

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.1
第40卷 第1期

目次

2015~2016年北京市3次空气重污染红色预警PM _{2.5} 成因分析及效果评估	吕喆, 魏巍, 周颖, 程水源, 王晓琦	(1)
长三角地区重点源减排对PM _{2.5} 浓度的影响	于燕, 王泽华, 崔雪东, 陈锋, 徐宏辉	(11)
上海市实施清洁空气行动计划的健康收益分析	戴海夏, 安静宇, 李莉, 黄成, 严茹莎, 朱书慧, 马英歌, 宋伟民, 阚海东	(24)
京津冀及周边地区PM _{2.5} 时空变化特征遥感监测分析	陈辉, 厉青, 李莹, 张连华, 毛慧琴, 周伟, 刘伟汉	(33)
MODIS C006气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性	王海林, 刘琼, 陈勇航, 孙冉, 李霞, 张华, 魏刚, 胡俊, 刘统强	(44)
气象因素对香港地区臭氧污染的影响	赵伟, 高博, 刘明, 卢清, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳	(55)
天津夏季边界层低层大气中PAN和O ₃ 的输送特征分析	姚青, 马志强, 林伟立, 刘敬乐, 王晓佳, 蔡子颖, 韩素芹	(67)
成都冬季PM _{2.5} 化学组分污染特征及来源解析	吴明, 吴丹, 夏俊荣, 赵天良, 杨清健	(76)
郑州市冬季PM _{2.5} 传输路径和潜在源分析	段时光, 姜楠, 杨留明, 张瑞芹	(86)
常州春季PM _{2.5} 中WSOC和WSON的污染特征与来源解析	李清, 黄雯倩, 马帅帅, 黄红缨, 叶招莲, 陈敏东	(94)
天津隧道机动车VOCs污染特征与排放因子	孙露娜, 刘妍, 赵静波, 孙世达, 宋从波, 张静, 李悦宁, 林应超, 王婷, 毛洪钧	(104)
机动车源大气颗粒物粒径分布及碳组分特征	梅德清, 朱宗宁, 孙天硕, 王向丽, 梅丛蔚, 肖政臻	(114)
超低排放路线下燃煤烟气可凝颗粒物在WFGD、WESP中的转化特性	杨柳, 张斌, 王康慧, 麻丁仁, 盛重义	(121)
超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性	阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 杜勇乐, 刘鹤欣, 萧嘉繁, 杨富鑫, 张朋	(126)
北京建筑施工裸地时空变化及扬尘污染排放	张立坤, 李令军, 姜磊, 赵文慧, 鹿海峰, 王新辉, 邱昀	(135)
SCR装置对焦炉煤气燃烧废气中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的协同脱除	任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军	(143)
古浪河流域大气降水稳定同位素的时空特征及其环境意义	桂娟, 李宗省, 冯起, 卫伟, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 张百娟	(149)
夏季闽江CDOM的空间分布与降解特征	程琼, 庄婉娥, 王辉, 陈葭, 杨丽阳	(157)
亚热带河口陆基养虾塘水体CDOM三维荧光光谱平行因子分析	朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 黄佳芳, 罗敏	(164)
基于UV-vis及EEMs解析周村水库夏秋季降雨不同相对分子质量DOM的光谱特征及来源	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 刘艳芳, 张磊, 李贵霞, 岳琳, 罗晓	(172)
分层型水源水库溶解性有机物性质及其膜污染特性	李凯, 王晓东, 黄廷林, 李舒, 刘双	(185)
重庆西部山区典型湖泊水-气界面CO ₂ 交换通量及其影响因素	罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦	(192)
基于稀疏表达的水体遥感反射率高光谱重构及其应用	李渊, 李云梅, 郭宇龙, 张运林, 张毅博, 胡耀躲, 夏忠	(200)
巢湖十五里河河床地貌单元沉积物硝化速率及污染特征	李如忠, 阙凤翔, 熊鸿斌, 王莉	(211)
特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例	丁瑶, 欧阳莉莉, 石清, 高平川, 赖承钺, 陈舒平, 贾滨洋, 姚刚	(219)
黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量	李琦路, 程相会, 赵祯, 郭萌然, 袁梦, 华夏, 方祥光, 孙红文	(228)
重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源	苗迎, 孔祥胜, 李成展	(239)
沈抚新城地下水中PAHs的污染特征及健康风险评价	张士超, 姚宏, 向鑫鑫, 刘殷佐, 刘明丽, 鲁根涛, 于晓华	(248)
多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险	付璐婧, 李一兵, 乔梦, 赵旭	(256)
原水性质对新型含Ca ²⁺ 复合混凝剂混凝过程的影响	曲江东, 徐慧, 徐建坤, 段晋明, 门彬, 王东升	(263)
水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用	李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 石晓勇, 苏荣国	(273)
MoS ₂ /BiOI复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能	张亮, 赵朝成, 高先瑶, 闫青云, 王帅军, 董培, 侯亚璐	(281)
纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星	倪永炯, 程永清, 徐梦苑, 邱春根, 马晓雁, 李军, 邓靖	(293)
不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能	张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋	(300)
单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能	邢明超, 谢强, 陈守慧, 吴德意	(310)
新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化	唐立朋, 魏群山, 吕强, 张弛, 刘亚男, 柳建设	(318)
不同外加电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应	胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌	(327)
碳源对O/A-F/F模式积累内源聚合物及反硝化的影响	崔有为, 金常林, 王好韩, 李晶	(336)
进水C/P对SNEDPR系统脱氮除磷性能的影响	甄建园, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 都叶奇, 袁梦飞, 杜世明	(343)
不同污泥龄(SRT)对SNEDPR系统脱氮除磷影响	王晓霞, 甄建园, 赵骥, 于德爽, 都叶奇, 杜世明, 袁梦飞, 张帆	(352)
后置短程反硝化AOA-SBR工艺实现低C/N城市污水的脱氮除磷	巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 毕春雪, 都叶奇	(360)
缺氧-好氧连续流亚硝化颗粒污泥反应器的启动及稳定运行	李冬, 郭跃洲, 劳会妹, 曹美忠, 张杰	(369)
低温SNAD颗粒污泥工艺启动方式	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰	(376)
不同取样尺度和数量下针阔混交林土壤呼吸的空间异质性	严俊霞, 孙琦, 李君剑, 李洪建	(383)
轮作方式对冬水田温室气体排放的影响	冯夕, 江长胜, 彭小乐, 李彦沛, 郝庆菊	(392)
紫色土N ₂ O排放及氨氧化微生物群落结构对玉米秸秆与化肥减量配施的响应	黄容, 高明, 王莹燕, 黎嘉成, 徐国鑫, 罗梅, 徐畅	(401)
岩溶地区不同土地利用方式土壤固碳细菌群落结构特征	张双双, 靳振江, 贾远航, 李强	(412)
丹江口库区库滨带植被土壤细菌群落多样性及PICRUSt功能预测分析	孙峰, 田伟, 张菲, 陈彦, 任学敏, 庞发虎, 李玉英, 姚伦广, 陈兆进	(421)
硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化	贾欠欠, 李伟, 王亚男, 段晋明, 刘玉灿	(430)
铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估	王洋洋, 李方方, 王笑阳, 杨志伟, 韩科, 阮心玲	(437)
新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响	杨伟光, 王美娥, 陈卫平	(445)
九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价	林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖	(453)
草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征	许议元, 何天容	(461)
Cd、Zn交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 李厚恩, 徐铁兵, 周小勇, 叶勇, 于豹	(470)
不同浓度镉处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响	王起凡, 郭伟, 常青, 潘亮, 周昕南, 杨亮, 李娥	(480)
广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物积累特性分析	王俊能, 赵学敏, 胡国成, 钟松雄, 姚玲爱, 马千里, 许振成	(488)
6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响	邹亚丹, 徐擎擎, 张智, 李富云, 李锋民	(496)
一种负载功能微生物的营养缓释填料的制备及性能评价	冯克, 徐丹华, 成卓韦, 於建明, 陈建孟	(504)
《环境科学》征订启事(113)		
《环境科学》征稿简则(238)		
信息(93, 262, 342)		

