

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第6期

Vol.38 No.6

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

PM_{2.5}浓度空间分异模拟模型对比:以京津冀地区为例 吴健生,王茜,李嘉诚,涂媛杰(2191)

北京地区近35年大气污染扩散条件变化 郭淳薇,孙兆彬,李梓铭,张小玲,杨慧玲(2202)

北京市典型区域夏季降水及其对大气污染物的影响 韩力慧,张海亮,向欣,张鹏,程水源,魏巍(2211)

北京山谷风环流特征分析及其对PM_{2.5}浓度的影响 董群,赵普生,王迎春,苗世光,高健(2218)

北京市建筑施工扬尘排放特征 薛亦峰,周震,黄玉虎,王堃,聂滕,聂磊,秦建平(2231)

生物质成型燃料锅炉挥发性有机物排放特征 吴昌达,张春林,白莉,沈丽冉,王伯光,刘军,杨立辉(2238)

广州番禺大气成分站复合污染过程VOCs对O₃与SOA的生成潜势 邹宇,邓雪娇,李菲,殷长秦(2246)

南京北郊大气臭氧周末效应特征分析 王俊秀,安俊琳,邵平,邹嘉南,林旭,张玉欣(2256)

亚热带稻区大气氨/铵态氮污染特征及干湿沉降 王杰飞,朱潇,沈健林,曾冠军,王娟,吴金水,李勇(2264)

宣威肺癌高发区燃煤排放颗粒物中铁的价态及其氧化性 王强翔,谭正莹,赵慧,李继华,田林玮,王青耀,米持真一,吕森林(2273)

垃圾焚烧厂二噁英污染及厂区工人呼吸暴露评估 杜国勇,汪倩,张姝琳,张素坤,邓春萍,张洪铭,朱盟翔,蒋昕,朱成旺,任燕玲(2280)

重庆市新型干法水泥厂汞排放特征 张成,张雅惠,王永敏,王定勇,罗程钟,徐凤,何秀清(2287)

轻型汽油车简易瞬态工况法与定容全流稀释采样法(CVS)的排放相关性 王鸿宇,黄成,胡馨遥,李莉,陈勇航,徐健(2294)

不同排放标准公交车燃用生物柴油颗粒物排放特性 楼狄明,赵成志,徐宁,谭丕强,胡志远(2301)

西江水氧同位素组成的空间变化及环境意义 许琦,李建鸿,孙平安,何师意,于爽(2308)

基于SWAT与DNDC模型对比研究亚热带流域氮淋溶与输出过程 韩宁,陈维梁,高扬,郝卓,于贵瑞(2317)

三峡库区澎溪河与磨刀溪电导率等水质特征与水华的关系比较 姜伟,周川,纪道斌,刘德富,任豫霜,Douglas Haffner,谢德体,张磊(2326)

滇池草海间隙水与上覆水氮磷时空变化特征 王一茹,王圣瑞,焦立新,张云,高秋生,杨枫(2336)

香溪河沉积物、间隙水的磷分布特征及释放通量估算 罗玉红,聂小倩,李晓玲,戴泽龙,胥焱,黄应平(2345)

大冶湖表层水和沉积物中重金属污染特征与风险评价 张家泉,田倩,许大毛,占长林,刘婷,姚瑞珍,刘先利,肖文胜(2355)

海水淡化低温多效蒸馏工艺(LT-MED)沿程溴代消毒副产物的生成 齐菲,孙迎雪,杨哲,胡春芳,常学明,胡洪营(2364)

两种水体铜配合容量测试方法的适用性比较及应用 王晨焱,姜括,谢文龙,汪磊(2373)

高地下水地区透水铺装控制径流污染的现场实验 金建荣,李田,时珍宝(2379)

稳定型纳米零价铁去除地下水中2,4-二氯苯酚 张永祥,常杉,李飞,徐毅,高维春(2385)

超声、紫外增强H₂O₂/KI降解磺胺甲基嘧啶 魏红,孙博成,杨小雨,李克斌(2393)

不同铅负载量改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比 姜博汇,林建伟,詹艳慧,邢云青,黄宏,储鸣,王星星(2400)

铁炭内电解垂直流人工湿地对污水厂尾水深度脱氮效果 郑晓英,朱星,周翔,徐亚东,王菊,韦诚,高雅洁,周徽(2412)

组合生物滤池对养殖废水的净化效率及影响因素分析 张世羊,张胜花,张翔凌,王广军(2419)

温度对聚磷菌活性及基质竞争的影响 张玲,彭党聪,常蝶(2429)

海洋厌氧氨氧化菌的富集培养及其脱氮特性 冯莉,于德爽,李津,单晓静,杨振琳(2435)

不同生物过滤系统铵态氮转化速率及生物膜特性分析 周洪玉,韩梅琳,仇天雷,高敏,孙兴滨,王旭明(2444)

磷酸盐对厌氧氨氧化活性污泥脱氮效能的影响 周正,刘凯,王凡,林兴,李祥,黄勇,顾澄伟(2453)

碳源胁迫下脱氮除磷颗粒污泥性能变化及其机制 秦诗友,陈威,马兆瑞,刘小英,陈晓国,余文韬,夏媛媛,黄健(2461)

外源Ca²⁺对SBR启动期活性污泥胞外多聚物的动态影响 任丽飞,杨新萍,张雯雯(2470)

膨胀污泥中丝状菌的分离鉴定与特性分析 张崇森,牛全睿,徐雨梅,王院梅,王岱,武少华(2477)

反硝化悬浮填料适用性及其微生物群落结构解析 谭阳,李激,徐巧,付磊,尤世界,王硕(2486)

硫代硫酸钠对排硫硫杆菌固碳能力的影响及其作用机制 李欢,王磊,王亚楠(2496)

关帝山森林土壤真菌群落结构与遗传多样性特征 乔沙沙,周永娜,柴宝峰,贾彤,李磊(2502)

基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析 陈秀端,卢新卫(2513)

基于蒙特卡罗模拟的土壤环境健康风险评价:以PAHs为例 佟瑞鹏,杨校毅(2522)

Eh、pH和铁对水稻土砷释放的影响机制 钟松雄,尹光彩,陈志良,林亲铁,黄润林,刘德玲,彭焕龙,黄玲,王欣,蒋晓璐(2530)

典型土壤不同提取态Cd与水稻吸收累积的关系 陈齐,邓潇,陈珊,侯红波,彭佩钦,廖柏寒(2538)

复合改良剂对Cd污染稻田早晚稻产地修复效果 陈立伟,杨文骏,辜娇峰,周航,高子翔,廖柏寒(2546)

两种钝化剂对土壤Pb、Cd、As复合污染的菜地修复效果 田桃,雷鸣,周航,杨文骏,廖柏寒,胡立琼,曾敏(2553)

大豆和小麦根系对非的吸持作用及其生物有效性 王红菊,李倩倩,沈羽,顾若尘,盛好,占新华(2561)

源自腐殖土的溶解性有机质组分对棕壤和黑土吸附苯并三唑的影响 杨宁伟,毕二平(2568)

地形、树种和土壤属性对喀斯特山区土壤胞外酶活性的影响 罗攀,陈浩,肖孔操,杨利琼,文丽,李德军(2577)

