

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第11期

Vol.39 No.11

**2018**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



# 目次

|                                                               |                                                     |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 2010~2015年我国水泥工业 NO <sub>x</sub> 排放清单及排放特征 .....              | 蒋春来, 宋晓晖, 钟悦之, 孙亚梅, 雷宇 (4841)                       |
| 兰州市煅烧污染物排放清单及其对 PM <sub>2.5</sub> 浓度贡献 .....                  | 郭文凯, 刘晓, 朱玉凡, 陈强, 杜永刚 (4849)                        |
| 北京地区气溶胶水溶性组分粒径分布特征 .....                                      | 杜翔, 赵普生, 苏捷, 董群 (4858)                              |
| 郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 .....                         | 赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 王申博, 韩世杰, 杨留明, 张瑞芹 (4866)             |
| 菏泽市冬季 PM <sub>2.5</sub> 中二元羧酸类 SOA 的昼夜变化特征 .....              | 孟静静, 刘晓迪, 侯战方, 李静, 魏本杰, 邢继钊 (4876)                  |
| 我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征 .....                               | 温杰, 杨佳美, 李蒲, 郁佳, 吴建会, 田瑛泽, 张进生, 史国良, 冯银厂 (4885)     |
| 嘉兴市 2015 年人为源 VOCs 排放清单 .....                                 | 郝欢, 万梅, 戎宇, 兰亚琼, 熊传芳, 晁娜 (4892)                     |
| 上海某石化园区周边区域 VOCs 污染特征及健康风险 .....                              | 盛涛, 陈筱佳, 高松, 刘启贞, 李学峰, 伏晴艳 (4901)                   |
| SBR 工艺城市污水处理厂微生物气溶胶逸散特征 .....                                 | 杨凯雄, 侯红勋, 王颖哲, 史昊然, 许光素, 韩云平, 刘俊新, 李琳 (4909)        |
| 太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应 .....                                | 石玉, 周永强, 张运林, 姚晓龙, 黄昌春 (4915)                       |
| 巢湖 2016 年蓝藻水华时空分布及环境驱动力分析 .....                               | 胡旻琪, 张玉超, 马荣华, 张壹萱 (4925)                           |
| 蓝藻水华形成过程对氮磷转化功能细菌群的影响 .....                                   | 彭宇科, 路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (4938)                            |
| 三峡水库低水位运行时干流回水对支流水环境的影响 .....                                 | 陈紫娟, 宋献方, 张应华, 魏潇, 唐瑜, 秦文婧 (4946)                   |
| 纳米银对胶州湾西北部海区及河口区沉积物反硝化能力和功能基因丰度的影响 .....                      | 白洁, 田延昭, 孙鹏飞, 白晓岩, 李岩然, 赵阳国 (4956)                  |
| 澜沧江流域水体悬浮颗粒物 δ <sup>15</sup> N 空间差异及成因分析 .....                | 唐咏春, 徐飘, 杨正健, 张思思, 刘德富, 纪道斌 (4964)                  |
| 潮白河冲洪积扇典型包气带剖面反硝化强度垂向空间分布规律 .....                             | 耿宏志, 邹环, 李鸣晓, 张莹, 从辉, 席北斗 (4972)                    |
| 蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素 .....                                      | 张涛, 何锦, 李敬杰, 曹月婷, 龚磊, 刘金巍, 边超, 蔡月梅 (4981)           |
| 典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算 .....                                 | 熊佰炼, 张进忠, 彭韬, 郝卓, 高扬 (4991)                         |
| 农村多水塘系统景观结构对非点源污染中氮截留效应的影响 .....                              | 李玉凤, 刘红玉, 刘军志, 娄彩荣, 王娟 (4999)                       |
| 城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征 .....                                | 刘雨童, 李田, 彭航宇 (5007)                                 |
| 不同降雨条件下植被对绿色屋顶径流调控效益影响 .....                                  | 葛德, 张守红 (5015)                                      |
| 四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用 .....                                | 王丹赫, 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 梁舒静, 汲雨, 奚秀清 (5024)        |
| 厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用 .....                                   | 卞永荣, 顾宝华, 朱波, 程虎, 谷成刚, 杨兴伦, 宋洋, 王芳, 叶茂, 蒋新 (5036)   |
| 光助-二茂铁/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶 .....     | 张彪军, 赵姚云川, 房岐, 石凤丽, 张月起, 赵群, 田森林, 李英杰 (5043)        |
| 基于同位素技术的短程硝化过程 N <sub>2</sub> O 产生途径 .....                    | 杨玉兵, 杨庆, 李洋, 周薛扬, 李健敏, 刘秀红 (5051)                   |
| 基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响 .....                                   | 安芳娇, 黄剑明, 黄利, 乔瑞, 王瑾, 陈永志 (5058)                    |
| 厌氧/好氧 SPNDPR 系统实现低 C/N 城市污水同步脱氮除磷的优化运行 .....                  | 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 甄建园, 杜世明, 张帆 (5065)             |
| 污水处理厂 SNAD 工艺小试 .....                                         | 李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (5074)                        |
| 盐度对中试厌氧氨氧化脱氮特性的影响及其恢复动力学 .....                                | 唐佳佳, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 张军, 赵红, 韩长民 (5081)              |
| 中试 ANAMMOX-ASBR 处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性 .....                     | 张军, 于德爽, 王晓霞, 唐佳佳, 赵红, 韩长民, 应凌俏 (5090)              |
| 碳氮比对颗粒污泥 CANON 反应器脱氮性能和 N <sub>2</sub> O 释放的冲击影响 .....        | 付昆明, 姜娜, 苏雪莹, 廖敏辉, 仇付国, 曹秀芹 (5101)                  |
| 污泥性质对微波预处理-厌氧消化的影响及古菌群落结构分析 .....                             | 房平, 唐安平, 付兴民, 李伟, 文洋, 佟娟, 魏源送 (5108)                |
| 重庆市农地重金属基线值的厘定及其积累特征分析 .....                                  | 伍福琳, 陈丽, 易廷辉, 杨志敏, 陈玉成 (5116)                       |
| 韩江流域土壤中有有机氯农药的特征分布 .....                                      | 刘佳, 丁洋, 祁士华, 翟程凯 (5127)                             |
| 有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源 .....                               | 杨志豪, 何明靖, 杨婷, 卢俊峰, 魏世强 (5135)                       |
| 纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的 α-HCH .....                             | 姚静波, 周杰, 王明新, 苟志祥, 薛金娟 (5142)                       |
| 株洲清水塘工业区周边土壤微生物群落特征 .....                                     | 申丽, 李振桦, 曾伟民, 余润兰, 吴学玲, 李交昆, 王烁琨 (5151)             |
| 生物炭对施粪肥土壤中根际真菌群落多样性及相互作用的影响 .....                             | 王丹丹, 杨泽平, 赵远, 梁玉婷 (5163)                            |
| 生物炭负载氮还田对水稻生长、根系形态及氮素利用的影响 .....                              | 俞映惊, 王悦满, 侯朋福, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红 (5170) |
| 颗粒有机质对水稻镉吸收及转运的影响 .....                                       | 郭毅轩, 赵秀兰 (5180)                                     |
| 施肥对向日葵吸收积累 Cd 的影响 .....                                       | 曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 郭俊梅, 郑国砥, 卢一富 (5189)                  |
| 不同水稻品种对重金属的积累特性 .....                                         | 林小兵, 周利军, 王惠明, 刘晖, 武琳, 俞莹, 胡敏, 何波, 周青辉, 黄欠如 (5198)  |
| 芦竹和木本植物间种修复重金属污染土壤 .....                                      | 曾鹏, 郭朝晖, 肖细元, 彭驰, 黄博 (5207)                         |
| 三峡库区典型河流水-气界面 CO <sub>2</sub> 通量日变化观测及其影响因素分析 .....           | 罗佳宸, 李思悦 (5217)                                     |
| 富营养化湖区 CH <sub>4</sub> 排放特征及其影响因素 .....                       | 商东耀, 肖启涛, 胡正华, 谢燕红, 黄文晶, 张弥 (5227)                  |
| 短期放牧对半干旱草地生态系统 CO <sub>2</sub> 和 N <sub>2</sub> O 排放的影响 ..... | 申颜, 孙建平, 罗玉坤, 刁华杰, 闫卫东, 王常慧, 董宽虎 (5237)             |
| 覆膜方式和灌溉对夏玉米产量及农田碳排放强度的影响 .....                                | 罗晓琦, 张阿凤, 陈海心, 冯浩 (5246)                            |
| 臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物 (BVOCs) 影响的研究进展 .....                      | 冯兆忠, 袁相洋 (5257)                                     |
| 地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展 .....                                   | 杜新强, 方敏, 冶雪艳 (5266)                                 |
| 污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素 .....                                    | 张翔宇, 李茹莹, 季民 (5276)                                 |
| 《环境科学》征订启事 (4848)                                             | 《环境科学》征稿简则 (4990)                                   |
| 信息 (5188, 5216, 5236)                                         |                                                     |