水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用

李聪鹤¹, 车潇炜¹, 白莹², 石晓勇^{1,3}, 苏荣国^{1*}

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 农业农村部海洋渔业可持续发展重点实验室, 青岛 266071; 3. 国家海洋局海洋减灾中心, 北京 100194)

摘要: 间接光降解是水体药物类污染物的主要去除途径之一, 而有色溶解有机物 (CDOM) 是间接光降解的主要参与者. CDOM 经过光照作用后产生大量活性中间体, 与药物类污染物进行反应, 完成间接光降解. 本文着重研究了 4 种来源不同的 CDOM 对磺胺甲噁唑 (SMZ) 的间接光降解作用和影响因素. 结果表明, CDOM 对于 SMZ 具有显著间接光降解作用, 这种间接光降解具有双重性, 既可以通过生成各种活性中间体来促进 SMZ 的间接光降解, 又可以通过光屏蔽作用以及活性中间体掩蔽作用抑制 SMZ 的光降解. SMZ 的间接光降解主要由 CDOM 产生的³CDOM^{*}、HO·、¹O₂ 等活性中间体控制, 其中³CDOM^{*} 为 SMZ 间接光降解的主要参与者. 另外, pH、盐度和硝酸根离子对 SMZ 的间接光降解均具有显著影响作用, 而碳酸氢根离子对于 SMZ 间接光降解的影响作用不明显.

关键词: 有色溶解有机物 (CDOM); 磺胺甲噁唑 (SMZ); 间接光降解; 活性中间体; 光屏蔽

中图分类号: X131.2; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)01-0273-08 DOI: 10.13227/j.hjks.201805014

Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water

LI Cong-he¹, CHE Xiao-wei¹, BAI Ying², SHI Xiao-yong^{1,3}, SU Rong-guo^{1*}

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 261000, China; 2. Key Laboratory of Sustainable Development of Marine Fisheries, Ministry of Agriculture, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China; 3. National Marine Hazard Mitigation Service, Beijing 100194, China)

Abstract: Indirect photodegradation is one of the primary approaches for the removal of pharmaceutical contaminants from water. This degradation process is dominated by chromophoric dissolved organic matter (CDOM). After illumination, CDOM produces many reactive intermediates, which can react with drug pollutants to achieve indirect photodegradation. In this article, we focused on four different sources of CDOM and factors affecting indirect sulfamethoxazole (SMZ) photolysis. The results show that the indirect photodegradation effect of SMZ is significantly influenced by CDOM. This indirect photodegradation has a dual nature. It promotes the indirect photodegradation of SMZ through the formation of various reactive intermediates and at the same time inhibits the photodegradation of SMZ through light shielding and masking of reactive intermediates. The indirect photodegradation of SMZ is mainly controlled by active intermediates such as ³CDOM^{*}, HO·, and ¹O₂ produced by CDOM; ³CDOM^{*} is the main participant in indirect photodegradation of SMZ. In addition, the pH, salinity, and nitrate ions have a significant effect on the indirect photodegradation of SMZ, while bicarbonate ions have no significant effect on the indirect photodegradation of SMZ.

Key words: chromophoric dissolved organic matter (CDOM); sulfamethoxazole (SMZ); indirect photodegradation; active intermediates; light shielding

随着社会经济的不断发展, 越来越多的药物 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 被广泛使用. PPCPs 多为水溶性的, 其半衰期较短, 在自然环境中能够发生水解、光降解和微生物降解等过程, 但由于人类自身和养殖业的大量使用, 导致自然界中的 PPCPs 出现了“假持续现象”, 即自然界中 PPCPs 浓度基本保持稳定, 对自然环境及人类健康造成威胁^[1,2], 其在环境中的迁移转化及风险评估吸引了全球学者及研究人员的广泛关注.

磺胺类抗生素是使用最为广泛的抗生素之一, 由于其优秀的抗菌性和便宜的价格被广泛用于淡水、海水养殖业中, 与陆源输入叠加, 使得近岸海域海水中的抗生素含量也不断增加. 生物体对于磺胺类药物的利用率很低, 受药后约 30% ~ 90% 的磺

胺类药物会以母体或者代谢物的形式排出生物体^[3], 同时这些代谢产物在自然环境中也可以通过逆向反应生成母体药物^[4], 近年来, 地下水^[5]、饮用水^[6]、地表水体^[7,8]、甚至是经过处理的水中均检测出了各类磺胺类药物的存在^[9]. 磺胺甲噁唑 (SMZ) 是一种广谱性的磺胺类抗生素, 具有抗菌能力强、对大多数的革兰阳性菌和阴性菌皆有抑制作用等优点, 在医疗、畜牧业以及水产领域有广泛的应用. 间接光降解是磺胺类抗生素的重要消减途径

收稿日期: 2018-05-02; 修订日期: 2018-06-28

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC1402101, 2016YFC1400602)

作者简介: 李聪鹤 (1994 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境分析化学, E-mail: 2737020938@qq.com

* 通信作者, E-mail: surongguo@ouc.edu.cn

之一,影响其环境归趋. Sabrina 等^[10]选取 Thur River(瑞士)和一污水处理厂的水样,以及两种天然溶解有机物(DOM)提取物:Suwannee 河和 Pony 湖黄腐酸(SRFA, PLFA),研究了磺胺甲噁唑(SMZ)的直接和间接光转化过程,表明 SMZ 在废水流出物中发生了间接光转化. Ryan 等^[11]发现污水中溶解有机物在光照条件下能生成 $\cdot\text{OH}$ 等活性中间体(reactive intermediates, RIs),在添加污水有机物后,磺胺甲噁唑和甲氧苄胺嘧啶的光降解半衰期分别由 1.7 h、24 h 变为 1 h、2.3 h,说明了间接光降解对于这两类药物降解的促进作用.

然而,目前对于磺胺类抗生素间接光降解机制、特别是海水环境条件下间接光降解作用方面的研究相对较少. 本文以磺胺甲噁唑(SMZ)为研究对象,着重考察了 CDOM 光降解活性中间体的产生及其与 SMZ 间接光转化的关系,并探讨了盐度、pH、硝酸根离子、碳酸氢根离子等环境因素对于 SMZ 光解的影响,以期为海水中磺胺类抗生素污染物的环境风险评估提供基础数据.

1 材料与方法

1.1 设备与材料

实验设备:Fluorolog3-11 荧光分光光度计(Jobin Yvon, France), UV-2550 紫外可见分光光度计(日本岛津), XPA-7 多试管搅拌式光化学反应仪(南京育江机电厂), LC-10F 高效液相色谱(天津博纳艾杰尔科技有限公司), C18 液相色谱柱(Agilent PLRP-S, 5 μm , 150mm $\times$ 4.60 mm), Agilent1260 液相色谱[安捷伦科技(中国)有限公司], 马弗炉(上海意丰电炉有限公司), 0.2 μm 一次性聚醚砜针头滤器(德国 MEMBRANA 公司原产膜), 5mL 一次性注射器(河南曙光健士医疗器械有限公司), Milli-Q 超纯水装置(18.2 M $\Omega\cdot\text{cm}$, Milli-Q, Millipore), pH 计, 烘箱(上海精宏实验设备有限公司), 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司).