长期定位有机物料还田对关中平原冬小麦-玉米轮作土壤N₂O排放的影响 郝耀旭,刘继璇,袁梦轩,周应田,杨学云,顾江新(2586)

基于大气被动式采样的人体头发中类二噁英多氯联苯暴露的途径 袁浩东,白瑶,李秋旭,王英,金军(2594)

广西刁江野生鱼类重金属积累特征及其健康风险评价 王俊能,马鹏程,张丽娟,陈棉彪,黄楚珊,柳晓琳,胡国成,许振成(2600)

活性炭在中高温条件下对玉米秸秆厌氧发酵的影响 甘荣,葛明民,刘勇迪,贾红华,闫志英,雍晓雨,吴夏莞,周俊(2607)

工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展 王红丽,杨肇勋,景盛翱(2617)

《环境科学》征稿简则(2452) 《环境科学》征订启事(2560) 信息(2201, 2230, 2384)

超声、紫外增强 H_2O_2/KI 降解磺胺甲基嘧啶

魏红¹, 孙博成¹, 杨小雨¹, 李克斌²

(1. 西安理工大学西北旱区生态水利工程国家重点实验室培育基地, 西安 710048; 2. 西北大学化学与材料科学学院, 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710069)

摘要: 实验以 H_2O_2 和 KI 作为分子碘 (I_2) 的来源, 研究比较了超声、紫外分别增强 H_2O_2/KI 降解磺胺甲基嘧啶 (sulfamerazine, SMR) 的效果、主要影响因素、分子碘的生成、主要活性物种和产物。结果表明, 超声、紫外均能有效增强 H_2O_2/KI 对磺胺甲基嘧啶的降解, 超声的增强效果明显; pH 值对磺胺甲基嘧啶的去除率影响较大, pH 为 2.6~5.6, 去除率随 pH 升高而降低; 自由基抑制结果表明, 碘自由基 ($I\cdot$ 和 $I_2\cdot^-$) 是超声、紫外增强 H_2O_2/KI 降解磺胺甲基嘧啶的主要活性物质。HPLC/MS/MS 分析检测到一碘代苯。

关键词: 磺胺甲基嘧啶; H_2O_2/KI ; 碘自由基; 超声; 紫外

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)06-2393-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.201611146

Enhancement of Sulfamerazine Degradation Under H_2O_2/KI System by Ultrasound and UVA Irradiation

WEI Hong¹, SUN Bo-cheng¹, YANG Xiao-yu¹, LI Ke-bin²

(1. State Key Laboratory Base of Eco-Hydraulic Engineering in Arid Area, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry and Material Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The degradation of Sulfamerazine (SMR) enhanced by molecular iodine under ultrasound/ H_2O_2/KI and UVA/ H_2O_2/KI was investigated. The main affecting parameters, iodine generation, active species and degradation products in the two systems were discussed as well. The experimental results showed that sulfamerazine degradation was effectively enhanced in both systems, and the enhancement of ultrasound was much better. The initial pH had an obvious effect on sulfamerazine removal in the range of 2.6-5.6, and the SMR removal efficiency decreased with initial pH value. Iodine radicals ($I_2\cdot^-$, $I\cdot$) were determined as the main species in ultrasound/ H_2O_2/KI and UVA/ H_2O_2/KI systems. HPLC/MS/MS analysis indicated that iodo-benzene was detected in both system.

Key words: sulfamerazine; H_2O_2/KI ; iodine radicals; ultrasonic; UVA

磺胺类药物是指具有对氨基苯磺酰胺结构的药物总称, 长期以来被广泛用于动物疾病的预防和治疗^[1,2]。近年来, 磺胺类药物在天然水体及二级出水中被频繁检出, 具有一定的生态毒性, 对环境生物安全产生潜在的生态危害^[3,4]。因此, 其环境行为及控制技术受到了国内外学者的广泛关注^[5,6]。

高级氧化技术是处理顽固性有机污染物的有效手段之一。目前基于羟基自由基氧化降解磺胺类药物的方法有 O_3 ^[7]、UV/ H_2O_2 、Fenton^[8]、UV-A/ TiO_2 、 Fe^{3+} ^[9] 和 γ 射线/ H_2O_2 ^[10] 等。近年, 基于分子碘吸收可见光降解及光催化剂的合成受到相关学者的关注^[11,12]。分子碘 I_2 [$E_0(I_2/I^-) = 0.54 V$] 在可见光 ($\lambda \geq 450 nm$) 或其他能量激发下断裂形成 $I\cdot$ [$E_0(I\cdot/I^-) = 1.33 V$], 作者前期研究分析了 UVA/ H_2O_2/KI 体系中磺胺嘧啶的降解行为^[13]。为了进一步分析超声、紫外两种增强体系对碘自由基生成、有机污染物的降解效果、反应物结构及产物变

化的影响, 本文以磺胺甲基嘧啶为研究对象, 比较分析了超声、紫外增强 H_2O_2/KI 对磺胺甲基嘧啶的降解效果、反应过程中分子碘及自由基的生成、主要活性物质和磺胺甲基嘧啶的中间产物, 以期为基于碘自由基氧化的方法在抗生素污染物去除方面提供一定的理论参考。

1 材料与与方法

1.1 实验材料

碘化钾 (分析纯, 天津市福晨化学试剂厂); 30% H_2O_2 (优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氢氧化钠、硫酸 (分析纯, 天津市天力化学试剂有限

收稿日期: 2016-11-18; 修订日期: 2017-01-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51409211); 陕西省教育厅重点实验室项目 (13JS067); 陕西省水利科技项目 (2013slkj-07); 环境工程国家重点学科培育学科项目 (106-5X1204)

作者简介: 魏红 (1977~), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为有机污染治理技术及水资源保护, E-mail: weihong0921@163.com

公司);磺胺甲基嘧啶(天津市福晨化学试剂厂,纯度大于99.5%);甲醇(分析纯,广东光华科技股份有限公司);甲硫咪唑(上海研臣实业有限公司,纯度大于98%);乙腈(色谱纯);超纯水.磺胺甲基嘧啶(北京百灵威科技有限公司,纯度大于99%),分子式: $C_{11}H_{12}N_4O_2S$,结构如图1所示.

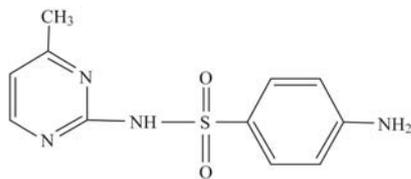


图1 磺胺甲基嘧啶的结构式

Fig. 1 Chemical structure of sulfamerazine

1.2 实验仪器

pHs-25 数显酸度计(上海虹益仪器仪表有限公司)配 E-201-C-9 型 pH 复合电极(上海罗素科技);JY92-II N 超声波细胞粉碎机(配备直径8mm的钛探头,宁波新芝仪器有限公司);18 W 紫外灯型号为 UVA-365 nm(北京中仪傅腾科技有限公司);Aglient1200 液相色谱仪,配备 G1311A 四元泵,柱温箱 30℃, G1314CXL 可变波长紫外检测器. UltiMate3000 液相色谱(美国 Dionex 分公司)-microTOF-Q II 10280 飞行质谱(德国 Bruker 公司).