# 光助-二茂铁/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶

张彪军, 赵姚云川, 房岐, 石凤丽, 张月超, 赵群, 田森林, 李英杰\*

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500)

**摘要:** 抗生素在废水和地表水中经常检出, 因其可诱导细菌菌群的抗药性而备受关注, 因而亟需发展新型高效的抗生素去除技术. 本研究构建了基于二茂铁(Fc)的光助非均相氧化体系, 并选取水体中广泛检出的磺胺二甲基嘧啶(SMZ)为模型化合物, 研究了 SMZ 在该体系中的降解动力学、转化途径和产物. 结果表明, 相对于 Fc、Fc + UV、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV、Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系, SMZ 在 Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV 体系中呈现更好的降解效率. 自由基淬灭实验证实  $\cdot\text{OH}$  是 Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV 体系中决定 SMZ 降解的最主要活性物种. 电子自旋共振实验发现 Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV 体系中产生了超氧自由基阴离子, 说明 Fc 在光照条件下可产生电子.  $\text{H}_2\text{O}_2$  接受电子后歧化产生  $\cdot\text{OH}$  进而促进 SMZ 降解. 采用轨道离子阱高分辨质谱对 SMZ 在 Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV 体系中的降解产物进行了鉴定, 发现有 SMZ 的羟基化、脱  $\text{SO}_2$  和 C—S、S—N 及 N—C 键断裂的产物形成. 水中常见溶解性组分, 如 DOM、 $\text{Cl}^-$  及  $\text{Br}^-$ , 可淬灭  $\cdot\text{OH}$  而抑制 SMZ 降解, 但离子强度对 SMZ 在 Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV 体系中的降解无显著影响, 说明该技术对于含有高盐度抗生素废水的处理仍具有较好的效果.

**关键词:** 非均相类 Fenton 体系; 二茂铁; 磺胺二甲基嘧啶; 光降解行为; 羟基自由基

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)11-5043-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201803157

## Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System

ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, SHI Feng-li, ZHANG Yue-chao, ZHAO Qun, TIAN Sen-lin, LI Ying-jie\*

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

**Abstract:** Antibiotics are acknowledged micropollutants in wastewaters and surface waters. They are of particular concern because they can trigger an increase in resistant bacteria. Therefore, novel and efficient technology for the removal of antibiotics is urgently needed. In this study, heterogeneous Fenton-like reaction based on ferrocene (Fc) had been constructed, sulfamethazine (SMZ) was selected as target compound due to its abundance in water. The degradation kinetics, transformation pathway, and degradation products of SMZ in this system were investigated. The results showed that Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV had better degradation efficiency for SMZ than did Fc, Fc + UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and  $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV, Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$  systems. Radical scavenger experiments confirmed that the photogenerated OH was largely responsible for the photolytic enhancement of SMZ in the Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV system. Additionally, the electron spin resonance technique revealed that photogenerated  $\text{O}_2^-$  was found in the system, indicating that Fc can generate electrons under light conditions.  $\text{H}_2\text{O}_2$  underwent electron disproportionation to produce OH, which promoted the degradation of SMZ. The degradation products of SMZ in the Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV system were identified by LC/LTQ-Orbitrap MS. The hydroxylation of SMZ, the removal of  $\text{SO}_2$ , and the products of breaking C—S, S—N, and N—C bonds were observed. Common soluble components (such as DOM,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{Br}^-$ ) in water can quench OH, thus inhibiting the photodegradation of SMZ. However, the ionic strength had no significant effect on the degradation of SMZ in the Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV system, which showed that this technique positively affected the treatment of wastewater containing high-salinity antibiotics.

**Key words:** heterogeneous Fenton-like reaction; ferrocene; sulfamethazine; photodegradation behavior; hydroxyl radicals

抗生素是废水和地表水体中经常检出的一类环境微污染物, 其可诱导细菌菌群抗药性和产生抗性基因, 对生态环境造成了严重的威胁<sup>[1~3]</sup>. 光助-均相 Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) 氧化法是一种消除水中有机污染物的常见技术, 因其具有操作简便、经济、环保等优点, 已经广泛应用于有机废水的处理<sup>[4,5]</sup>. 然而, 该方法仍有许多缺点, 如适用 pH 值范围狭窄 (2.5 ~ 3.5)、铁盐和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的消耗量大、容易产生氢氧化铁污泥造成二次污染等问题<sup>[6,7]</sup>.

为解决这一问题, 许多学者开始关注稳定性好、易分离、催化剂可回收利用的非均相氧化体系, 例如用碳基材料、二氧化硅、膨润土、分子筛、SWCNT、SBA-15 和其他载体合成的非均相催化剂<sup>[8~12]</sup>. 然而催化剂合成过程繁杂、成本高, 难以投入到实际有机废水的处理. 此外, 在反应过程中, 载体上的活

收稿日期: 2018-03-22; 修订日期: 2018-05-09

作者简介: 张彪军 (1993 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境光化学, E-mail: zbj19930422@163.com

\* 通信作者, E-mail: liyingjie08@163.com

性组分易溶解到溶液中,降低催化活性,影响水质.

二茂铁(Fc)是一种有机过渡金属化合物,具有水溶性差、化学性质稳定、环境友好等特点<sup>[13]</sup>,在农业、医药、节能、环保等领域应用广泛.本课题组以前研究发现 Fc 可以直接用作类 Fenton 氧化体系的催化剂<sup>[14]</sup>.此外,已有研究利用 Fc 良好的吸光特性,将 Fc 固载到载体上构建光助 Fenton 体系以氧化降解有机污染物<sup>[15]</sup>.然而,目前直接将 Fc 作为催化剂构建光助类 Fenton 氧化体系降解污染物的报道甚少.有研究发现罗丹明 B 在 Fc 光助类 Fenton 体系中呈现较好的降解效率<sup>[6]</sup>,但 Fc 在光助类 Fenton 体系中的催化作用机理尚不清楚,有待于深入研究.鉴于此,本文构建了基于 Fc 的光助类 Fenton 体系( $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ ),选取水环境中广泛检出的磺胺二甲基嘧啶(SMZ)为模型化合物,通过电子自旋共振和自由基淬灭实验研究了 SMZ 在该体系中的降解机制、途径和产物,并分析了水环境中典型的溶解性组分对 SMZ 在  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  中降解的影响,结果有望发展基于 Fc 的新型光助 Fenton 氧化技术,以期消除水体中抗生素等新型污染物提供新的修复策略和技术支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

磺胺二甲基嘧啶、2-氨基-4,6-二甲基嘧啶、苯胺、对氨基苯磺酸、对氨基苯磺酰胺、异丙醇、二甲基亚砜(DMSO)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)、腐殖酸、乙酸铵(分析纯,北京百灵威科技有限公司);磷酸二氢钾、磷酸氢二钠、溴化钾、冰乙酸、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、无水乙醇、盐酸(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);二茂铁(分析纯,天津市光复精细化工研究所);碳酸氢钠、氢氧化钠、氯化钠、硫酸钠、磷酸(分析纯,天津市光复科技发展有限公司);乙腈(色谱纯,购于美国天地有限公司);超纯水( $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ,天津市兰力科化学电子高科技有限公司生产的超纯水器制备).

