* Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol[J]. *Water Research*, 2008, **42**(1-2): 386-394.
- [16] Badawy M I, Wahaab R A, El-Kalliny A S. Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1-3): 567-574.
- [17] Panizza M, Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants [J]. *Chemical Reviews*, 2009, **109**(12): 6541-6569.
- [18] 孙飞, 王爱杰, 严群, 等. 生物电化学系统还原降解氯霉素[J]. *生物工程学报*, 2013, **29**(2): 161-168.
- [19] Liang B, Cheng H Y, Kong D Y, *et al.* Accelerated reduction of chlorinated nitroaromatic antibiotic chloramphenicol by biocathode [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(10): 5353-5361.
- [20] 吴康兵. 碳纳米管化学修饰电极的制备、表征及分析应用研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2004.
- [21] Lü S F, Dang X P, Wu K B, *et al.* Electrocatalytic reduction of chloramphenicol at multiwall carbon nanotube-modified electrodes [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2003, **3**(5): 401-405.
- [22] 袁婕, 刘宝春, 杨志伟. 表面活性剂分散碳纳米管的进展[J]. *化工时刊*, 2007, **21**(10): 55-58.
- [23] 曾芳, 黄玉芬, 刘忠珍, 等. 高效液相色谱法测定土壤和畜禽粪中的氯霉素、甲砒霉素和氟甲砒霉素[J]. *广东农业科学*, 2010, (10): 38-40.
- [24] Cui D, Kong F Y, Liang B, *et al.* Decolorization of azo dyes in dual-chamber biocatalyzed electrolysis systems seeding with enriched inoculum [J]. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 2011, (S): 3.
- [25] 张金磊, 谭学才, 谭生伟, 等. 氯霉素在纳米钴修饰玻碳电极上的电化学行为及测定研究[J]. *分析试验室*, 2011, **30**(1): 51-54.
- [26] Xiao F, Zhao F Q, Li J W, *et al.* Sensitive voltammetric determination of chloramphenicol by using single-wall carbon nanotube-gold nanoparticle-ionic liquid composite film modified glassy carbon electrodes [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, **596**(1): 79-85.
- [27] Zhuang Y F, Cai L, Cao G P. Determination of chloramphenicol by voltammetric method [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, **161**(3): H129-H132.
- [28] Sun F, Liu H, Liang B, *et al.* Reductive degradation of chloramphenicol using bioelectrochemical system (BES): a comparative study of abiotic cathode and biocathode [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **143**: 699-702.
- [29] 孔德勇, 梁斌, 云慧, 等. 生物阳极及其反转为生物阴极降解氯霉素[J]. *环境科学*, 2015, **36**(4): 1352-1358.
- [30] Qu Y, Spain J C. Catabolic pathway for 2-nitroimidazole involves a novel nitrohydrolase that also confers drug resistance [J]. *Environmental Microbiology*, 2011, **13**(4): 1010-1017.
- [31] Zhao X, Tian F W, Wang G, *et al.* Isolation, identification and characterization of human intestinal bacteria with the ability to utilize chloramphenicol as the sole source of carbon and energy [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2012, **82**(3): 703-712.