1.3 实验方法

1.3.1 磺胺甲基嘧啶的超声、紫外降解实验

准确移取两组一定浓度的磺胺甲基嘧啶储备液分别于 200 mL 容量瓶中,定容、摇匀、静置后转入 250 mL 烧杯中,用 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 或 H_2SO_4 调节 pH 值,加入一定量 KI 后搅拌使其溶解,添加一定量的 H_2O_2 搅拌均匀. 其中一组采用 JY92-II N 超声波细胞粉碎机在标准大气压下进行超声辐照,探针浸泡深度约 1.0 cm. 每 10 min 取样,过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜后通过 HPLC 分析磺胺甲基嘧啶的浓度;另外一组,采用 18 W 紫外光(UVA-365 nm)在标准大气压下进行辐照,每 10 min 取样,过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜后采用 HPLC 分析磺胺甲基嘧啶的浓度,磺胺甲基嘧啶的降解率按照式(1)计算:

$$\text{降解率} = (c_0 - c_t) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, c_0 和 c_t 分别为开始和 t 时刻磺胺甲基嘧啶的浓度($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).

1.3.2 磺胺甲基嘧啶的 HPLC 分析

磺胺甲基嘧啶浓度通过 Aglient1200 液相色谱仪分析,采用外标法定量. 色谱分离条件为色谱柱: Eclipse Plus C_{18} ($4.6 \times 150 \text{ mm}$; $5 \mu\text{m}$);流动相为乙

腈:超纯水 = 25:75(体积比);进样量为 $10.0 \mu\text{L}$;流速为 $0.30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;检测波长 269 nm;柱温为 30℃. 在此条件下,磺胺甲基嘧啶的保留时间 $t_R = 6.585 \text{ min}$.

1.3.3 磺胺甲基嘧啶的 HPLC/MS/MS 分析

磺胺甲基嘧啶产物的分析通过 Bruker microTOF-Q II 10280 液质联用仪完成. HPLC 分析条件: Zorbax SB-Aq 色谱柱 ($150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$);以乙腈为流动相 A,超纯水为流动相 B,乙腈:超纯水 = 25:75(体积比);检测波长 269 nm;流速 $0.3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;柱温 30℃;进样量 $10 \mu\text{L}$;质谱条件: ESI⁺ 电喷雾离子化方式,干燥气 N_2 ,流量 $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,雾化气压力 50 psi (345 kPa),干燥气温度 350℃. 扫描方式:全扫描(scan),扫描范围(m/z): 50 ~ 20 000.

2 结果与讨论

2.1 两种增强体系中磺胺甲基嘧啶的降解效果比较

磺胺甲基嘧啶初始浓度为 $0.038 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 和 KI 添加浓度分别为 $120 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 3.2, 考察超声/ H_2O_2 /KI、紫外/ H_2O_2 /KI 对磺胺甲基嘧啶的降解,结果如图 2 所示. 其中超声功率 195 W,紫外光波长 365 nm.

图 2(a) 表明,单独 H_2O_2 对磺胺甲基嘧啶的氧化作用甚微,降解率仅为 1.6%,这主要是因为磺胺甲基嘧啶同时含有氧化性基团($-\text{SO}_2-$)和还原性基团($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-$),限制了 H_2O_2 的氧化^[10]. 单独超声的降解效果也不明显,这与体系中 $\text{HO}\cdot$ 的数量有关. 超声/ H_2O_2 一定程度上提高了对磺胺甲基嘧啶的去除效果,主要在于体系中 $\text{HO}\cdot$ 的产生量有所增加^[13,14]. 超声/KI 对磺胺甲基嘧啶的去除率甚至低于直接超声,这是由于 I^- 在超声作用下捕捉 $\text{HO}\cdot$ 而释放出碘,与磺胺甲基嘧啶降解形成竞争^[15]. 图 2(b) 表明,单独紫外照射下,60 min,磺胺甲基嘧啶的降解去除率仅为 5.7%. 磺胺甲基嘧啶结构较稳定,特征吸收波长为 291 nm,因此不能直接有效光解^[17-19]. 紫外/ H_2O_2 条件下的降解率为 10.2%,这是由于 H_2O_2 在 $\lambda < 260 \text{ nm}$ 才能产生 $\text{HO}\cdot$ ^[19,21]. 紫外/KI 对磺胺甲基嘧啶的去除几乎无影响. KI/ H_2O_2 体系中磺胺甲基嘧啶的去除率为 43.5%. 酸性条件下 H_2O_2 和 KI 为分子碘(I_2)的主要来源, H_2O_2 将 I^- 氧化生成 I_2 [式(2)],同时溶液中 I^- 与 I_2 结合成为 I_3^- [式(3)], I_3^- 的生成进一步

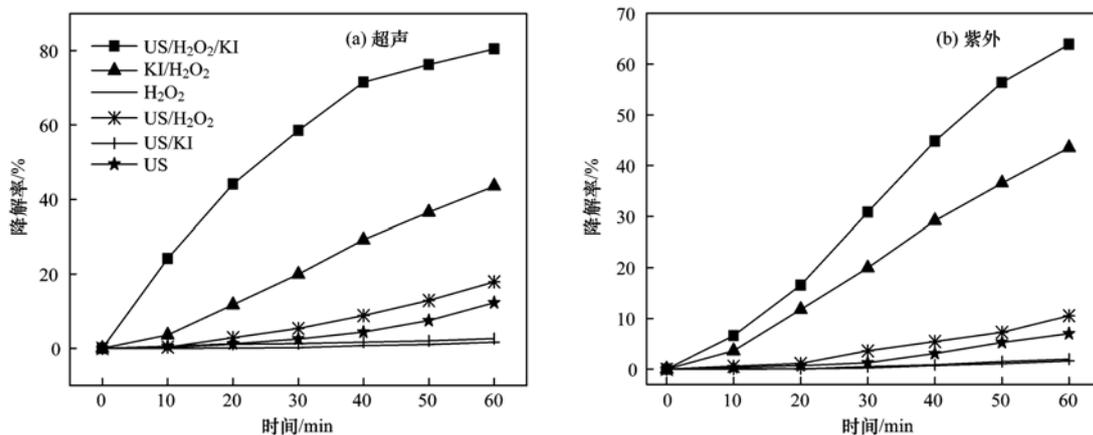


图2 两种增强体系中磺胺甲基嘧啶的降解效果

Fig. 2 Sulfamerazine degradation in the two different systems

提高 I₂ 在水中的溶解度^[22]. 在 I₂ 和 I₃⁻ 的共同作用下,磺胺甲基嘧啶得到有效降解. 但由于 I₂ [E⁰(I₂/I⁻) = 0.54 V] 和 I₃⁻ [E⁰(I₃⁻/I⁻) = 0.53 V] 的氧化能力较低,因此限制了 H₂O₂/KI 对磺胺嘧啶的降解效果. 超声和紫外有效增强了 H₂O₂/KI 对磺胺甲基

嘧啶的降解,60 min 的降解率分别为 85.2% 和 65.9%. 这主要在于分子碘和碘自由基的生成^[12,16] [式(4)~(6)]. 实验进一步通过紫外吸收光谱比较了超声/H₂O₂/KI 和 UVA/H₂O₂/KI 体系中 I₂ 和 I₃⁻ 的生成情况,结果如图 3 所示.