### 1.2 实验方法与样品分析

光解实验在 OCRS-PX32T 光化学反应仪(开封市宏兴科教仪器厂)中进行,反应装置如图 1 所示,光源为 1000 W 氙灯(290 nm 滤光片,  $\lambda > 290\text{ nm}$ ).反应溶液置于石英试管中,并加入磁子.用磷酸盐缓冲液配制初始浓度为  $20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 SMZ 作为目标污染物,加入一定量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和实验所需的水环境因子,用磷酸和氢氧化钠溶液调至所需 pH 值

(PHS-3C 精密 pH 计,购于上海精密科学仪器有限公司),并加入一定量的二茂铁,放置于反应仪中,开启磁力搅拌,在暗条件下搅拌 15 min 后,以此作为反应的起始时间取第一个点,开启紫外灯,间隔一定时间移取 1 mL 反应液至棕色液相小瓶(已加入  $100\text{ }\mu\text{L}$  异丙醇)中,采用 UltiMate 3000 高相液相色谱分析仪分析 SMZ 的浓度.通过添加  $\cdot\text{OH}$  淬灭剂异丙醇、通入  $\text{N}_2$  除氧验证反应过程中  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$  的生成和影响.每组光解实验重复 3 次,并设置暗对照实验.此外,采用紫外分光光度法测定反应结束后溶液中的 Fc 的浓度<sup>[16]</sup>,以研究实验过程中 Fc 的损耗.

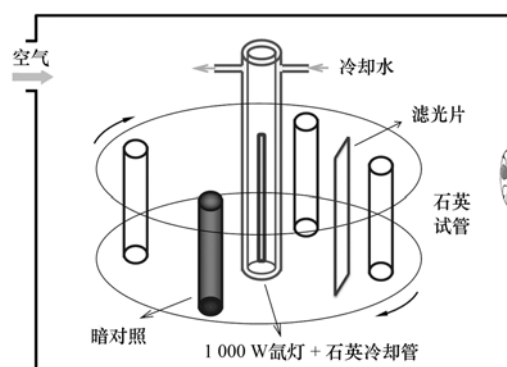


图 1 光化学反应示意

Fig. 1 Experimental setup of photochemical reaction

高效液相分析方法: ZORBAX Eclipse XDB-C18 色谱柱( $4.6\text{ mm}\times 150\text{ mm}$ ,  $5\text{ }\mu\text{m}$ ),流动相为 20% 乙腈与 80% 醋酸铵缓冲液( $\text{pH} = 5$ ),流速  $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,进样量  $20\text{ }\mu\text{L}$ ,二极管阵列检测器的检测波长为  $260\text{ nm}$ .该分析条件下,SMZ 的出峰时间为  $3.5\text{ min}$ .

电子自旋共振实验.用二甲基亚砜(DMSO)配制浓度为  $80\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{O}_2^{\cdot-}$  捕获剂 DMPO,并加入  $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的二茂铁,搅拌均匀.采用 Bruker Elexsys 共振波谱仪(A300-6/1),检测反应中  $\text{O}_2^{\cdot-}$  的生成.仪器相关参数如下:微波频率为  $9.86\text{ GHz}$ ,微波功率为  $22\text{ mW}$ ,调制频率为  $100\text{ kHz}$ .为了减少测定误差,采取边光照边测量的方法.

磺胺二甲基嘧啶光解产物采用 LTQ Orbitrap XL 高分辨液相色谱质谱联用技术(美国赛默飞世尔公司)来鉴定.流动相梯度洗脱条件为:  $0\sim 5\text{ min}$ , 0% 乙腈;  $5\sim 15\text{ min}$ , 10% 乙腈;  $15\sim 25\text{ min}$ , 30% 乙腈;  $25\sim 30\text{ min}$ , 45% 乙腈;  $30\sim 35\text{ min}$ , 0% 乙腈;其他分离条件与液相色谱相同.质谱参数:采用电喷雾电离源正离子模式(ESI+)检测,扫描范

围: 80 ~ 600  $m/z$ ; 电喷雾室温度: 350℃; 碰撞诱导解离电压: 30 eV; 干燥气流: 10  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 SMZ 在光助-Fc/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的降解

#### 2.1.1 不同体系中 SMZ 的降解情况

图 2 列举了在  $\text{pH} = 3$  条件下 SMZ 在 Fc、Fc + UV、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV、Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV 这 6 种体系的降解动力学. 从中可知, 在黑暗条件下, SMZ 的降解无显著变化 ( $P < 0.05$ ), Fc 对 SMZ 降解的影响可以忽略不计. 然而在光照条件下 (Fc + UV 体系), SMZ 在本实验室光照时间内降解明显, 说明 Fc 具有一定的光敏特性. 单独在  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中, SMZ 基本不降解, 说明  $\text{H}_2\text{O}_2$  难以直接氧化降解 SMZ. 而加入 Fc 或光照条件下  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV 体系) 对 SMZ 的降解具有明显的促进效应, 表明体系可诱发产生  $\cdot\text{OH}$ <sup>[17]</sup>, 进而促进了 SMZ 的降解. 当在  $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV 体系中加入 Fc 后, SMZ 的降解相对于其他体系急剧加快, 与 Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系相比, SMZ 的降解速率提高了 1 倍以上, 说明本研究中所构建的基于 Fc 的光助非均相 Fenton 氧化体系用于 SMZ 的降解是切实可行的.

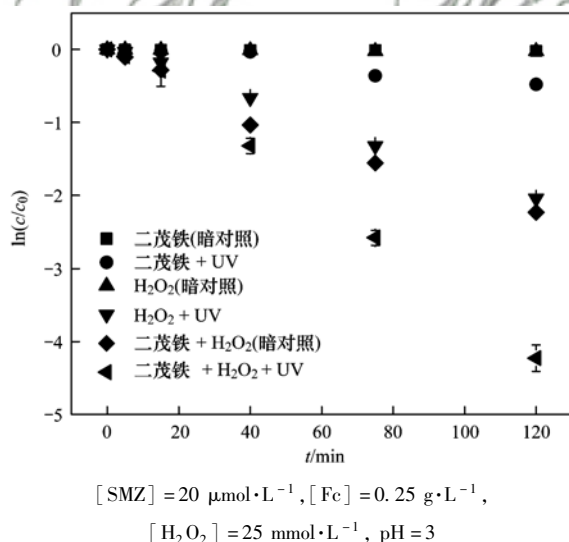


图 2 不同体系中磺胺二甲基嘧啶 (SMZ) 降解性能的比较

Fig. 2 Comparison of the degradation capacity of sulfamethazine (SMZ) in different systems

#### 2.1.2 初始 pH、二茂铁投加量、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度对 SMZ 降解动力学的影响

为了比较 Fc +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV 氧化体系在不同反应条件下 SMZ 的降解情况, 研究了初始  $\text{pH}$  (3 ~ 9)、Fc 投加量和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对 SMZ 降解动力学的影响. 由图 3(a) 可知, 初始  $\text{pH} = 3$  时, SMZ 的降解速率常

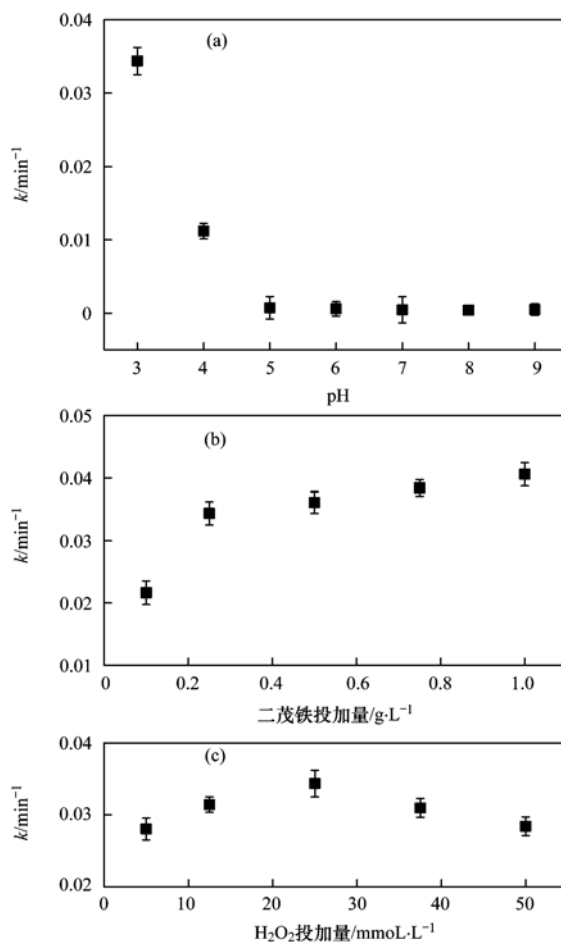


图 3 初始 pH、二茂铁投加量、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对磺胺二甲基嘧啶 (SMZ) 降解的影响