实验试剂:磺胺甲噁唑(99.9%, Sigma-Aldrich), 异丙醇(99.9%, Sigma-Aldrich), 苯酚($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich), 四氢呋喃($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), 乙腈(色谱纯, 德国默克股份两合公司), 甲醇(色谱纯, 德国默克股份两合公司), 磷酸二氢钠(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司), 磷酸氢二钠(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司), 氢氧化钠(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司), Suwannee river humic acid (SRHA) (2S101H, 国际腐殖酸协会), Suwannee river natural organic matter (SRNOM) (2S101N, 国际腐殖酸协

会), Suwannee river fulvic acid (SRFA) (2S101F, 国际腐殖酸协会), 腐殖酸(JKHA) (百灵威科技有限公司), 硫酸奎宁($\geq 99\%$, 百灵威科技有限公司), 浓硫酸(分析纯, 烟台三和化学试剂有限公司), 盐酸(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司).

1.2 实验方法

1.2.1 贮备液的制备

取 0.0507 g 磺胺甲噁唑, 配成 100 mL 的母液, 用 0.5 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸二氢钠/磷酸氢二钠缓冲液调节其 pH = 8.0 $\pm$ 0.1, 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存. 另外, CDOM (SRHA、SRFA、SRNOM 和 JKHA) 各取 0.1000 g, 配成 100 mL 浓度为 1 g $\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CDOM 母液, pH = 8.0 $\pm$ 0.1 (0.5 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷酸二氢钠/磷酸氢二钠缓冲液). 测得 SRHA、SRFA、SRNOM 和 JKHA 的含碳量分别为 52.63%、52.34%、51.20% 和 40%, 取 3.80、9.50 和 19.00 mL 的 SRHA 母液配制浓度分别为 2、5 和 10 mg $\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SRHA 贮备液各 1 L. 同理, 配制 2、5 和 10 mg $\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SRNOM 贮备液和 JKHA 贮备液, CDOM 贮备液冷藏保存.

1.2.2 光降解实验

(1) CDOM 影响探究 取 12 支石英管各加 40 mL 不同浓度的 CDOM 溶液和 200 μL 的磺胺甲噁唑母液, 得到含不同种类和浓度 CDOM 的 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磺胺甲噁唑溶液. 将石英管放到 XPA-7 光化学反应仪, 选择 1000 W 的氙灯作为模拟太阳光光源, 进行光解实验, 滤光膜去除 320 nm 以下的紫外光, 控制反应温度约 25 $^{\circ}\text{C}$, 定期取 2 mL 样品(取样间隔 8 h, 照射时长共 48 h), 用高效液相色谱测定浓度, 以供分析. 同时另取一组石英管用锡纸包裹好, 以同样方法处理, 放置于相同环境下 24 h, 做黑暗对照.

(2) RIs 影响探究 添加 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂的异丙醇(IPA)、 $^1\text{O}_2$ 捕获剂四氢呋喃和 $^3\text{CDOM}^*$ 淬灭剂苯酚, 研究反应过程中激发三重态溶解有机物等活性中间体对磺胺甲噁唑间接光解的影响. 10 mg $\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4 种不同类型 CDOM 各取 40 mL 置于 50 mL 石英管中, 每种溶液 4 份, 取磺胺嘧啶母液加到石英管中, 配成分别含不同 CDOM 浓度均为 10 mg $\cdot\text{L}^{-1}$ 的磺胺甲噁唑 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液. 4 份相同溶液, 一份加 200 μL 的水作对照组, 另外 3 份分别加入 200 μL 的异丙醇、四氢呋喃和苯酚母液, 按上述实验光解、取样并检测. 为进一步了解 $^1\text{O}_2$ 的作用, 10 mg $\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4 种类型的 CDOM 各取 40 mL 于 50 mL 石英管, 每种 3 份, 磺胺甲噁唑母液取 200 μL 加到石英管中配成分别含不同 CDOM 浓度均为 10 mg $\cdot\text{L}^{-1}$ 的磺胺甲噁唑 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 于光反

应仪中光解, 3 份溶液一份通 O₂, 一份通 N₂, 另一份不处理, 间隔取样。

(3) pH 影响研究 取 40 mL、10 mg·L⁻¹ CDOM 贮备液, 加 200 μL 磺胺甲噁唑母液配成浓度是 10 μmol·L⁻¹ 的磺胺甲噁唑溶液, 每种 CDOM 4 份。将 4 份相同的溶液以 0.1 mol·L⁻¹ 盐酸和氢氧化钠溶液调节 pH 分别为 5、7、9 和 11, 并置于光反应仪按(1)中的条件光解、取样检测。

(4) 盐度影响探究 用 Milli-Q 水、标准海水以及 CDOM 母液配制盐度分别为 0、5‰、15‰、25‰ 和 35‰, 浓度为 10 mg·L⁻¹ 的 CDOM 溶液, 并加入 200 μL 磺胺甲噁唑母液配置成浓度为 10 μmol·L⁻¹ 的磺胺甲噁唑溶液。将溶液放进光反应仪按(1)中的条件实验并得出结果, 从而分析海水环境对于磺胺甲噁唑间接光解的影响。

(5) 硝酸根和碳酸氢根离子影响研究 用磺胺甲噁唑母液、JKHA 母液、硝酸钠以及 Milli-Q 水配制 NO₃⁻ 浓度分别是 0、10、20、30、40 μmol·L⁻¹ 的磺胺甲噁唑浓度是 10 μmol·L⁻¹ 的溶液。以同样方法配制碳酸氢根离子浓度为 0、1、2、3、4 mmol·L⁻¹ 的溶液。置于光反应仪按(1)中的条件光解实验并测定, 探究硝酸根离子和碳酸氢根离子的作用。

2 结果与讨论

2.1 不同种类及浓度的 CDOM 对磺胺甲噁唑 (SMZ) 光降解的影响

表 1 是不同浓度的 SRNOM 存在下, 分别置于光照和黑暗条件下两组 SMZ 浓度变化平均值, 各个实验 3 次平行, 测定的 SMZ 浓度的相对标准偏差范围为 1.4% ~ 6.8%, 实验结果的精密度较高, 重现性较好。可以看出, 相比较于黑暗组, 光照组的 SMZ 降解速率大大加快, 10 mg·L⁻¹ SRNOM 溶液中光照组