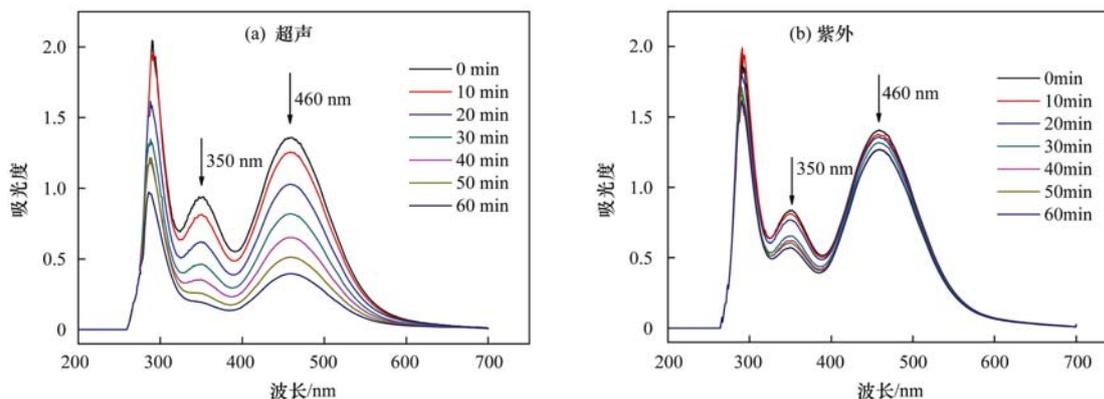
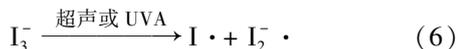
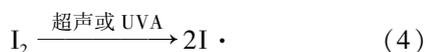
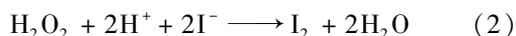


图3 两种增强体系降解磺胺甲基嘧啶过程中的紫外吸收光谱图

Fig. 3 UV-Vis spectra changes recorded in the two system at different reaction times



由图 3 可以看出,磺胺甲基嘧啶在 $\lambda = 291 \text{ nm}$ 左右有明显吸收,随着反应进行峰高不断降低,说明磺胺甲基嘧啶在超声、紫外增强 H₂O₂/KI 体系中均发生了有效降解,此外 350 nm 和 460 nm 处的紫外吸收逐渐降低. 根据报道^[12], I₂ 在 λ 为 350 nm 和 460 nm 的摩尔吸光系数分别为 $\varepsilon_{350 \text{ nm}} = 30 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $\varepsilon_{460 \text{ nm}} = 730 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \text{cm}^{-1}$,

I₃⁻ 的摩尔吸光系数分别为 $\varepsilon_{350 \text{ nm}} = 25800 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $\varepsilon_{460 \text{ nm}} = 980 (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot \text{cm}^{-1}$, 因此可采用 $A_{460 \text{ nm}}$ 和 $A_{350 \text{ nm}}$ 来分析实验过程中 I₂ 和 I₃⁻ 的生成和消耗情况. 超声/H₂O₂/KI、紫外/H₂O₂/KI 体系中反应液的 $A_{460 \text{ nm}}$ (I₂) 和 $A_{350 \text{ nm}}$ (I₃⁻) 的变化结果如图 4 所示.

图 4 表明,两种体系降解磺胺甲基嘧啶过程中的 I₂ ($A_{460 \text{ nm}}$) 和 I₃⁻ ($A_{350 \text{ nm}}$) 随反应进行有所降低,说明 I₃⁻ 和 I₂ 不断减少,两种体系中均有 I₂ 和 I₃⁻ 生成并参与了反应. $t = 0$, 两种体系中 I₂ 和 I₃⁻ 的生成量基本相同,随着反应的进行,超声、紫外辐照促进 I₂ 和 I₃⁻ 分解生成活性更高的 I[·] 和 I₂⁻· [式(4)和式(6)],碘自由基为降解磺胺甲基嘧啶的主要活性自

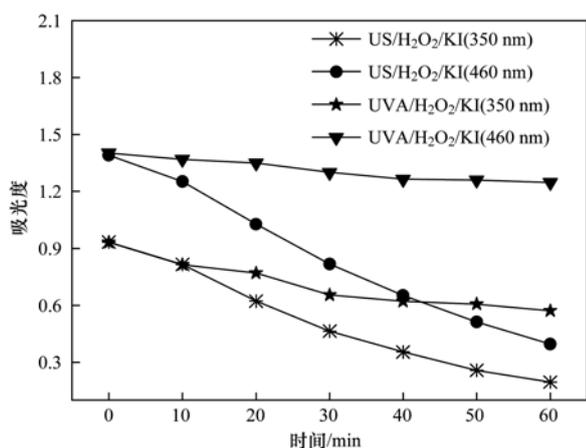
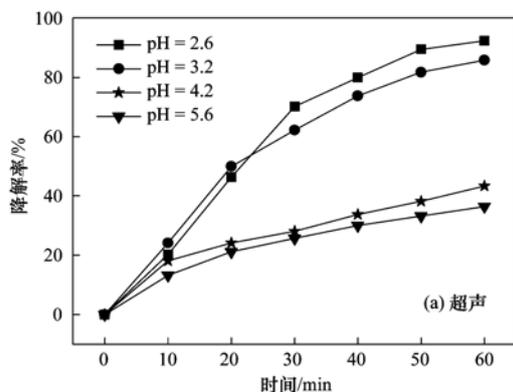


图4 两种增强体系中反应液 $A_{460\text{ nm}}$ 、 $A_{350\text{ nm}}$ 变化

Fig. 4 Absorbance changes at 460 nm and 350 nm in the two systems

由基^[12,23]. 超声增强 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KI}$ 体系中 I_2 和 I_3^- 的消耗更快,更有利于磺胺甲基嘧啶的降解. 一方面,紫外辐照下,溶液中 I_2 的释放和反应可看作非均相体系,即体系在普通搅拌作用下光不能被溶液均匀吸收^[24]. 超声过程中空化泡的形成、振荡、崩溃等能够提供有效的搅拌作用^[25],促进非均相反应的有效



进行. 此外超声反应体系中温度上升可能导致 I_2 的挥发.

2.2 溶液初始 pH 值对磺胺甲基嘧啶降解效果的影响

磺胺甲基嘧啶初始浓度为 $0.038\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 和 KI 的添加浓度分别为 $120\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4.8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,调节溶液 pH 值分别为 2.6、3.2、4.2、5.6,考察超声、紫外对 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KI}$ 降解磺胺甲基嘧啶的影响,结果如图5所示. 其中超声功率 195 W,紫外光波长 365 nm.

由图5可以看出,初始 pH 值对磺胺甲基嘧啶的降解影响非常明显. pH 在 2.6~5.6 范围,磺胺甲基嘧啶的降解率随初始 pH 值的升高而降低,溶液 pH 值依次为 2.6、3.2、4.2 和 5.2 时,60 min,超声作用下,降解率分别为 92.3%、85.2%、43.4%和 36.5%;紫外条件下,降解率分别为 85.4%、65.9%、48.9%和 38.9%. 酸性条件明显更利于磺胺甲基嘧啶的降解. 实验通过 $A_{460\text{ nm}}$ (即 I_2) 和 $A_{350\text{ nm}}$ (即 I_3^-) 分析比较了不同 pH 的影响,结果如图6所示.