Fig. 3 Effect of initial pH, ferrocene dosage, and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on the photodegradation of sulfamethazine (SMZ)

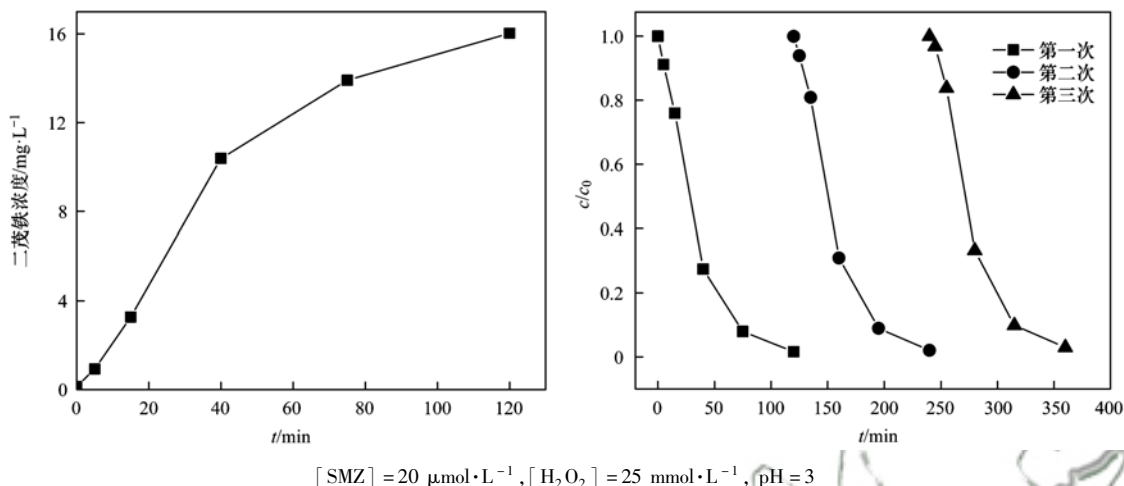
数 ( $k$ ) 值最大, 降解最快. 随着  $\text{pH}$  不断增加,  $k$  不断减小, 当  $\text{pH} > 5$  时,  $k$  值降到最低, 且趋于不变. 以上结果与前人对 Fenton 体系的研究结果相符<sup>[18,19]</sup>, 即酸性条件下有利于污染物降解. Fc 投加量对 SMZ 降解的影响如图 3(b) 所示. 随着 Fc 的投加量从 0.1 ~ 1.0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  增加时,  $k$  值不断增加, 但从 0.5 ~ 1.0  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  之间  $k$  值变化不大, 这是因为催化剂不断增加导致  $\text{H}_2\text{O}_2$  相对不足, 使得  $\cdot\text{OH}$  产生的速率趋于稳定. 接下来考察了  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量对 SMZ 的降解动力学的影响. 由图 3(c) 可知,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度从 5  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  升至 50  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $k$  值先增大后减小, 在 25  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  左右处达到最大. 这是因为在低浓度下, 随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的提高, 产生的  $\cdot\text{OH}$  量增多, 促进了 SMZ 的降解; 当大于 25  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  会消耗一部分的  $\cdot\text{OH}$ <sup>[20]</sup> 进而抑制 SMZ 降解. 基于上述结果, 接下来以  $\text{pH} = 3$ 、Fc 的最佳投加量为 0.25

$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  最佳投加量为  $25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  为条件, 研究 SMZ 在  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  中的降解机制.

## 2.2 Fc 的稳定性

由图 4(a)可知,随着反应的进行,溶液中 Fc 的浓度开始急剧升高,然后逐渐趋于平缓,且反应结束

后(2 h)溶解态 Fc 的浓度为  $16\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 约占初始二茂铁投加量的 6%, 说明 Fc 在  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  氧化体系中呈现良好的稳定性. 经过 3 次循环后[图 4(b)], Fc 对 SMZ 降解仍表现出优异的催化活性, 说明 Fc 具有良好的稳定性和循环利用特性.



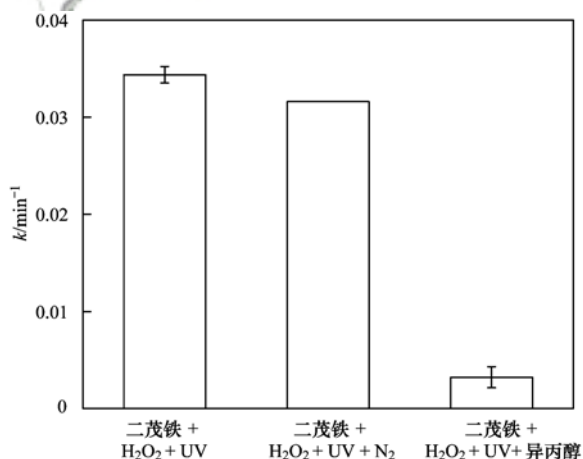
[SMZ] =  $20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] =  $25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 3

图 4 体系中二茂铁的稳定性

Fig. 4 Stability of ferrocene in systems

## 2.3 光助-二茂铁/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中 SMZ 的降解机制

以往研究表明类 Fenton 体系中污染物的降解与  $\cdot\text{OH}$  有关<sup>[21~23]</sup>. 本研究采用异丙醇作为  $\cdot\text{OH}$  淬灭剂研究  $\cdot\text{OH}$  对 SMZ 降解的影响. 如图 5 所示, 添加异丙醇后,  $k$  值急剧减小, 只有原来的 10%, 表明在  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  系统中  $\cdot\text{OH}$  是诱导 SMZ 降解的最主要活性物种. 为探究该体系中  $\cdot\text{OH}$  的形成机制, 本研究对  $\text{Fc} + \text{UV}$  体系进行了通氮气实验. 由



[SMZ] =  $20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , [Fc] =  $0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

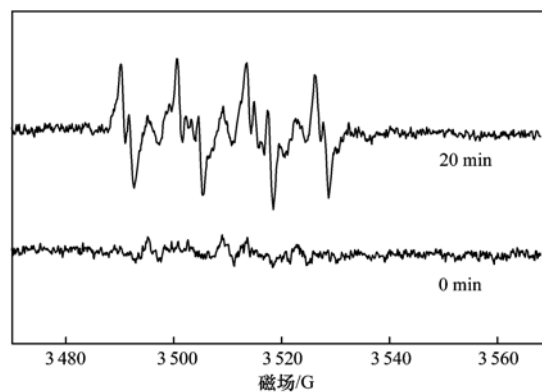
[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] =  $25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , [isopropanol] =  $100\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 3

图 5 不同活性物种对磺胺二甲苯嘧啶 (SMZ) 的降解速率的影响

Fig. 5 Influence of different active species on the photodegradation rate of sulfamethazine (SMZ)

图 5 可知, 在反应体系中通入  $\text{N}_2$  除去  $\text{O}_2$ , 发现  $k$  值减少了 8% 左右, 表明  $\text{O}_2$  在该体系中对 SMZ 降解的贡献较小.