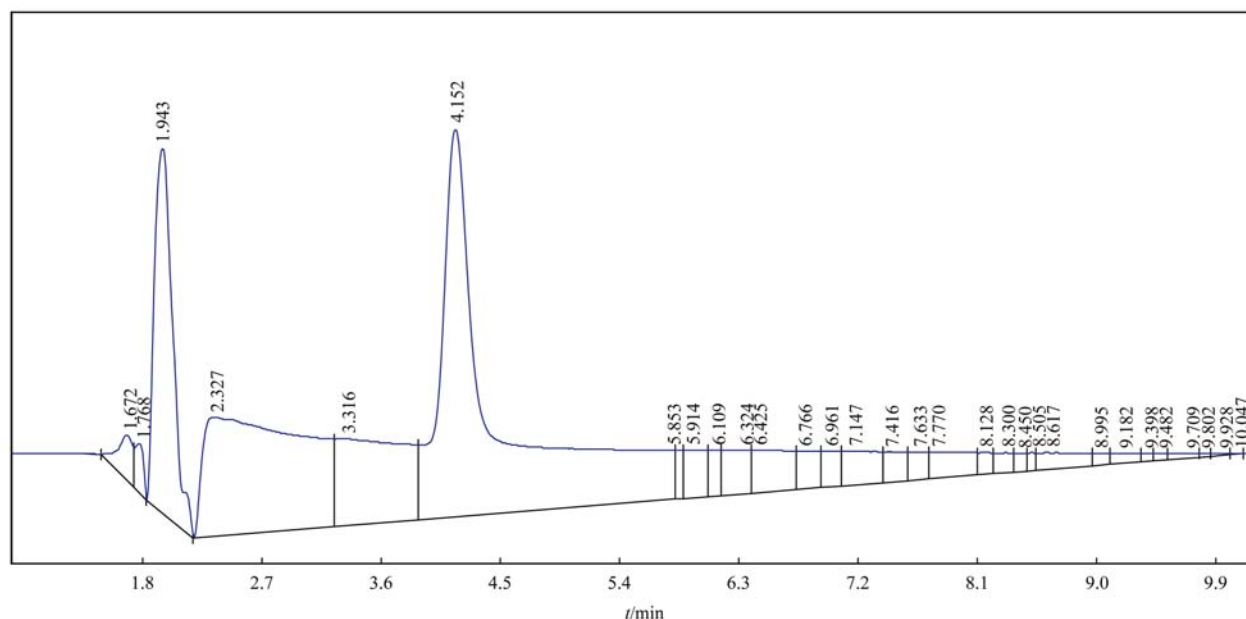
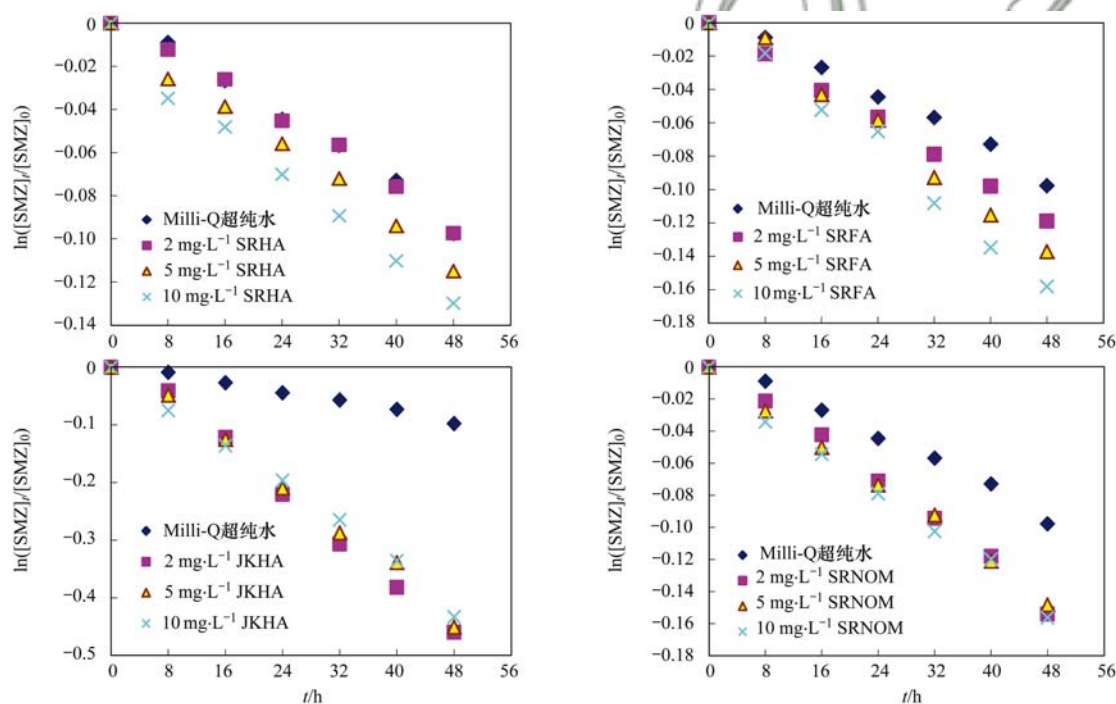
SMZ 的 24 h 降解率达 30.9%, 而黑暗组的降解率不足 4.1%。图 1 是 10 mg·L⁻¹ JKHA 存在下 SMZ 光照 40 h 的高效液相色谱图, 目标峰 SMZ 在 4.15 min 出峰, 峰型良好, 之后无其他产物峰出现。

4 种 CDOM (SRHA、SRFA、JKHA 和 SRNOM) 在 SMZ 光解中的作用如图 2 所示。Milli-Q 水对照组中 SMZ 的浓度随时间延长而降低, 表明照射光波长大于 320 nm 时直接光解仍在进行, 加入 CDOM 后增大的部分速率可作为 SMZ 的间接光降解速率。4 种 CDOM 对 SMZ 光降解均具有促进作用, 其中, SRHA 和 SRFA 溶液中, SMZ 的间接光解速率随 CDOM 浓度的增大而增快; 而在 JKHA 和 SRNOM 溶液中, SMZ 的间接光降解速率在测定范围内 CDOM 浓度为 2 mg·L⁻¹ 的条件下达到最大, 之后随着 CDOM 浓度的增大无明显变化。当 4 种 CDOM 在 2 mg·L⁻¹ 的低浓度条件下, JKHA、SRNOM 对 SMZ 间接光降解作用最为显著, 当 CDOM 浓度达到 10 mg·L⁻¹ 时, JKHA、SRNOM 对 SMZ 间接光降解作用远大于 SRHA 和 SRFA。各实验平行测定 3 次, 取平均值, 测得的各 SMZ 浓度的相对标准偏差均小于 7%。

CDOM 对于 SMZ 的间接光降解作用具有双重性。一方面, CDOM 光解过程中能够生成活性中间体 (RIs), 包括超氧自由基 (O₂^{-·})、过氧化氢 (H₂O₂)、羟基自由基 (·OH)、单线态氧 (¹O₂)、三线态 CDOM (³CDOM*) 等, 参与 SMZ 的间接光降解。另一方面, CDOM 会因吸光而屏蔽光辐射, 且浓度越高, 光屏蔽能力越强^[7~9], 同时, CDOM 作为一种光敏抑制剂, 还可以与 RIs 发生直接反应, 从而减弱有机污染物的间接光降解^[12]。CDOM 对 SMZ 光降解的这种促进或抑制作用的相对强弱变化, 是导致 SMZ 间接光降解速率随 CDOM 浓度增