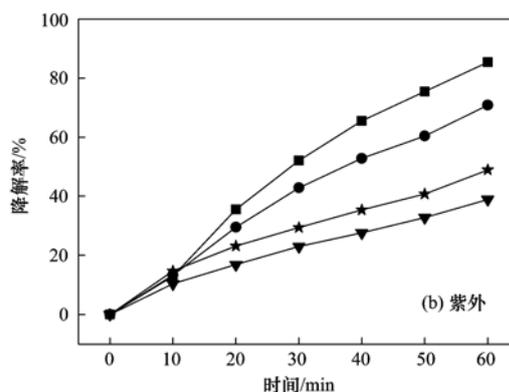


图5 溶液初始 pH 值对两种增强体系降解磺胺甲基嘧啶的影响

Fig. 5 Effect of initial pH values on sulfamerazine degradation in the two systems

图6表明溶液初始 pH 值影响 I_2 的产生量, I_2 的生成随 pH 值的升高而降低. 这是因为 H^+ 能有效提高 H_2O_2 的氧化性促进式(2)的进行^[12],声、光增强体系中生成更多的碘自由基. 随着 pH 值从 2.6 增加至 5.6, I_3^- 的量随之减少(pH=4.2 例外). 因此一定程度上限制了 $\text{I}\cdot$ 和 $\text{I}_2\cdot^-$ 的产生[式(6)],磺胺甲基嘧啶的去除率随 pH 值增加而降低.

比较超声、紫外增强体系中不同 pH 值溶液中碘的形态,紫外/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KI}$ 体系中 I_2 和 I_3^- 的量较为稳定,类似结果也有报道^[12]. 在弱酸性环境中, H_2O_2 氧化性降低,自身分解为 H_2O 和 O_2 ^[26], I_3^- 以其光解为主[式(6)]. 超声/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KI}$ 体系中 I_2 的

生成量在 pH=2.6~3.2 范围变化明显. 由于更多 I^- 参与氧化反应[式(2)],降低了 I^- 与 I_2 及 $\text{I}\cdot$ 的反应几率[式(3)和式(5)], I_3^- 的产生量减少,一定程度上抑制了 $\text{I}_2\cdot^-$ 的产生[式(6)]. 随着超声反应的进行, I_2 的消耗量明显增加,更多 I_2 反应生成 $\text{I}\cdot$ [式(4)],与 $\text{I}_2\cdot^-$ [$E_0(\text{I}_2\cdot^-/\text{I}^-) = 1.03\text{ V}$]相比, $\text{I}\cdot$ [$E^0(\text{I}\cdot/\text{I}^-) = 1.33\text{ V}$]具有较高的氧化活性,磺胺甲基嘧啶有效降解. 从磺胺甲基嘧啶本身的结构分析,其 $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.5 \pm 0.7$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 7 \pm 1$,在实验研究 pH 2.6~5.6 范围,磺胺甲基嘧啶均以中性分子形式存在,因此 pH 值对反应的影响主要在于碘分子及其自由基的生成.

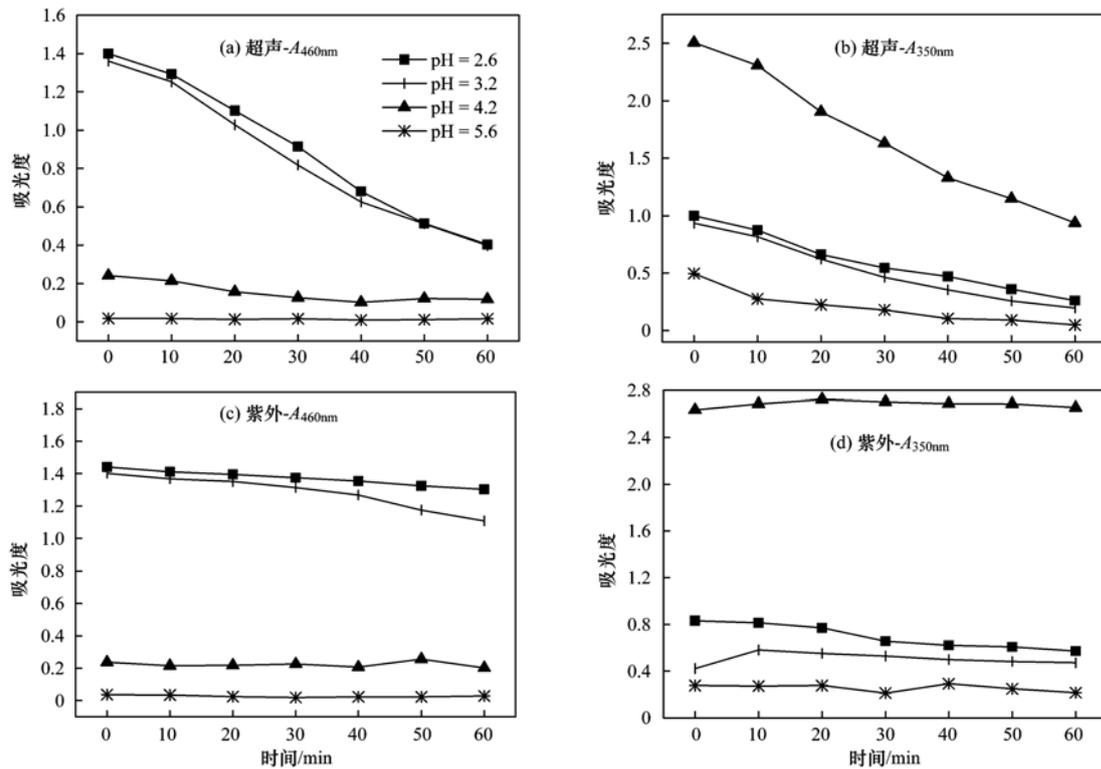
图6 两种增强体系下不同初始 pH 值反应液的 A_{460nm} 和 A_{350nm} 变化

Fig. 6 Changes of A_{460nm} and A_{350nm} at different initial pH values in the two systems

2.3 自由基抑制

为考察超声/ H_2O_2/KI 、紫外/ H_2O_2/KI 体系降解磺胺甲基嘧啶的活性自由基类型,在磺胺甲基嘧啶初始浓度为 $0.038 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 和 KI 添加浓度分别为 $120 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值为 3.2 时,考察甲醇和甲硫咪唑分别对超声和光降解的抑制结果,结果如图 7 所示。

图 7 表明,作为 $HO\cdot$ 的抑制剂,甲醇一定程度上抑制了超声/ H_2O_2/KI 、紫外/ H_2O_2/KI 体系中磺胺甲基嘧啶的降解,60 min 的降解率分别由 85.2% 降低到 78.75% 及 65.9% 到 54.91%。甲硫咪唑作为

碘自由基($I\cdot$ 、 $I_2\cdot$)抑制剂^[27],对磺胺甲基嘧啶有明显的抑制作用。甲硫咪唑的添加浓度分别为 0.0、12.0、24.0 和 $48 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 60 min, 超声/ H_2O_2/KI 体系磺胺甲基嘧啶的去除率分别为 85.2%、79.5%、59.0% 和 3.98%; 紫外/ H_2O_2/KI 体系磺胺甲基嘧啶的去除率分别为 65.9%、27.0%、10.9% 和 1.84%。因此得出碘自由基($I\cdot$ 、 $I_2\cdot$)为两反应体系的主要活性自由基^[23]。