为进一步探明 SMZ 的降解机制, 以 DMPO 为  $\text{O}_2^{\cdot-}$  捕获剂, 在 DMSO 溶液中采用电子自旋共振技术检测  $\text{Fc} + \text{UV}$  体系中的自由基.  $\text{O}_2^{\cdot-}$  在 DMSO 中的寿命是水中的 10 倍, 便于检测分析体系中  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . 如图 6 所示, 在 0 min 时未检测到任何自由基产生, 当光照 20 min 后, 检测到了六重峰的 DMPO- $\text{O}_2^{\cdot-}$  加合物信号, 说明该体系中有  $\text{O}_2^{\cdot-}$  产生. 据此推断  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  体系中有电子产生. 因此, 基于上述结果, 本文推断  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  体系中  $\cdot\text{OH}$  的产生

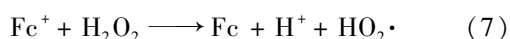
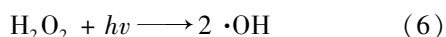
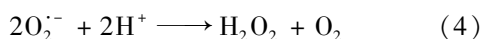
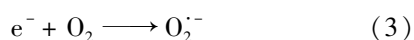
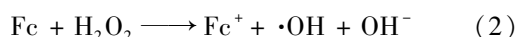
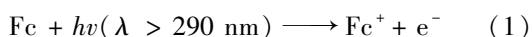


[Fc] =  $0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] =  $25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 3

图 6 DMPO- $\text{O}_2^{\cdot-}$  的电子自旋共振光谱图

Fig. 6 Electron spin resonance spectra of  $\text{O}_2^{\cdot-}$  trapped by DMPO

机制如下:



在光照条件下 Fc 可产生电子,  $\text{H}_2\text{O}_2$  结合电子后产生  $\cdot\text{OH}$ ;  $\text{O}_2$  也可以结合电子产生  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  易与  $\text{H}^+$  结合生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 则在光照条件下或结合电子产生  $\cdot\text{OH}$ . 以上结果阐述了 Fc 光助 Fenton 体系中  $\cdot\text{OH}$  的主要来源途径.

采用 Orbit-trap 高分辨质谱鉴定了  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  体系中 SMZ 可能的降解产物. 包括  $\text{P}_{231}$ 、 $\text{P}_{295}$ 、 $\text{P}_{94}$ 、 $\text{P}_{174}$ 、 $\text{P}_{124}$ 、 $\text{P}_{173}$ 、 $\text{P}_{125}$ , 其中下标为相应产物的质荷比. 依据这些产物的分子结构可以推断出  $\cdot\text{OH}$  与 SMZ 的可能反应位点及相应的降解途径, 如图 7 所示. 由  $\text{P}_{295}$  的分子结构可知,  $\cdot\text{OH}$  可直接进攻 SMZ 的芳香胺基团, 生成 SMZ 的羟基化产物;  $\cdot\text{OH}$  也可进攻 SMZ 的磺酰胺的 N 原子, 形成自由基, 然后发生 Smiles-type 电荷重排, 形成脱  $\text{SO}_2$  的产物<sup>[24]</sup>, 该物质可进一步与  $\cdot\text{OH}$  反应, 导致 SMZ 的羟基化;  $\cdot\text{OH}$  还可以直接攻击 SMZ 导致  $\beta$ 、 $\delta$ 、 $\varepsilon$  键的断裂<sup>[25]</sup>, 产生相应的小分子化合物, 如  $\text{P}_{94}$ 、 $\text{P}_{174}$ 、 $\text{P}_{124}$ 、 $\text{P}_{173}$ 、 $\text{P}_{125}$  这 5 种产物.

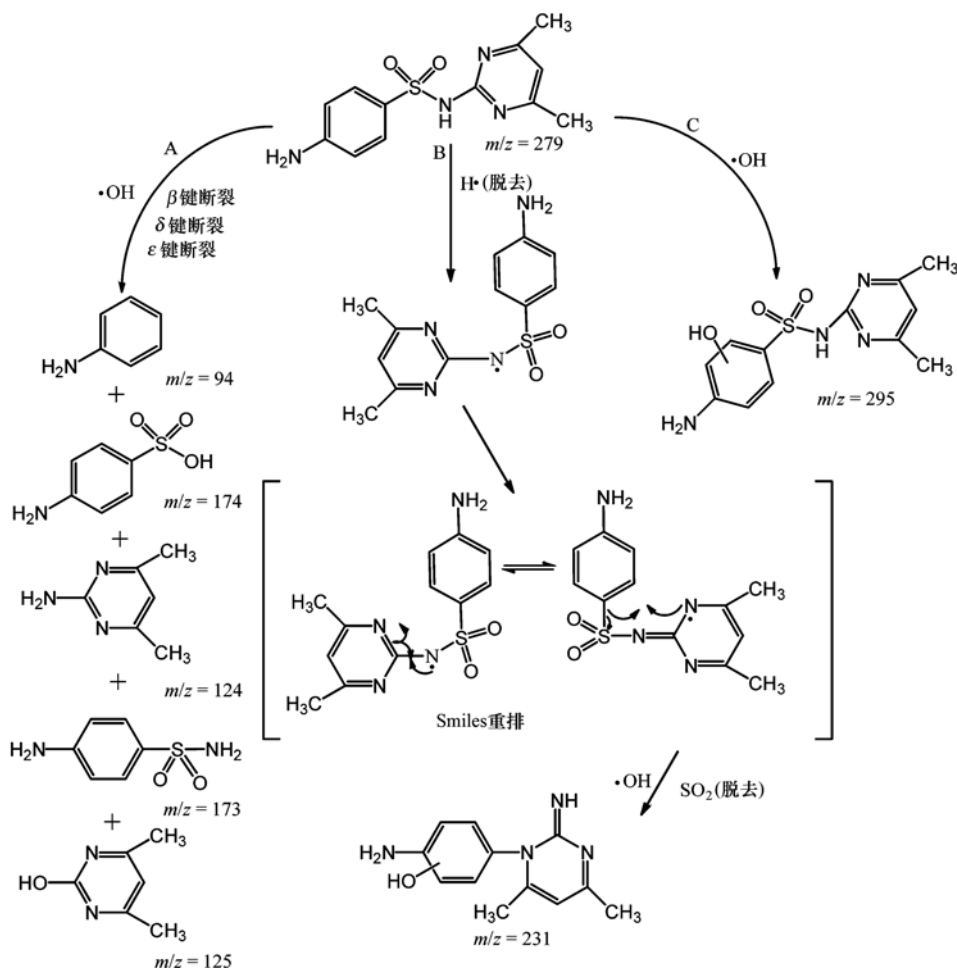


图 7 磺胺二甲基嘧啶在  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  体系中的降解途径

Fig. 7 Photodegradation pathway of sulfamethazine in the  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  system

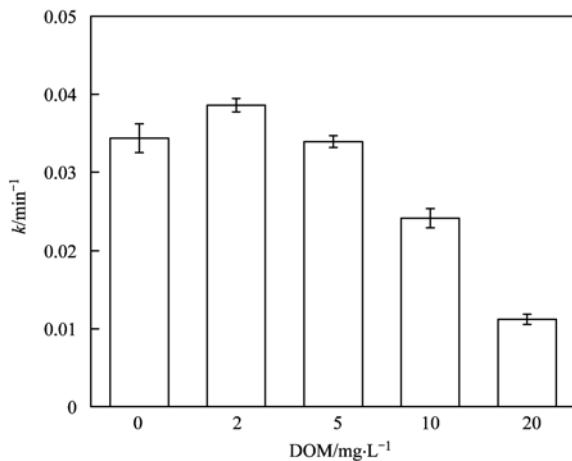
## 2.4 水环境因子对光助-二茂铁/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中磺胺二甲基嘧啶降解的影响

### 2.4.1 溶解性有机质 (DOM) 的影响

以往研究表明<sup>[26]</sup>, DOM 可显著影响有机污染物在 Fenton/photo-Fenton 体系中的降解, 主要影响

机制包括: ①光致产生活性中间体; ②淬灭体系中的  $\cdot\text{OH}$ ; ③光屏蔽效应. 本研究考察了 DOM 对  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  体系中 SMZ 降解动力学的影响. 由图 8 可知, DOM 在低浓度下有促进 SMZ 降解, 而高浓度则起到抑制作用. 这是因为 DOM 可光致产生激

发三重态 DOM ( $^3\text{DOM}^*$ ),  $^3\text{DOM}^*$  易与 SMZ 反应<sup>[27]</sup>. 另外, 低 DOM 浓度条件下 DOM 的光屏蔽效应较弱, 难以补偿 $^3\text{DOM}^*$  的促进效应, 因而低 DOM 浓度对 SMZ 降解具有促进效应. 高 DOM 浓度条件下, 虽然 $^3\text{DOM}^*$  也与 SMZ 反应, 但 DOM 的高光屏蔽效应起主导作用, 从而对 SMZ 降解起到抑制作用, 这与前人研究报道的高浓度 DOM 主要通过光屏蔽效应影响污染物光解是一致的<sup>[26,27]</sup>.