## CONTENTS

Concentration Characteristics of PM <sub>2.5</sub> in Beijing During Two Red Alert Periods .....	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, CHEN Tian, <i>et al.</i> (2409)
Response of Human Respiratory Height PM <sub>2.5</sub> Variation Characteristics to Meteorological Factors During Winter Haze Days in Beijing .....	ZHANG Nan, XIONG Hei-gang, GE Xiu-xiu, <i>et al.</i> (2419)
Pollution Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City .....	LI Ying-hong, RAO Zhi-guo, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (2428)
Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in PM <sub>2.5</sub> from the Northern Suburb of Nanjing in Winter .....	ZHANG Ya-fei, MA Yan, QI Lu, <i>et al.</i> (2436)
Impact of Marine-atmospheric Process on Aerosol Number Size Distribution in the South China Sea .....	KONG Ya-wen, SHENG Li-fang, LIU Qian, <i>et al.</i> (2443)
Assessment of Heavy Metals Pollution and Its Health Risk of Atmospheric Dust Fall from East Part of Junggar Basin in Xinjiang .....	YANG Chun, Tashpolat Tiyp, HOU Yan-jun, <i>et al.</i> (2453)
Variations of Stable Isotope in Precipitation and Its Atmospheric Circulation Effect in Chongqing .....	WEN Yan-ru, WANG Jian-li (2462)
Temporal Dynamics of Stable Isotopic Composition in Lake Taihu and Controlling Factors .....	XU Jing-zheng, XIAO Wei, XIAO Qi-tao, <i>et al.</i> (2470)
Geochemical Characteristics of Lateral Hyporheic Zone Between the River Water and Groundwater, a Case Study of Maanxi in Chongqing .....	ZHANG Yu, YANG Ping-heng, WANG Jian-li, <i>et al.</i> (2478)
Variations of CO <sub>2</sub> Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China .....	LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (2487)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; UV-Vis Spectrum .....	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2496)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; Fluorescence Spectra .....	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2506)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China .....	JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, <i>et al.</i> (2515)
Concentrations of Ketamine and Norketamine in the Water Environment in Beijing .....	ZHANG Hua-fang, YANG Jun, DU Peng, <i>et al.</i> (2522)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period .....	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, FU Qing, <i>et al.</i> (2530)
Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River .....	HE Ming-jing, LI Qi, ZHAO Jia-yuan, <i>et al.</i> (2539)
Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River .....	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (2547)
Pollution Characteristics of Snowmelt Runoff on Different Underlying Surface in Main Urban Area of Harbin .....	SUN Xi-han, LIU Shuo, WAN Lu-he, <i>et al.</i> (2556)
Impact of Precipitation on Fenghe River Water and Aquatic Microorganisms .....	LU Si-dan, SUN Yu-jiao, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (2563)
Response of <i>Microcystis aeruginosa</i> Growth to Arsenate Under Different Phosphorus Regimes .....	WANG Zhen-hong, ZHANG Han-peng, LUO Zhuan-xi (2570)
Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands .....	JING Rui-ying, YANG Yang, DAI Yu-ni, <i>et al.</i> (2577)
Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine .....	CAI Guang-qiang, FU Xue-min, LIU Li-jun, <i>et al.</i> (2586)
Activated Carbon Supported Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation .....	WANG Zhong-ming, CHEN Jia-bin, ZHANG Li-ming, <i>et al.</i> (2591)
Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes .....	ZHANG Li-ming, CHEN Jia-bin, LI Wen-wei, <i>et al.</i> (2601)
Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrocatalytic Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode .....	DENG Fei, TANG Bo-bin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2610)
Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dye-stuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process .....	SHU Xiao-ming, XU Can-can, WEN Xiao-gang, <i>et al.</i> (2618)
Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation .....	CHEN Si, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (2625)
Performance Evaluation of a Pilot-scale Microbubble-aerated Biofilm Reactor .....	LIU Chun, ZHANG Jing, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2632)
Nitrogen Removal Performance of Novel HABR Reactor over CANON Process .....	BAO Lin-lin, CHEN Wan-qiu (2639)
Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water .....	LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (2646)
Characteristics of Microbial Community in Each Compartment of ABR ANAMMOX Reactor Based on High-throughput Sequencing .....	CHEN Chong-jun, ZHANG Hai-qin, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (2652)
Nitrogen Removal and the Characteristics of Denitrification Bacteria Using NUA-DAS Ecofilter .....	WANG Long-mian, QIU Hao-yu, CHE Yu-xiao, <i>et al.</i> (2659)
Coupling of Hydrocarbon Accumulation and Cobalt Removal During Treatment of Cobalt Enriched Industrial Wastewater with <i>Botryococcus braunii</i> Biofilm Attached Cultivation .....	CHENG Peng-fei, WANG Yan, YANG Qi-yong, <i>et al.</i> (2666)
Isolation of <i>Raoultella</i> sp. sari01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics .....	YAN Wei-zhi, HAO Jian, SUN Jun-song, <i>et al.</i> (2673)
Screening and Nitrogen Removing Characteristics of Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria SLWX <sub>2</sub> from Sea Water .....	CHENG Yu, LI Qiu-fen, FEI Yu-tao, <i>et al.</i> (2681)
Biodiversity of Thiocyanate-degrading Bacteria in Activated Sludge from Coking Wastewater .....	XU Wei-chao, MENG Xiao-jun, YIN Li, <i>et al.</i> (2689)
Responses of Plankton Microeukaryotic Community to Increasing Temperatures Created by Power Plant Thermal Discharges .....	DAI Wen-fang, YANG Shi-ye, QUE Zhi-jia, <i>et al.</i> (2696)
Characteristics of Soil Microbial Community Structure in the Rhizospheric Soil of <i>Ammopiptanthus mongolicus</i> by Phospholipid Fatty Acid (PLFA) .....	ZUO Yi-ling, HE Xue-li, WANG Shao-jie, <i>et al.</i> (2705)
Response of Soil Respiration to Extreme Precipitation in Semi-arid Regions .....	ZHAO Man, WANG Rui, LI Ru-jian, <i>et al.</i> (2714)
Features and Influencing Factors of N <sub>2</sub> O Emissions from Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir .....	LI Rui, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2721)
Denitrification Loss and N <sub>2</sub> O Emission from Different Carbon Inputs in Orchard Drains Sediments .....	GAO Xue-mei, SHE Dong-li, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (2731)
Emissions Characteristics of Greenhouse Gas from Sewage Sludge Composting Process in Winter .....	YI Jian-ting, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (2738)
Distribution and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils from Shergyla Mountain, Southeast Tibetan Plateau .....	LUO Dong-xia, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2745)
Applications of Geostatistical Analyses and Stochastic Models to Identify Sources of Soil Heavy Metals in Wuqing District, Tianjin, China .....	SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, <i>et al.</i> (2756)
Effects of Soil Moisture and Temperature Variations on Organic Carbon Mineralization of Purple Soil in the Hydro-fluctuation Belt of the Three Gorges Reservoir .....	DING Chang-huan, WANG Lian-ge, TANG Jiang, <i>et al.</i> (2763)
Reduction Effect of Reduced Phosphorus Fertilizer and Combining Organic Fertilizers on Phosphorus Loss of Purple Soil Sloping Field .....	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2770)
Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil .....	DU Guang-hui, RAO Wei, LI Xin, <i>et al.</i> (2779)
Comparison of the Persistence of a Combined Amendment Stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in Polluted Paddy Soil .....	WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (2791)
Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism .....	SHANG Ru, ZHU Neng-wu, KANG Nai-xin, <i>et al.</i> (2799)
Preparation of $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH <sub>3</sub> .....	XU Bin, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (2807)

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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  
赵进才 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7月15日 第37卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 7 Jul. 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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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