表 1 不同浓度 SRNOM 存在下光照和黑暗条件下的 SMZ 测定结果

Table 1 Results of SMZ determination under light and dark conditions in the presence of different concentrations of SRNOM							
SRNOM /mg·L ⁻¹	降解时间 /h	光照组			黑暗组		
		峰面积	浓度 /μmol·L ⁻¹	相对标准 偏差/%	峰面积	浓度 /μmol·L ⁻¹	相对标准 偏差/%
2	0	241 531	10.79	4.3	239 069	10.68	2.7
	8	234 695	10.47	3.5	235 913	10.53	3.2
	16	206 007	9.15	5.2	232 208	10.36	2.9
	24	199 004	8.82	1.8	220 379	9.81	2.4
5	0	253 074	11.33	1.9	229 932	10.25	2.2
	8	234 958	10.49	3.4	225 923	10.07	3.8
	16	207 645	9.22	4.5	226 845	10.11	3.2
	24	203 162	9.02	5.6	224 238	9.99	4.7
10	0	216 473	9.63	3.5	230 952	10.30	1.8
	8	206 872	9.19	1.4	226 119	10.08	3.1
	16	178 320	7.87	2.8	224 884	10.02	4.5
	24	152 068	6.65	2.2	221 896	9.88	6.8

图1 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ JKHA 存在下 SMZ 光照 40 h 的液相色谱图Fig. 1 Chromatogram of SMZ irradiated in the presence of $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ JKHA for 40 h

$[\text{SMZ}]_t$ 表示 t 时刻的 SMZ 浓度; $[\text{SMZ}]_0$ 表示 SMZ 的初始浓度, 下同

图2 不同组分不同浓度的 CDOM 存在下磺胺甲噁唑 (SMZ) 的光降解情况

Fig. 2 Photodegradation of sulfamethoxazole (SMZ) in the presence of different concentrations of CDOM

加出现非线性变化的主要原因. 而不同来源 CDOM 对 SMZ 间接光降解作用的不同主要是由于 CDOM 组成不同、活性中间体的产生效率不同导致的.

2.2 CDOM 产生的活性中间体对磺胺甲噁唑 (SMZ) 间接光解的影响

CDOM 主要通过生成 RIs 来促进 SMZ 间接光降解进程, RIs 常被用作衡量水体对于有机污染物间接光降解能力的重要指标^[13]. Bahnmüller

等^[10,14]发现异丙醇对于 $\cdot\text{OH}$ 的屏蔽率高达98.4% ~ 99.6%, 而苯酚能够有效地抑制由 $^3\text{CDOM}^*$ 造成的 SMZ 的转化, 四氢呋喃常被用作 $^1\text{O}_2$ 的清除剂. 本文以异丙醇作为 $\cdot\text{OH}$ 的掩蔽剂, 以苯酚作为 $^3\text{CDOM}^*$ 的抑制剂, 以四氢呋喃作为 $^1\text{O}_2$ 的清除剂, 来研究 $\cdot\text{OH}$ 和 $^3\text{CDOM}^*$ 对 SMZ 间接光降解的作用, 实验结果如图 3. 加入异丙醇和苯酚后, SMZ 的间接光降解速率明显降低, 其中, 加入苯酚的反应液中, SMZ 的间接光

降解速率下降最显著, 这是由于苯酚除了抑制 $^3\text{CDOM}^*$ 外, 同时也会清除 $\text{HO}\cdot$, 加入苯酚与异丙醇后间接光降解速率减小量的差值可作为 $^3\text{CDOM}^*$ 作用下 SMZ 间接光解的速率. 从图 3 可以看出, $\cdot\text{OH}$ 和 $^3\text{CDOM}^*$ 对 SMZ 的间接光降解均有贡献. 在 SRHA、

SRFA 以及 SRNOM 溶液中, $\cdot\text{OH}$ 在 SMZ 间接光降解中皆处于主导地位, 而在 JKHA 溶液中, $^3\text{CDOM}^*$ 是 SMZ 间接光降解的主要贡献者. 加入四氢呋喃的 CDOM 溶液中, SMZ 光降解变化不明显, 表明 $^1\text{O}_2$ 在 SMZ 间接光转化过程中所起作用较小.

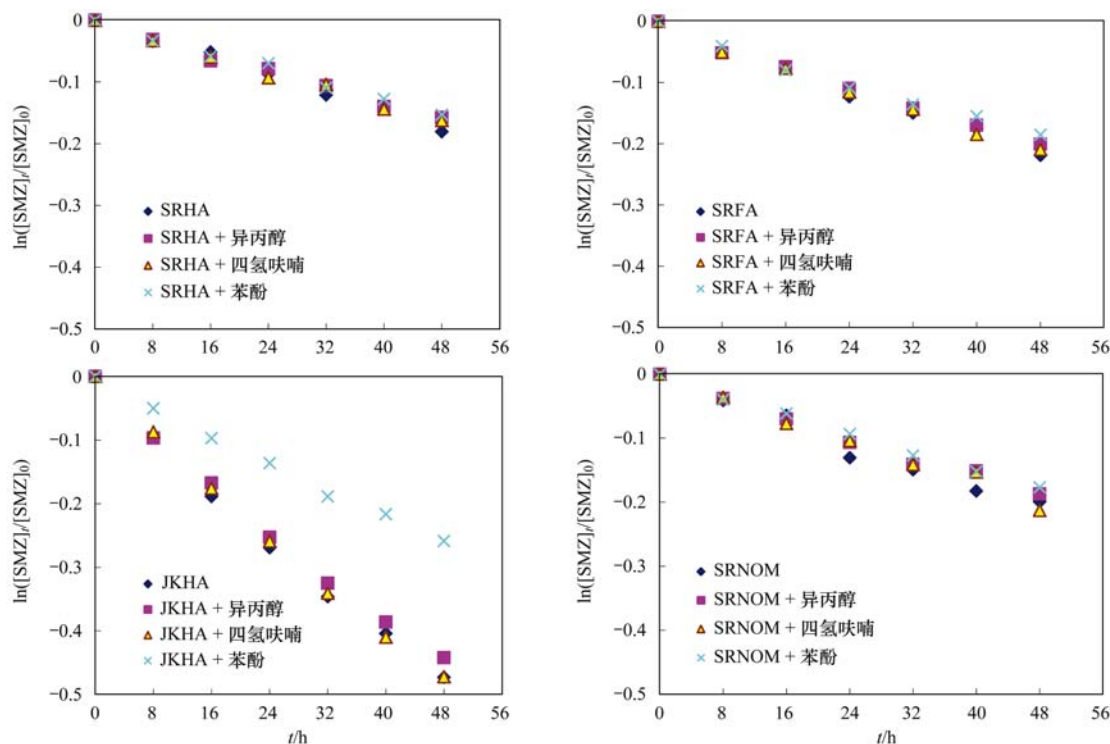


图3 添加不同 RIs 猝灭剂的 CDOM 存在下磺胺甲噁唑 (SMZ) 的光降解情况

Fig. 3 Photodegradation of sulfamethoxazole (SMZ) in the presence of CDOM with different RIs quenchers

O_2 是一种典型的三线态抑制剂, 通入 O_2 可使 $^3\text{CDOM}^*$ 的稳态浓度会被抑制到极小值^[15, 16]. 为了考察 $\text{HO}\cdot$ 和 $^3\text{CDOM}^*$ 在 SMZ 间接光降解中的作用, 向 CDOM 溶液中分别通入 O_2 和 N_2 , N_2 作为 O_2 的清除剂, 实验结果如图 4 所示.

在 4 种 CDOM 溶液中, 充 N_2 (无 O_2) 条件下, SMZ 的光降解速率急剧增大, 而充 O_2 条件下, SMZ 的光降解速率略有减小, 这种情况说明 $^3\text{CDOM}^*$ 在 SMZ 光降解过程中起着重要作用, 是 SMZ 间接光降解的主要影响因子. $\cdot\text{OH}$ 对于 SMZ 的间接光降解作用相对较小.