[SMZ] = 20  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , [Fc] = 0.25  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 3

图8 溶解性有机质(DOM)对磺胺二甲基嘧啶(SMZ)的影响

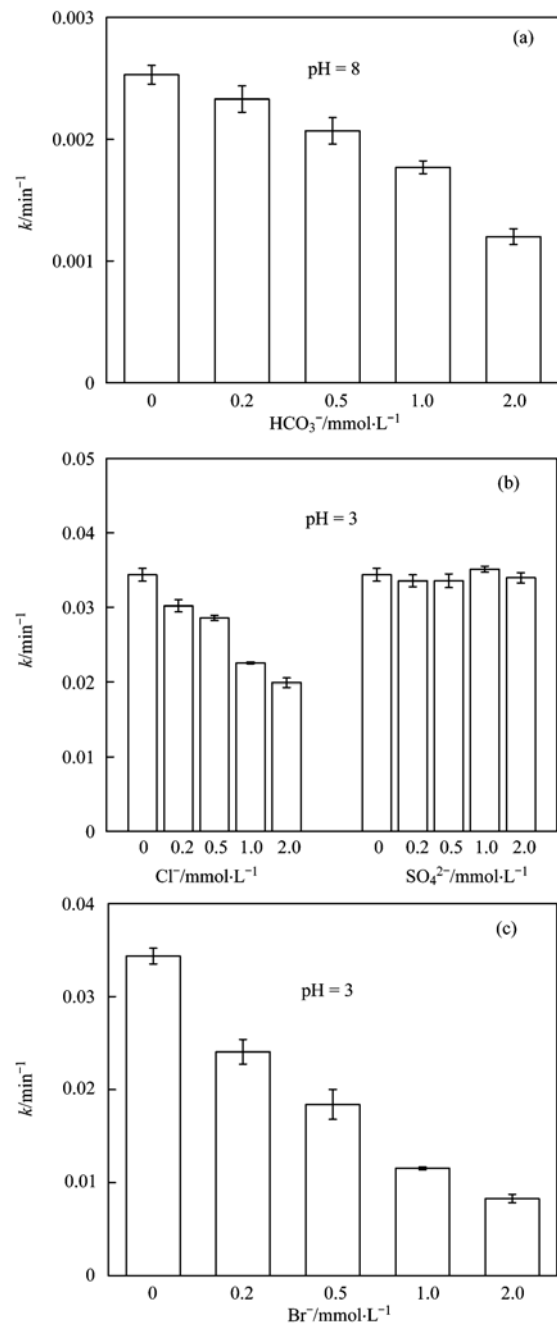
Fig. 8 Effect of dissolved organic matter (DOM) on the photodegradation of sulfamethazine (SMZ)

#### 2.4.2 水中阴离子组分的影响

水中离子型组分  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ , 可影响高级氧化体系中有机污染物的降解. 本研究也发现水中常见离子  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  等对 SMZ 的降解有影响. 如图 9(a) 所示,  $\text{HCO}_3^-$  显著抑制  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  体系中 SMZ 的降解, 且随着浓度增加抑制效应增强. 前人研究表明  $\text{HCO}_3^-$  可与  $\cdot\text{OH}$  反应, 而导致体系中  $\cdot\text{OH}$  被淬灭, 稳态浓度降低<sup>[28]</sup>, 这也解释了  $\text{HCO}_3^-$  对 SMZ 的抑制效应.  $\text{HCO}_3^-$  淬灭  $\cdot\text{OH}$  的同时, 也产生易与含有苯胺基团的化合物反应的  $\text{CO}_3^{\cdot-}$ , SMZ 中含有苯胺基团, 因而  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  可与 SMZ 反应补偿一部分因  $\text{HCO}_3^-$  对  $\cdot\text{OH}$  的淬灭而引起的对 SMZ 降解的抑制效应. 当  $\text{HCO}_3^-$  的浓度达到 10  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  体系中 SMZ 的降解效率仍为原体系的 50%, 这说明即使  $\text{HCO}_3^-$  浓度较高时, 该氧化体系对 SMZ 仍具有较好的去除效果.

如图 9(b) 所示, 随着  $\text{Cl}^-$  浓度增加, SMZ 降解的抑制效应显著增强. 这是由于  $\text{Cl}^-$  也可与  $\cdot\text{OH}$  反应导致体系中  $\cdot\text{OH}$  的稳态浓度降低, 引起 SMZ 降解

的抑制效应. 同时图 9(c) 说明了  $\text{Br}^-$  对 SMZ 降解的抑制效应也具有类似的机制. 另外, 以往研究表明  $\text{Cl}^-$  对污染物光解的影响机制包括离子强度效应和具体  $\text{Cl}^-$  效应<sup>[29]</sup>, 因而本研究采用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为惰性盐探查了  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  体系离子强度对 SMZ 降解的影响. 结果发现, 离子强度对 SMZ 降解无显著影响, 表明  $\text{Cl}^-$  对 SMZ 降解的影响主要与具体



[SMZ] = 20  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , [Fc] = 0.25  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 25  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

图9 阴离子组分对磺胺二甲基嘧啶(SMZ)降解的影响

Fig. 9 Effect of anionic components on the photodegradation of sulfamethazine (SMZ)

$\text{Cl}^-$  效应有关, 同时也表明  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  体系在高浓度的盐体系中仍然对 SMZ 具有良好的降解效果, 说明该体系具有一定的环境适应性。