2.4 磺胺甲基嘧啶降解的产物分析

磺胺甲基嘧啶初始浓度为 $0.038 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 和 KI 添加浓度分别为 $120 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、2.4

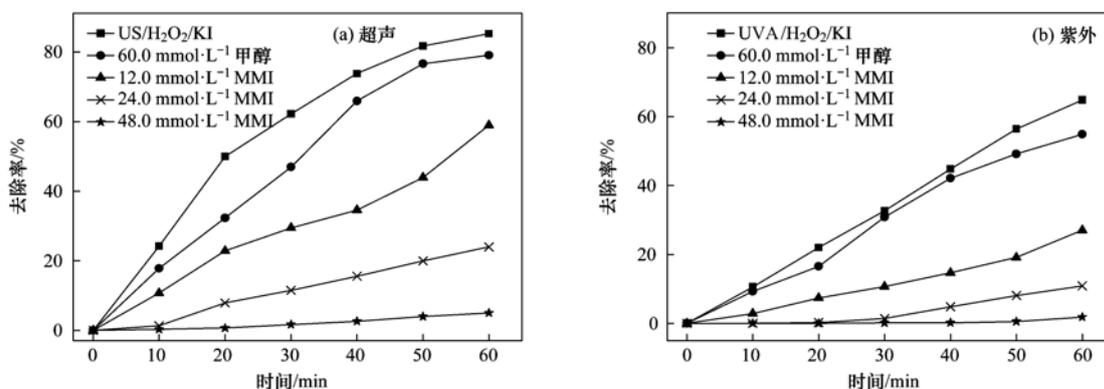


图7 甲醇、甲硫咪唑对两种增强体系降解磺胺甲基嘧啶的抑制情况

Fig. 7 Inhibition effect of methanol, methimazole on sulfamerazine degradation in the two systems

mmol·L⁻¹, pH 值为 3.2 时, 超声、紫外辐照下磺胺甲基嘧啶降解过程中的 HPLC 变化如图 8 所示。

图 8 表明, 在实验分析 HPLC 条件下, 磺胺甲基嘧啶的保留时间 $t_R = 6.585$ min, 随着反应的进行, 峰面积减小, 说明磺胺甲基嘧啶在超声/H₂O₂/KI、紫外/H₂O₂/KI 体系中均发生了有效降解。进一步采用 HPLC/MS/MS 对降解过程中的产物进行分析, 具体结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出, 磺胺甲基嘧啶的主要 m/z 为 265。根据报道^[29~31], 在基于羟基自由基氧化的降

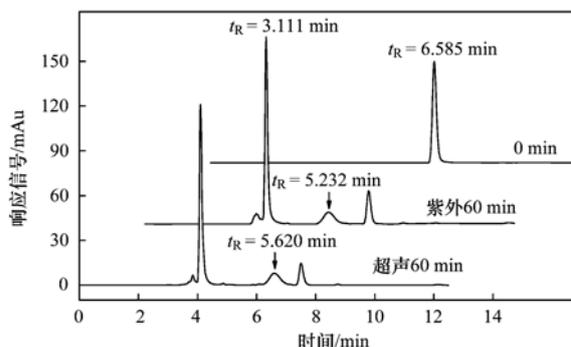


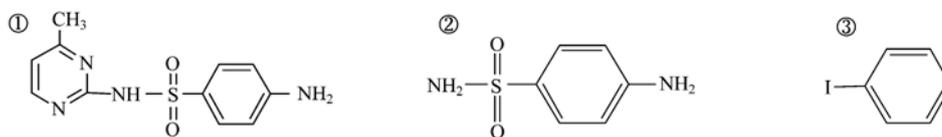
图 8 两种增强体系降解磺胺甲基嘧啶的 HPLC 谱图变化

Fig. 8 HPLC spectra of sulfadiazine in the two systems

表 1 磺胺甲基嘧啶的主要降解产物

Table 1 Main degradation products of sulfamerazine

化合物	m/z	相对分子量	结构式	备注	文献
磺胺甲基嘧啶	265	264	①	超声、紫外	[28]
对氨基苯磺酰胺	173	172	②	超声、紫外	[29~31]
一碘代苯	204.8	203.8	③	超声、紫外	本研究



解过程中, 受到HO·自由基的进攻, 嘧啶环与氨基相连接的 C—N 键断开, 生成对应的对氨基苯磺酰胺和 4-甲基嘧啶-2-胺。4-甲基嘧啶-2-胺中的一NH₂ 被HO·取代, 进一步会生成 4-甲基-2-羟基嘧啶, 本试验只检测到对氨基苯磺酰胺。此外, 磺胺甲基嘧啶中的磺胺键(S—N) 较容易受到自由基的攻击, 产生磺胺酸基团, 并在后续降解过程中经过氧化、脱硫等一系列作用进行降解, 研究发现磺胺类药物 40%~70% 的反应开始于磺胺键的断裂^[32]。实验过程中一碘代苯的生成, 与超声/H₂O₂/KI、紫外/H₂O₂/KI 体系中碘自由基的贡献有关。关于磺胺甲基嘧啶在两种体系中的降解路径还有待于进一步探索。

3 结论

(1) 超声、紫外均能有效增强H₂O₂/KI 体系磺胺甲基嘧啶的降解, 60 min, 超声/H₂O₂/KI、紫外/H₂O₂/KI 作用下磺胺甲基嘧啶的降解率分别达到 85.2% 和 65.9%; 超声增强作用优于紫外。

(2) 溶液初始 pH 值对磺胺甲基嘧啶的降解有较大影响, 一定 pH 范围, 降解率随 pH 值升高而降低。

(3) 自由基抑制结果表明, 超声、紫外增强磺胺甲基嘧啶降解的主要活性物质为I·和I₂⁻·。HPLC/

MS/MS 分析检测到一碘代苯的生成。

参考文献:

- [1] Boxall A B A, Blackwell P, Cavallo R, *et al.* The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems [J]. *Toxicology Letters*, 2002, **131**(1-2): 19-28.
- [2] Benet L Z, Mitchell J R, Sheiner L B. Pharmacokinetics: the dynamics of drug absorption, distribution and elimination [A]. In: Gilman A G, Rall T W, Nies A S, *et al.* (Eds.). *Goodman and Gilman's Pharmacological Basis of Therapeutics* (8th ed.) [M]. New York: Pergamon, 1990. 17-40.
- [3] 杨玖, 谷洁, 张友旺, 等. 磺胺甲噁唑对猪粪堆肥过程中堆料性质与酶活性的影响[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(12): 3267-3274.
Yang J, Gu J, Zhang Y W, *et al.* Effect of sulfamethoxazole on properties and enzymes activities during composting [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(12): 3267-3274.
- [4] 郭欣妍, 王娜, 许静, 等. 5 种磺胺类抗生素在土壤中的吸附和淋溶特性[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(11): 3083-3091.
Guo X Y, Wang N, Xu J, *et al.* Adsorption and leaching behavior of sulfonamides in soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(11): 3083-3091.
- [5] 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.
- [6] Wang Y, Liang J B, Liao X D, *et al.* Photodegradation of sulfadiazine by goethite-oxalate suspension under UV light irradiation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, **49**(8): 3527-3532.