2.3 溶液 pH 值对磺胺甲噁唑 (SMZ) 间接光解的影响

水体 pH 值的变化能够改变各种离子、CDOM 以及其他溶解物质的存在形态和理化性质, 影响水体中 RIs 生成及氧化活性, 对水中有机污染物的降解有重要影响^[17, 18]. 为研究 pH 对于 SMZ 间接光降解的影响, 配制了不同 pH 值(5、7、9、11)的 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SMZ 溶液进行间接光降解实验, 结果如图 5 所示. SMZ 间接光解速率在 4 种 CDOM 溶液中的变化趋势基本一致, 当 pH 为 7~9 时, SMZ 的间接

光降解速率变化不明显, 当 pH = 11 时, SMZ 的光降解能力显著增强, 是因为随着 pH 值的升高, SMZ 的去质子化程度增大, 使 SMZ 的电子密度升高, 有利于 RIs 进行亲电攻击. 同时, pH 值的升高也有利于 RIs 的生成. Chen 等^[19]发现 pH 越高 CDOM 的降解能力越强, 其产生 RIs 的能力也随着 pH 的升高而增强. Garoma 等^[20]发现水体中 $\cdot\text{OH}$ 稳态浓度水平会随着 pH 的升高而升高.

2.4 盐度对磺胺甲噁唑 (SMZ) 间接光解的影响

以 SMZ 母液、JKHA 贮备液、Milli-Q 水以及 IAPSO 国际标准海水配制盐度分别为 0、5‰、15‰、25‰、30‰和 35‰的 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SMZ 溶液进行光降解实验, 结果如图 6. 当盐度从 0 增大 5 时, SMZ 的光降解速率显著升高, 之后 SMZ 的光降解速率随着盐度的增大而缓慢增大. 海水中有机的光降解主要由海水的离子强度和卤素离子决定^[21]. Parker 等^[21]发现由于离子强度的作用, 海水中 $^3\text{CDOM}^*$ 的稳态浓度是淡水条件下的两倍, 有利于有机物污染物的光降解. 而卤素离子与 $\text{HO}\cdot$ 反应后生成的卤素活性自由基能加快有机物污染物的降解^[22]. 然而, 卤素离子对于激发态物质具有较强

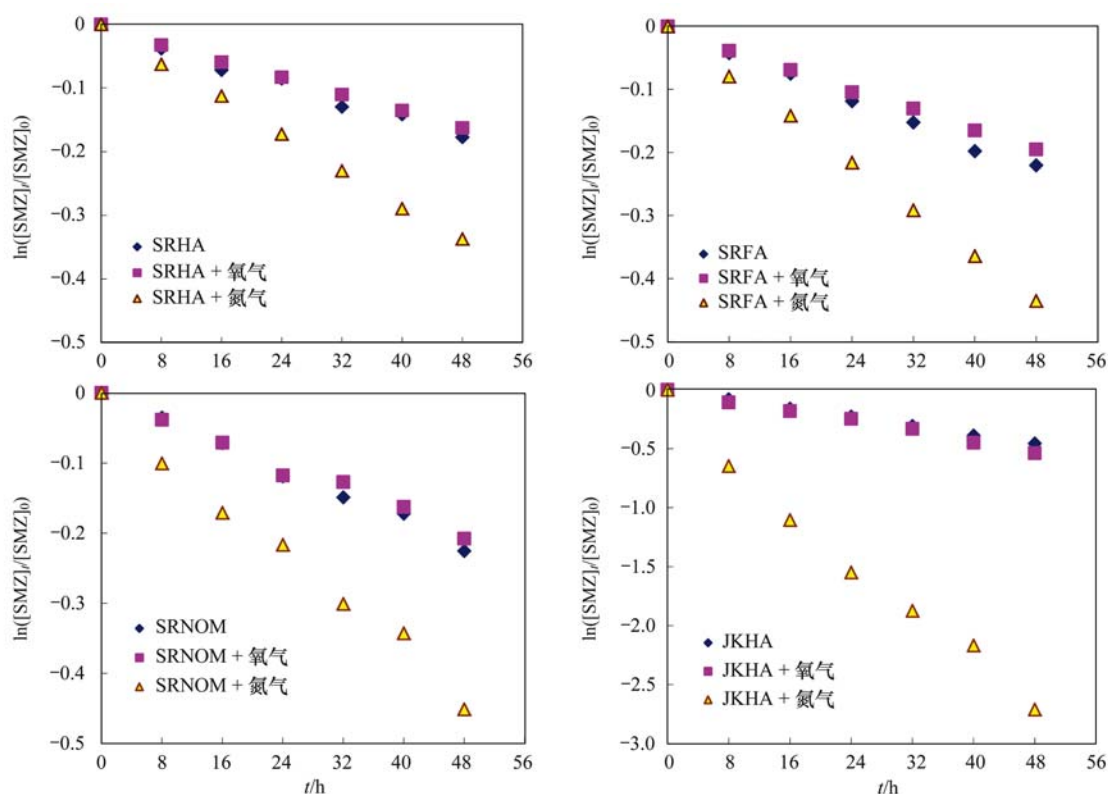


图4 分别同入氧气、氮气的CDOM存在下磺胺甲噁唑(SMZ)的光降解情况

Fig. 4 Photodegradation of sulfamethoxazole (SMZ) in the presence of CDOM with oxygen and nitrogen, respectively

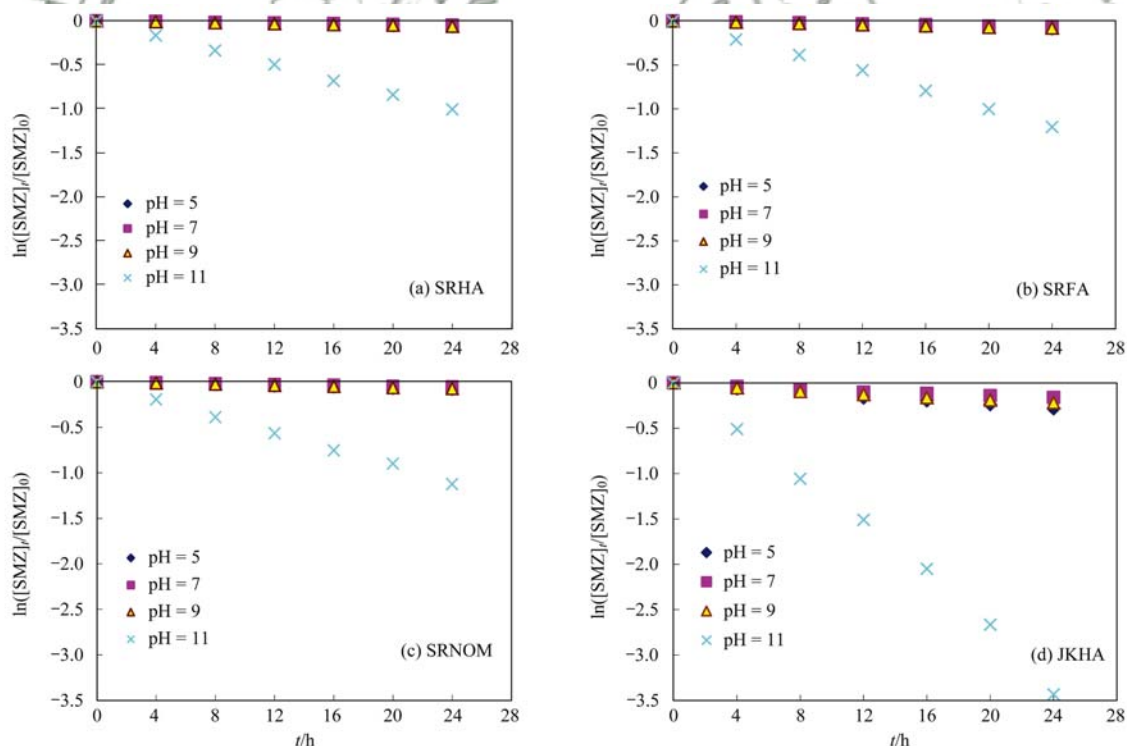


图5 pH不同的CDOM存在下磺胺甲噁唑(SMZ)的光降解情况

Fig. 5 Photodegradation of sulfamethoxazole (SMZ) under different pH values of CDOM

的猝灭能力^[23],当卤素离子浓度较高时,这种猝灭作用就会显现出来.另外,盐度的增加有利于CDOM光解产生水合离子^[24],促进 H_2O_2 的生成^[25],从而有利于海水中 $\text{HO}\cdot$ 水平的升高^[26].