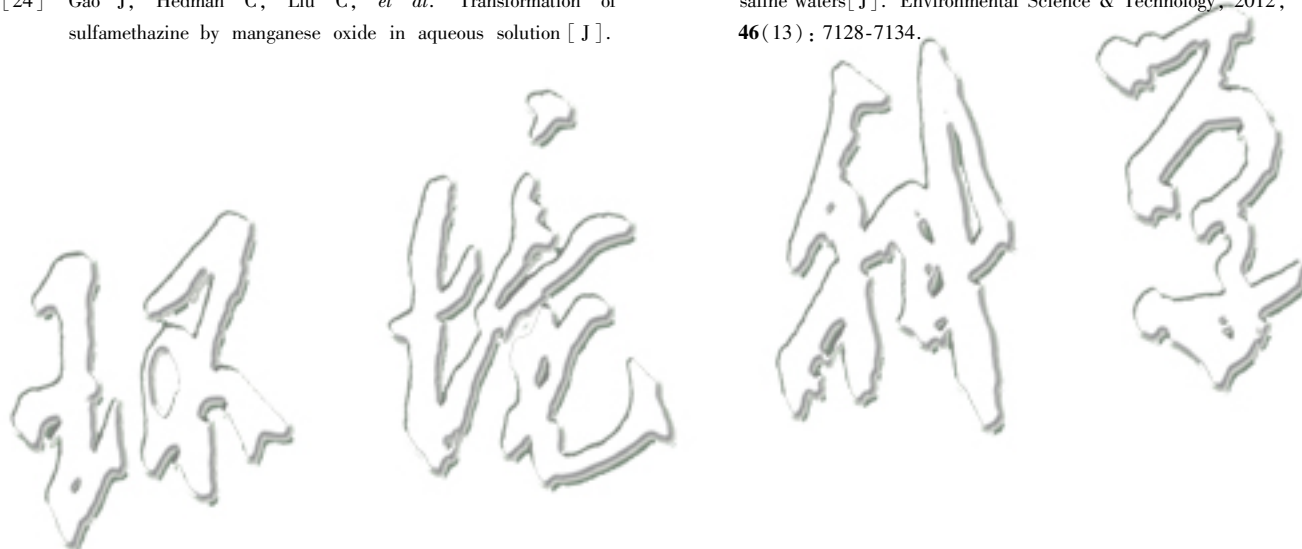
### 3 结论

本研究发现基于二茂铁 (Fc) 所构建的光助 Fenton 体系用于氧化降解水中磺胺二甲基嘧啶 (SMZ) 是可行的, 且 Fc 呈现出良好的稳定性和循环利用特性。自由基淬灭实验证实  $\cdot\text{OH}$  是  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  中影响 SMZ 降解的主要活性物种; 电子自旋共振实验揭示了  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  结合 Fc 光致产生电子的反应机制; Orbit-trap 高分辨质谱实验发现  $\cdot\text{OH}$  可直接与 SMZ 发生加成反应, 生成羟基化产物, 另外, 还可直接进攻 SMZ, 导致 SMZ 的  $\beta$ 、 $\delta$ 、 $\varepsilon$  键的断裂, 产生相应的小分子产物; 水中常见溶解性组分可通过淬灭  $\cdot\text{OH}$  和光屏蔽效应影响  $\text{Fc} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  体系中 SMZ 的降解, 而惰性盐对 SMZ 的降解无显著影响。

#### 参考文献:

- [1] 周启星, 罗义, 王美娥, 等. 抗生素的环境残留、生态毒性及抗性基因污染[J]. 生态毒理学报, 2007, 2(3): 243-251.  
Zhou Q X, Luo Y, Wang M E, *et al.* Environmental residues and ecotoxicity of antibiotics and their resistance gene pollution: a review[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2007, 2(3): 243-251.
- [2] Martinez J L. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments[J]. Science, 2008, 321(5887): 365-367.
- [3] 张晓娇, 柏杨巍, 张远, 等. 辽河流域地表水中典型抗生素污染特征及生态风险评估[J]. 环境科学, 2017, 38(11): 4553-4561.  
Zhang X J, Bai Y W, Zhang Y, *et al.* Occurrence, distribution, and ecological risk of antibiotics in surface water in the liaohu river basin, China[J]. Environmental Science, 2017, 38(11): 4553-4561.
- [4] 魏红, 孙博成, 杨小雨, 等. 超声、紫外增强  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KI}$  降解磺胺甲基嘧啶[J]. 环境科学, 2017, 38(6): 2393-2399.  
Wei H, Sun B C, Yang X Y, *et al.* Enhancement of sulfamerazine degradation under  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KI}$  system by ultrasound and UVA irradiation[J]. Environmental Science, 2017, 38(6): 2393-2399.
- [5] 冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 等. UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素[J]. 环境科学, 2015, 36(6): 2129-2137.  
Feng X X, Du E D, Guo Y Q, *et al.* Degradation of organic sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process: kinetics and factors[J]. Environmental Science, 2015, 36(6): 2129-2137.
- [6] 存洁, 田森林, 王倩, 等. 二茂铁催化光助非均相类 Fenton 氧化法处理含罗丹明 B 废水[J]. 中国环境科学, 2013, 33(6): 1011-1016.  
Cun J, Tian S L, Wang Q, *et al.* Photo-assisted degradation of rhodamine B by Ferrocene-catalyzed heterogeneous Fenton-like reaction[J]. China Environmental Science, 2013, 33(6): 1011-1016.
- [7] 苗笑增, 戴慧旺, 陈建新, 等. 草酸根对  $\alpha\text{-FeOOH}$  多相 UV-Fenton 催化能力的增效实验[J]. 环境科学, 2018, 39(3): 1202-1211.  
Miao X Z, Dai H W, Chen J X, *et al.* Experiment to enhance catalytic activity of  $\alpha\text{-FeOOH}$  in heterogeneous UV-Fenton system by addition of oxalate[J]. Environmental Science, 2018, 39(3): 1202-1211.
- [8] Nie Y L, Hu C, Qu J H, *et al.* Efficient photodegradation of Acid Red B by immobilized ferrocene in the presence of UVA and  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1-3): 146-152.
- [9] Zhang L H, Chen H, Zhao X F, *et al.* The marriage of ferrocene and silicotungstate: an ingenious heterogeneous Fenton-like synergistic photocatalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 193: 47-57.
- [10] Ye X J, Cui Y J, Wang X C. Ferrocene - modified carbon nitride for direct oxidation of benzene to phenol with visible light [J]. Chemosuschem, 2014, 7(3): 738-742.
- [11] Li L, Shi J L, Yan J N, *et al.* Mesoporous SBA-15 material functionalized with ferrocene group and its use as heterogeneous catalyst for benzene hydroxylation [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 263(2): 213-217.
- [12] Huang X J, Im H S, Lee D H, *et al.* Ferrocene functionalized single-walled carbon nanotube bundles. Hybrid interdigitated construction film for  $\gamma$ -glutamate detection [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(3): 1200-1206.
- [13] Kealy T J, Pauson P L. A new type of organo-iron compound [J]. Nature, 1951, 168(4285): 1039-1040.
- [14] Wang Q, Tian S L, Ning P. Degradation mechanism of methylene blue in a heterogeneous Fenton-like reaction catalyzed by ferrocene[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(2): 643-649.
- [15] Wang T, Chen J W, Li Z Q, *et al.* Several ferrocenium salts as efficient photoinitiators and thermal initiators for cationic epoxy polymerization[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 187(2-3): 389-394.
- [16] 姜冉, 狄晓威, 贺忠翔. 光度滴定法测定二茂铁[J]. 冶金分析, 2006, 26(4): 59-61.  
Jiang R, Di X W, He Z X. Determination of ferrocene by spectrophotometric titration [J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(4): 59-61.
- [17] Chuang Y H, Parker K M, Mitch W A. Development of predictive models for the degradation of halogenated disinfection byproducts during the UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  advanced oxidation process[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(20): 11209-11217.
- [18] Li L, Sun J L, Fang J Y, *et al.* Kinetics and mechanisms of degradation of chloroacetonitriles by the UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process[J]. Water Research, 2016, 99: 209-215.
- [19] Xiao Y J, Zhang L F, Zhang W, *et al.* Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  processes [J]. Water Research, 2016, 102: 629-639.

- [20] Ferro G, Guarino F, Ciccattelli A, *et al.*  $\beta$ -lactams resistance gene quantification in an antibiotic resistant *Escherichia coli* water suspension treated by advanced oxidation with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **323**: 426-433.
- [21] Lee Y, Gerrity D, Lee M, *et al.* Organic contaminant abatement in reclaimed water by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and a combined process consisting of O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> followed by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: prediction of abatement efficiency, energy consumption, and byproduct formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** (7): 3809-3819.
- [22] Hofman-Caris R C H M, Harmsen D J H, Puijker L, *et al.* Influence of process conditions and water quality on the formation of mutagenic byproducts in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes [J]. *Water Research*, 2015, **74**: 191-202.
- [23] Zhang R C, Yang Y K, Huang C H, *et al.* UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/PDS treatment of trimethoprim and sulfamethoxazole in synthetic human urine: transformation products and toxicity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** (5): 2573-2583.
- [24] Gao J, Hedman C, Liu C, *et al.* Transformation of sulfamethazine by manganese oxide in aqueous solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** (5): 2642-2651.
- [25] Boreen A L, Arnold W A, McNeill K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(14): 3933-3940.
- [26] Ge L, Chen J W, Qiao X L, *et al.* Light-source-dependent effects of main water constituents on photodegradation of phenicol antibiotics: mechanism and kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(9): 3101-3107.
- [27] Chen Y, Hu C, Hu X X, *et al.* Indirect photodegradation of amine drugs in aqueous solution under simulated sunlight[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (8): 2760-2765.
- [28] Liao C H, Gurol M D. Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**(12): 3007-3014.
- [29] Grebel J E, Pignatello J J, Mitch W A. Impact of halide ions on natural organic matter-sensitized photolysis of 17 $\beta$ -estradiol in saline waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(13): 7128-7134.