- [7] Garoma T, Umamaheshwar S K, Mumper A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation[J]. *Chemosphere*, 2010, **79** (8): 814-820.
- [8] Batista A P S, Pires F C C, Teixeira A C S C. Photochemical degradation of sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamethazine: relevance of concentration and heterocyclic aromatic groups to degradation kinetics [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, **286**: 40-46.
- [9] Baran W, Adamek E, Sobczak J, *et al.* Photocatalytic degradation of sulfa drugs with TiO_2 , Fe salts and $TiO_2/FeCl_3$ in aquatic environment-Kinetics and degradation pathway [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **90** (3-4): 516-525.
- [10] Guo Z B, Zhou F, Zhao Y F, *et al.* Gamma irradiation-induced sulfadiazine degradation and its removal mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **191**: 256-262.
- [11] Usseglio S, Damin A, Scarano D, *et al.* $(I_2)_n$ Encapsulation inside TiO_2 : a way to tune photoactivity in the visible region [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129** (10): 2822-2828.
- [12] Hu M Q, Wang Y, Xiong Z G, *et al.* Iodine-sensitized degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol under visible light [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** (16): 9005-9011.
- [13] 魏红, 杨小雨, 李克斌, 等. UVA 紫外辐射下 H_2O_2/KI 降解水中磺胺嘧啶 [J]. *环境科学学报*, 2016, **36** (5): 1697-1703.
Wei H, Yang X Y, Li K B, *et al.* H_2O_2/KI assisted photodegradation of sulfadiazine in aqueous solution under UVA irradiation [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36** (5): 1697-1703.
- [14] Ma Y S, Sung C F, Lin J G. Degradation of carbofuran in aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: effect of system parameters and kinetic study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **178**(1-3): 320-325.
- [15] Bejarano-pérez N J, Suárez-Herrera M F. Sonochemical and sonophotocatalytic degradation of malachite green; the effect of carbon tetrachloride on reaction rates [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, **15**(4): 612-617.
- [16] Rowley J G, Farnum B H, Ardo S, *et al.* Iodide chemistry in dye-sensitized solar cells: making and breaking I-I bonds for solar energy conversion [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, **1**(20): 3132-3140.
- [17] Kwon M, Kim S, Yoon Y, *et al.* Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H_2O_2 and $UV/S_2O_8^{2-}$ processes for wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **269**: 379-390.
- [18] 马艳, 张东, 卢宁, 等. UV-C 辐照降解水中磺胺类药物 [J]. *净水技术*, 2014, **33**(3): 75-78, 83.
Ma Y, Zhang D, Lu N, *et al.* Degradation of sulfonamides by UV-C irradiation in water treatment [J]. *Water Purification Technology*, 2014, **33**(3): 75-78, 83.
- [19] Sharma J, Mishra I M, Kumar V. Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H_2O_2 and $UV/S_2O_8^{2-}$ oxidation systems [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, **156**: 266-275.
- [20] Bokare A D, Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **275**: 121-135.
- [21] Zuurro A, Fidaleo M, Fidaleo M, *et al.* Degradation and antibiotic activity reduction of chloramphenicol in aqueous solution by UV/H_2O_2 process [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, **133**: 302-308.
- [22] Bel E D, Janssen C, Smet S D, *et al.* Sonolysis of ciprofloxacin in aqueous solution: influence of operational parameters [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2011, **18**(1): 184-189.
- [23] 魏红, 杨小雨, 闵涛, 等. 超声激发碘自由基降解水中磺胺嘧啶 [J]. *中国环境科学*, 2015, **35**(11): 3288-3295.
Wei H, Yang X Y, Min T, *et al.* Sulfadiazine degradation through iodine radicals excited by ultrasound [J]. *China Environmental Science*, 2015, **35**(11): 3288-3295.
- [24] Gáplovsky A, Donovalová J, Toma Š, *et al.* Ultrasound effects on photochemical reactions, Part I: photochemical reactions of ketones with alkenes [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1997, **4** (2): 109-115.
- [25] 马春莹, 许坚毅, 刘晓峻. 碘化钾水溶液中碘释放现象的超声可见光协同效应研究 [J]. *声学学报*, 2007, **32** (3): 232-238.
Ma C Y, Xu J Y, Liu X J. Synergistic effects on iodine release in potassium iodide solution by combination of ultrasound and visible light irradiations [J]. *Acta Acustica*, 2007, **32**(3): 232-238.
- [26] Liebhfsky H A. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by the iodine-iodide couple at 25° [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1932, **54**(5): 1792-1806.
- [27] Taylor J J, Willson R L, Kendall-Taylor P. Evidence for direct interactions between methimazole and free radicals [J]. *FEBS Letters*, 1984, **176**(2): 337-340.
- [28] Mohring S A I, Strzysch I, Fernandes M R, *et al.* Degradation and elimination of various sulfonamides during anaerobic fermentation; a promising step on the way to sustainable pharmacy? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(7): 2569-2574.
- [29] Zou X L, Zhou T, Mao J, *et al.* Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced Fe^0 /persulfate Fenton-like system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **257**: 36-44.
- [30] Liu Y K, Wang J L. Degradation of sulfamethazine by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **250-251**: 99-105.
- [31] Mohatt J L, Hu L H, Finneran K T, *et al.* Microbially mediated abiotic transformation of the antimicrobial agent sulfamethoxazole under iron-reducing soil conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(11): 4793-4801.
- [32] García-Galán M J, Díaz-Cruz M S, Barceló D. Identification and determination of metabolites and degradation products of sulfonamide antibiotics [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2008, **27**(11): 1008-1022.