2.5 硝酸根离子和碳酸氢根离子对磺胺甲噁唑(SMZ)间接光解的影响

硝酸根离子也是海水中常见的阴离子之一.有研究发现硝酸根离子在光照的条件下可以生成 $\cdot\text{OH}$

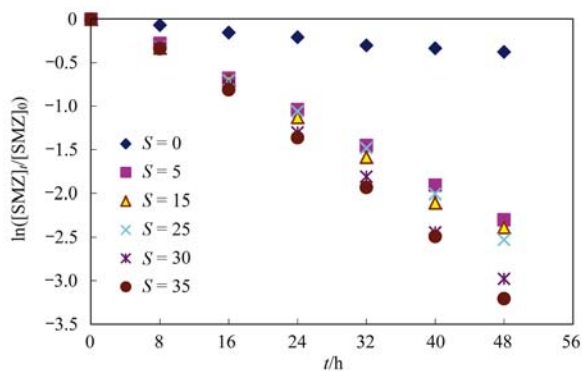


图6 盐度不同的 CDOM 存在下磺胺甲噁唑 (SMZ) 的光降解情况

Fig. 6 Photodegradation of sulfamethoxazole (SMZ) in the presence of CDOM with different salinities

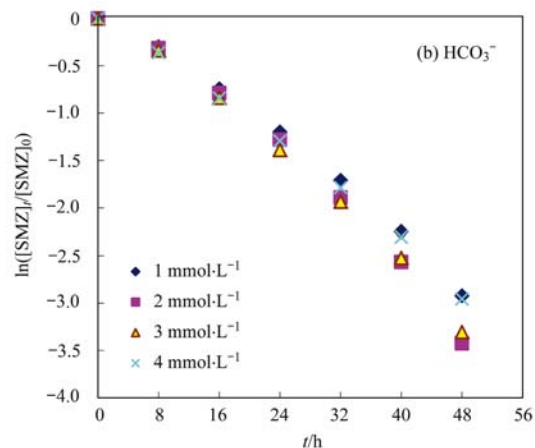
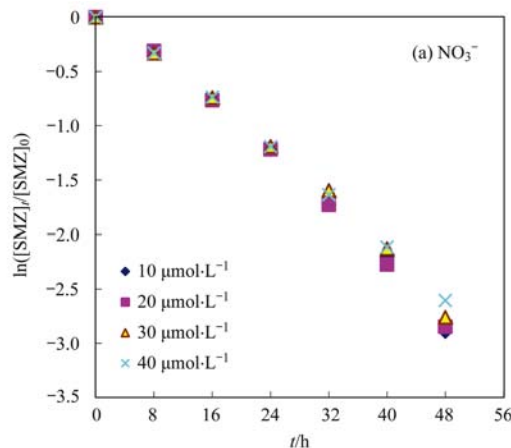


图7 不同硝酸根离子和碳酸根离子浓度梯度下的 CDOM 存在下磺胺甲噁唑 (SMZ) 的光降解情况

Fig. 7 Photodegradation of sulfamethoxazole (SMZ) in the presence of CDOM with different nitrate and carbonate ion concentration gradients

碳酸氢根离子是海水中的常见离子, 能与羟基自由基发生反应生成碳酸自由基 ($\cdot\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$), 由于碳酸自由基与部分有机污染物的反应速率常数大于 $\text{HO}\cdot$ 的反应速率常数, 能够促进这些污染物更快地降解^[31]. 为研究碳酸氢根离子对 SMZ 光降解的作用, 配制浓度为 (1、2、3 和 4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)、盐度为 30‰ 的 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SMZ 溶液, 光降解实验结果如图 7. 碳酸氢根离子对 SMZ 的光降解具有轻微促进作用, 随碳酸氢根离子浓度增大, 促进作用减弱.

3 结论

(1) 实验所用 4 种 CDOM 对 SMZ 光降解均具有促进作用. 当 4 种 CDOM 在 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低浓度条件下, JKHA、SRNOM 对 SMZ 间接光降解作用较为显著, 当 CDOM 浓度达到 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, JKHA、SRNOM 对 SMZ 间接光降解作用远大于 SRHA 和 SRFA. 不同来源 CDOM 对 SMZ 间接光降解作用的不同主要是由于 CDOM 组成不同、活性中间体的产

以促进水体中有机污染物的光降解^[27]. 为研究硝酸根离子对于 SMZ 光降解的作用, 本文中配制了不同硝酸根浓度 (10、20、30 以及 40 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的盐度为 30‰ 的 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SMZ 溶液, 光降解实验结果如图 7 所示. 硝酸根离子对 SMZ 光降解的影响不显著. 硝酸根离子的光解过程中总是伴随着亚硝酸根离子的产生^[28, 29], 而亚硝酸根离子又是 $\cdot\text{OH}$ 的掩蔽剂^[30], 即硝酸根离子在光解过程中即是 $\cdot\text{OH}$ 的生产者, 又是 $\cdot\text{OH}$ 的消费者, 当 $\cdot\text{OH}$ 生成量大于亚硝酸根离子生成量时, 硝酸根离子就会对有机污染物光解起促进作用; 而当 $\cdot\text{OH}$ 生成量小于亚硝酸根离子生成量时, 硝酸根离子就会对于有机污染物光解产生抑制作用.

生效率不同导致的.

(2) SMZ 间接光降解主要由 CDOM 光降解产生的 $^3\text{CDOM}^*$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 等活性中间体诱发, 不同活性中间体对于 SMZ 间接光降解的作用不同, 其中, $^3\text{CDOM}^*$ 是 SMZ 间接光降解的主要贡献者, $\cdot\text{OH}$ 亦有贡献, 而 $^1\text{O}_2$ 在 SMZ 间接光转化过程中的作用不显著.

(3) 水体 pH 值影响水体中 RIs 生成及氧化活性, 当 pH 为 7~9 时, SMZ 的间接光降解速率变化不明显, 当 pH = 11 时, SMZ 的光降解能力显著增强. pH 值升高, 有利于 RIs 的生成和亲电攻击.

(4) 盐度对有机物污染物间接光降解的影响主要来源于离子强度和卤素离子. 当盐度从 0 增大到 5‰ 时, SMZ 的光降解速率显著升高, 之后 SMZ 的光降解速率随着盐度的增大而缓慢增大. 硝酸根离子对 SMZ 光降解的影响不显著. 碳酸氢根离子对 SMZ 的光降解具有轻微促进作用, 随碳酸氢根离子浓度增大, 促进作用减弱.