## CONTENTS

|                                                                                                                                                                  |                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Emissions Inventory and Characteristics of NO <sub>x</sub> from Cement Industry .....                                                                            | JIANG Chun-lai, SONG Xiao-hui, ZHONG Yue-zhi, <i>et al.</i> (4841) |
| Emissions Inventory of Smoldering Chinese Kangs and Their Contribution to PM <sub>2.5</sub> Pollution in Lanzhou City .....                                      | GUO Wen-kai, LIU Xiao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> (4849)            |
| Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing .....                                                                               | DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, SU Jie, <i>et al.</i> (4858)              |
| Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou .....                                                    | ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (4866)         |
| Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM <sub>2.5</sub> from Heze City in Winter .....                                                      | MENG Jing-jing, LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4876)   |
| Chemical Source Profiles of PM Emitted from the Main Processes of the Iron and Steel Industry in China .....                                                     | WEN Jie, YANG Jia-mei, LI Pu, <i>et al.</i> (4885)                 |
| VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing .....                                                                                                | HAO Huan, WAN Mei, RONG Yu, <i>et al.</i> (4892)                   |
| Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai .....                                         | SHENG Tao, CHEN Xiao-jia, GAO Song, <i>et al.</i> (4901)           |
| Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process .....                                                                                | YANG Kai-xiong, HOU Hong-xun, WANG Ying-zhe, <i>et al.</i> (4909)  |
| Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Composition to Different Hydrological Scenarios in Large Eutrophic Lake Taihu .....                            | SHI Yu, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4915)       |
| Spatial and Temporal Dynamics of Floating Algal Blooms in Lake Chaohu in 2016 and Their Environmental Drivers .....                                              | HU Min-qi, ZHANG Yu-chao, MA Rong-hua, <i>et al.</i> (4925)        |
| Dynamic Changes of Nitrogen-Transforming and Phosphorus-Accumulating Bacteria Along with the Formation of Cyanobacterial Blooms .....                            | PENG Yu-ke, LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, <i>et al.</i> (4938)       |
| Impact of Mainstream Backwater on the Water Environment of the Tributaries of the Three Gorges Reservoir at Low Water Level .....                                | CHEN Zi-juan, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (4946) |
| Effect of Silver Nanoparticles on Denitrification and Functional Gene Abundances of Sediment in Dagu River Estuary and Northwest of Jiaozhou Bay .....           | BAI Jie, TIAN Yan-zhao, SUN Peng-fei, <i>et al.</i> (4956)         |
| Spatial Difference and Causes Analysis of the δ <sup>15</sup> N of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin .....                                 | TANG Yong-chun, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (4964)     |
| Vertical Spatial Distribution of Denitrification Intensity in the Vadose Zone of Typical Sections of Chaobai River Alluvial Fan .....                            | GENG Hong-zhi, HUAN Huan, LI Ming-xiao, <i>et al.</i> (4972)       |
| Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin .....                                                                  | ZHANG Tao, HE Jin, LI Jing-jie, <i>et al.</i> (4981)               |
| Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area .....                                                   | XIONG Bai-lian, ZHANG Jin-zhong, PENG Tao, <i>et al.</i> (4991)    |
| Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds .....                                             | LI Yu-feng, LIU Hong-yu, LIU Jun-zhi, <i>et al.</i> (4999)         |
| Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China .....                                                               | LIU Yu-tong, LI Tian, PENG Hang-yu (5007)                          |
| Impacts of Vegetation on Hydrological Performances of Green Roofs Under Different Rainfall Conditions .....                                                      | GE De, ZHANG Shou-hong (5015)                                      |
| Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite .....                                                        | WANG Dan-he, ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (5024)    |
| Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions .....                                                                  | BIAN Yong-rong, GU Bao-hua, ZHU Bo, <i>et al.</i> (5036)           |
| Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System .....                                                       | ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, <i>et al.</i> (5043)  |
| N <sub>2</sub> O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology .....                                                                  | YANG Yu-bing, YANG Qing, LI Yang, <i>et al.</i> (5051)             |
| Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification .....                                         | AN Fang-jiao, HUANG Jian-ming, HUANG Li, <i>et al.</i> (5058)      |
| Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Characteristics of An Anaerobic/Aerobic Operated SPNDPR System Treating Low C/N Urban Sewage .....                  | YU De-shuang, YUAN Meng-fei, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5065)   |
| Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant .....                                                                                                       | LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (5074)           |
| Effect of Salinity on Nitrogen Removal Performance of a Pilot-scale Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Recovery Kinetics .....                          | TANG Jia-jia, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5081)    |
| Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant ..... | ZHANG Jun, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5090)       |
| Impact of C/N Ratio on Nitrogen Removal Performance and N <sub>2</sub> O Release of Granular Sludge CANON Reactor .....                                          | FU Kun-ming, JIANG Shan, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (5101)         |
| Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis .....                             | FANG Ping, TANG An-ping, FU Xing-min, <i>et al.</i> (5108)         |
| Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing .....                            | WU Fu-lin, CHEN Li, YI Ting-hui, <i>et al.</i> (5116)              |
| Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China .....                                               | LIU Jia, DING Yang, QI Shi-hua, <i>et al.</i> (5127)               |
| Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City .....                                                | YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (5135)        |
| Degradation of α-HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO <sub>2</sub> .....                                                                              | YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (5142)         |
| Microbial Communities in Soils of Qingshitang Industrial District in Zhuzhou .....                                                                               | SHEN Li, LI Zhen-hua, ZENG Wei-min, <i>et al.</i> (5151)           |
| Effect of Biochar Addition on the Diversity and Interaction of Rhizosphere Fungi in Manure-fertilized Soil .....                                                 | WANG Dan-dan, YANG Ze-ping, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (5163)        |
| Effects of Returning Nitrogen by Biochar Loading on Paddy Growth, Root Morphology, and Nitrogen Use Efficiency .....                                             | YU Ying-liang, WANG Yue-man, HOU Peng-fu, <i>et al.</i> (5170)     |
| Effect of Particulate Organic Matter on Cadmium Uptake and Transport in Rice .....                                                                               | GUO Yi-xuan, ZHAO Xiu-lan (5180)                                   |
| Effect of Fertilizers on Cadmium Uptake and Accumulation by Sunflowers .....                                                                                     | CAO Liu, YANG Jun-xing, GUO Jin-jun, <i>et al.</i> (5189)          |
| Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties .....                                                                                                   | LIN Xiao-bing, ZHOU Li-jun, WANG Hui-ming, <i>et al.</i> (5198)    |
| Intercropping <i>Arundo donax</i> with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil .....                                                             | ZENG Peng, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (5207)        |
| Daily Variation of CO <sub>2</sub> Flux at Water-Air Interface and Analysis of Its Affecting Factors in a Typical River of the Three Gorges Reservoir .....      | LUO Jia-chen, LI Si-yue (5217)                                     |
| CH <sub>4</sub> Emissions Characteristics and Its Influencing Factors in an Eutrophic Lake .....                                                                 | SHANG Dong-yao, XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (5227)    |
| Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland .....                                                        | SHEN Yan, SUN Jian-ping, LUO Yu-kun, <i>et al.</i> (5237)          |
| Effects of Plastic Film Mulching Patterns and Irrigation on Yield of Summer Maize and Greenhouse Gas Emissions Intensity of Field .....                          | LUO Xiao-qi, ZHANG A-feng, CHEN Hai-xin, <i>et al.</i> (5246)      |
| Effects of Elevated Ozone on Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) Emission: A Review .....                                                                | FENG Zhao-zhong, YUAN Xiang-yang (5257)                            |
| Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods .....                                                 | DU Xin-qiang, FANG Min, YE Xue-yan (5266)                          |
| Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment .....                                                                    | ZHANG Xiang-yu, LI Ru-ying, JI Min (5276)                          |