CONTENTS

Comparison of Models on Spatial Variation of PM _{2.5} Concentration; A Case of Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Jian-sheng, WANG Xi, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (2191)
Change of Atmospheric Pollution Diffusion Conditions in Beijing in Recent 35 Years	GUO Chun-wei, SUN Zhao-bin, LI Zi-ming, <i>et al.</i> (2202)
Precipitation and Its Effects on Atmospheric Pollutants in a Representative Region of Beijing in Summer	HAN Li-hui, ZHANG Hai-liang, XIANG Xin, <i>et al.</i> (2211)
Impact of Mountain-Valley Wind Circulation on Typical Cases of Air Pollution in Beijing	DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2218)
Fugitive Dust Emission Characteristics from Building Construction Sites of Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (2231)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Emitted from Biomass-pellets-fired Boilers	WU Chang-da, ZHANG Chun-lin, BAI Li, <i>et al.</i> (2238)
Effect of VOCs on O ₃ and SOA Formation Potential During the Combined Pollution Process in Guangzhou Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (2246)
Characteristic Study on the "Weekend Effect" of Atmospheric O ₃ in Northern Suburb of Nanjing	WANG Jun-xiu, AN Jun-lin, SHAO Ping, <i>et al.</i> (2256)
Atmospheric Ammonia/Ammonium-nitrogen Concentrations and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China	WANG Jie-fei, ZHU Xiao, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2264)
Species of Iron in Size-resolved Particle Emitted from Xuanwei Coal Combustion and Their Oxidative Potential	WANG Qiang-xiang, TAN Zheng-ying, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2273)
Dioxin Pollution and Occupational Inhalation Exposure of PCDD/Fs in Municipal Solid Waste Incinerator	DU Guo-yong, WANG Qian, ZHANG Shu-lin, <i>et al.</i> (2280)
Characteristics of Mercury Emissions from Modern Dry Processing Cement Plants in Chongqing	ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (2287)
Correlations of Light-duty Gasoline Vehicle Emissions Based on VMAS and CVS Measurement Systems	WANG Hong-yu, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2294)
Emission Characteristics of Particulate Matter from Diesel Buses Meeting Different China Emission Standards Fueled with Biodiesel	LOU Di-ming, ZHAO Cheng-zhi, XU Ning, <i>et al.</i> (2301)
Spatial Variation and Environmental Significance of δ ¹⁸ O and δD Isotope Composition in Xijiang River	XU Qi, LI Jian-hong, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (2308)
Comparative Study of SWAT and DNDC Applied to N Leach and Export from Subtropical Watershed	HAN Ning, CHEN Wei-liang, GAO Yang, <i>et al.</i> (2317)
Comparison of Relationship Between Conduction and Algal Bloom in Pengxi River and Modao River in Three Gorges Reservoir	JIANG Wei, ZHOU Chuan, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2326)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in Sediment Pore Water and Overlying Water of Dianchi Caohai Lake	WANG Yi-ru, WANG Sheng-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2336)
Distribution and Emission Flux Estimation of Phosphorus in the Sediment and Interstitial Water of Xiangxi River	LUO Yu-hong, NIE Xiao-qian, LI Xiao-ling, <i>et al.</i> (2345)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment from Daye Lake	ZHANG Jia-quan, TIAN Qian, XU Da-mao, <i>et al.</i> (2355)
Formation of Brominated Disinfection By-products in Low Temperature Multi-effect Distillation (LT-MED) Process for Seawater Desalination	QI Fei, SUN Ying-xue, YANG Zhe, <i>et al.</i> (2364)
Applicability Comparison and Application Study of Two Methods for Determination of the Copper Complexing Capacity of Waters	WANG Chen-ye, JIANG Kuo, XIE Wen-long, <i>et al.</i> (2373)
Performance of Applying Scale Permeable Pavements for Control of Runoff Pollution in an Area with High Groundwater Level	JIN Jian-rong, LI Tian, SHI Zhen-bao (2379)
Removal of 2,4-dichlorophenol in Underground Water by Stabilized Nano Zero-valent Iron	ZHANG Yong-xiang, CHANG Shan, LI Fei, <i>et al.</i> (2385)
Enhancement of Sulfamerazine Degradation Under H ₂ O ₂ /KI System by Ultrasound and UVA Irradiation	WEI Hong, SUN Bo-cheng, YANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (2393)
Comparison of Phosphate Adsorption onto Zirconium-Modified Bentonites with Different Zirconium Loading Levels	JINAG Bo-hui, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2400)
Removal of Nitrogen in Municipal Secondary Effluent by a Vertical Flow Constructed Wetland Associated with Iron-carbon Internal Electrolysis	ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, ZHOU Xiang, <i>et al.</i> (2412)
Purification Efficiency and Influencing Factors of Combined Bio-filters for Aquaculture Wastewater	ZHANG Shi-yang, ZHANG Sheng-hua, ZHANG Xiang-ling, <i>et al.</i> (2419)
Effect of Temperature on PAO Activity and Substrate Competition	ZHANG Ling, PENG Dang-cong, CHANG Die (2429)
Enrichment and Nitrogen Removal Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	FENG Li, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2435)
Ammonia Removal Rate and Microbial Community Structures in Different Biofilters for Treating Aquaculture Wastewater	ZHOU Hong-yu, HAN Mei-lin, QIU Tian-lei, <i>et al.</i> (2444)
Influence of Phosphate on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	ZHOU Zheng, LIU Kai, WANG Fan, <i>et al.</i> (2453)
Characteristics and Mechanism of Biological Nitrogen and Phosphorus Removal Granular Sludge Under Carbon Source Stress	QIN Shi-you, CHEN Wei, MA Zhao-ni, <i>et al.</i> (2461)
Evolution of Extracellular Polymeric Substances of the Activated Sludge with Calcium Ion Addition During Set-up Period of Sequencing Batch Reactors	REN Li-fei, YANG Xin-ping, ZHANG Wen-wen (2470)
Isolation, Identification and Characterization of the Filamentous Microorganisms from Bulking Sludge	ZHANG Chong-miao, NIU Quan-ru, XU Li-mei, <i>et al.</i> (2477)
Applicability and Microbial Community Structure of Denitrification Suspended Carriers	TAN Yang, LI Ji, XU Qiao, <i>et al.</i> (2486)
Effect of Thiosulfate on the Carbon Fixation Capability of <i>Thiobacillus thioparus</i> and Its Mechanism	LI Huan, WANG Lei, WANG Ya-nan (2496)
Characteristics of Fungi Community Structure and Genetic Diversity of Forests in Guandi Mountains	QIAO Sha-sha, ZHOU Yong-na, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (2502)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in City Residential Areas Based on the Receptor Model and Geostatistics	CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei (2513)
Environmental Health Risk Assessment of Contaminated Soil Based on Monte Carlo Method; A Case of PAHs	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi (2522)
Influencing Mechanism of Eh, pH and Iron on the Release of Arsenic in Paddy Soil	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2530)
Correlations Between Different Extractable Cadmium Levels in Typical Soils and Cadmium Accumulation in Rice	CHEN Qi, DENG Xiao, CHEN Shan, <i>et al.</i> (2538)
Remediating Effects of a Combined Amendment for Paddy Soil Polluted with Cd for Spring and Autumn Rice	CHEN Li-wei, YANG Wen-tao, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (2546)
Effects of Two Amendments on Remediating Garden Soil Complexly Contaminated with Pb, Cd and As	TIAN Tao, LEI Ming, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (2553)
Sorption of Phenanthrene to Soybean and Wheat Roots and the Bioavailability of Sorbed Phenanthrene	WANG Hong-ju, LI Qian-qian, SHEN Yu, <i>et al.</i> (2561)
Effects of Dissolved Organic Matter Fractions Extracted from Humus Soil on Sorption of Benzotriazole in Brown Soil and Black Soil	YANG Ning-wei, BI Er-ping (2568)
Effects of Topography, Tree Species and Soil Properties on Soil Enzyme Activity in Karst Regions	LUO Pan, CHEN Hao, XIAO Kong-cao, <i>et al.</i> (2577)
Effects of Long-term Organic Amendments on Soil N ₂ O Emissions from Winter Wheat-maize Cropping Systems in the Guanzhong Plain	HAO Yao-xu, LIU Ji-xuan, YUAN Meng-xuan, <i>et al.</i> (2586)
Exposure Route of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Hair Based on Passive Sampling	YUAN Hao-dong, BAI Yao, LI Qiu-xu, <i>et al.</i> (2594)
Accumulation Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wild Fish Species from Diaojiang River, Guangxi	WANG Jun-neng, MA Peng-cheng, ZHANG Li-juan, <i>et al.</i> (2600)
Effect of Activated Carbon Addition on the Anaerobic Fermentation of Corn Straw in Mesophilic and Thermophilic Conditions	GAN Rong, GE Ming-min, LIU Yong-di, <i>et al.</i> (2607)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Source Profiles of Industrial Processing and Solvent Use Emissions; A Review	WANG Hong-li, YANG Zhao-xun, JING Sheng-ao (2617)