参考文献:

- [1] McNeill K, Canonica S. Triplet state dissolved organic matter in aquatic photochemistry: reaction mechanisms, substrate scope, and photophysical properties [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2016, **18**(11): 1381-1399.
- [2] Vione D, Minella M, Maurino V, *et al.* Indirect photochemistry in sunlit surface waters: photoinduced production of reactive transient species[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2014, **20**(34): 10590-10606.
- [3] Remucal C K, Ginder-Vogel M. A critical review of the reactivity of manganese oxides with organic contaminants [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, **16**(6): 1247-1266.
- [4] Sharpless C M, Blough N V. The importance of charge-transfer interactions in determining chromophoric dissolved organic matter (CDOM) optical and photochemical properties [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014, **16**(4): 654-671.
- [5] Trovó A G, Nogueira R F P, Agüera A, *et al.* Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: persistence, toxicity and photoproducts assessment[J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(10): 1292-1298.
- [6] Xu H M, Cooper W J, Jung J, *et al.* Photosensitized degradation of amoxicillin in natural organic matter isolate solutions [J]. *Water Research*, 2011, **45**(2): 632-638.
- [7] Yang W L, Ben Abdelmelek S, Zheng Z, *et al.* Photochemical transformation of terbutaline (pharmaceutical) in simulated natural waters: degradation kinetics and mechanisms[J]. *Water Research*, 2013, **47**(17): 6558-6565.
- [8] Porras J, Bedoya C, Silva-Agreto J, *et al.* Role of humic substances in the degradation pathways and residual antibacterial activity during the photodecomposition of the antibiotic ciprofloxacin in water[J]. *Water Research*, 2016, **94**: 1-9.
- [9] Zhang S Y, Chen J W, Xie Q, *et al.* Comment on "Effect of dissolved organic matter on the transformation of contaminants induced by excited triplet states and the hydroxyl radical" [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(18): 7945-7946.
- [10] Bahnmüller S, Von Gunten U, Canonica S. Sunlight-induced transformation of sulfadiazine and sulfamethoxazole in surface waters and wastewater effluents[J]. *Water Research*, 2014, **57**: 183-192.
- [11] Ryan C C, Tan D T, Arnold W A. Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent[J]. *Water Research*, 2011, **45**(3): 1280-1286.
- [12] McKay G, Couch K D, Mezyk S P, *et al.* Investigation of the coupled effects of molecular weight and charge-transfer interactions on the optical and photochemical properties of dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(15): 8093-8102.
- [13] Li R, Zhao C, Yao B, *et al.* Photochemical transformation of aminoglycoside antibiotics in simulated natural waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(6): 2921-2930.
- [14] Wenk J, Canonica S. Phenolic antioxidants inhibit the triplet-induced transformation of anilines and sulfonamide antibiotics in aqueous solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(10): 5455-5462.
- [15] Kieber R J, Zhou X L, Mopper K. Formation of carbonyl compounds from UV-induced photodegradation of humic substances in natural waters: fate of riverine carbon in the sea [J]. *Limnology and Oceanography*, 1990, **35**(7): 1503-1515.
- [16] 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.
- [17] Dubbini A, Censi R, Martena V, *et al.* Influence of pH and method of crystallization on the solid physical form of indomethacin[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2014, **473**(1-2): 536-544.
- [18] McCabe A J, Arnold W A. Reactivity of triplet excited states of dissolved natural organic matter in stormflow from mixed-use watersheds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(17): 9718-9728.
- [19] Chen Y, Jiang X, Xiao K K, *et al.* Enhanced volatile fatty acids (VFAs) production in a thermophilic fermenter with stepwise pH increase-investigation on dissolved organic matter transformation and microbial community shift[J]. *Water Research*, 2017, **112**: 261-268.
- [20] 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.
- [21] Parker K M, Pignatello J J, Mitch W A. Influence of ionic strength on triplet-state natural organic matter loss by energy transfer and electron transfer pathways [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(19): 10987-10994.
- [22] Yang Y, Pignatello J J, Ma J, *et al.* Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(4): 2344-2351.
- [23] Formosinho S J, Arnaut L G. Some new perspectives on electron transfer reactions through the intersecting-state model [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1994, **82**(1-3): 11-29.
- [24] Assel M, Laenen R, Laubereau A. Ultrafast electron trapping in an aqueous NaCl-solution[J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, **289**(3-4): 267-274.
- [25] Osburn C L, O'Sullivan D W, Boyd T J. Increases in the longwave photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in coastal waters[J]. *Limnology and Oceanography*, 2009, **54**(1): 145-159.
- [26] Anastasio C, Newberg J T. Sources and sinks of hydroxyl radical in sea-salt particles[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, **112**(D10): D10306.
- [27] Mack J, Bolton J R. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, **128**(1-3): 1-13.
- [28] Wagner I, Strehlow H, Busse G. Flash photolysis of nitrate ions in aqueous solution [J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1980, **123**(1): 1-33.
- [29] Zafiriou O C, True M B. Nitrite photolysis in seawater by sunlight[J]. *Marine Chemistry*, 1979, **8**(1): 9-32.
- [30] Ross F, Ross A B. Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution; III Hydroxylradical and perhydroxyl radical ions[M]. NSRDS-NBS 59. National Bureau of Standards, Washington, D. C., US Government Printing Office, 1977.
- [31] Lin A Y C, Wang X H, Lee W N. Phototransformation determines the fate of 5-fluorouracil and cyclophosphamide in natural surface waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(9): 4104-4112.

CONTENTS

Cause and Effect Evaluation of PM _{2.5} During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016	LÜ Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, <i>et al.</i>	(1)
Effects of Emission Reductions of Key Sources on the PM _{2.5} Concentrations in the Yangtze River Delta	YU Yan, WANG Ze-hua, CUI Xue-dong, <i>et al.</i>	(11)
Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai	DAI Hai-xia, AN Jing-yu, LI Li, <i>et al.</i>	(24)
Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the PM _{2.5} Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing	CHEN Hui, LI Qing, LI Ying, <i>et al.</i>	(33)
Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WANG Hai-lin, LIU Qiong, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i>	(44)
Impact of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong	ZHAO Wei, GAO Bo, LIU Ming, <i>et al.</i>	(55)
Transport Characteristics of PAN and O ₃ in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer	YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i>	(67)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} Chemical Components in Chengdu in Winter	WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, <i>et al.</i>	(76)
Transport Pathways and Potential Sources of PM _{2.5} During the Winter in Zhengzhou	DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, <i>et al.</i>	(86)
Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in PM _{2.5} During Spring in Changzhou	LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i>	(94)
Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel	SUN Lu-na, LIU Yan, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i>	(104)
Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles	MEI De-qing, ZHU Zong-ning, SUN Tian-shuo, <i>et al.</i>	(114)
Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP	YANG Liu, ZHANG Bin, WANG Kang-hui, <i>et al.</i>	(121)
Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant	RUAN Ren-hui, TAN Hou-zhang, DUAN Yu-feng, <i>et al.</i>	(126)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing	ZHANG Li-kun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i>	(135)
Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning Using Selective Catalytic Reduction Equipment	REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, <i>et al.</i>	(143)
Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin	GUI Juan, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i>	(149)
Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer	CHENG Qiong, ZHUANG Wan-e, WANG Hui, <i>et al.</i>	(157)
Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary	ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, <i>et al.</i>	(164)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on UV-Vis and EEMs	ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(172)
Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir	LI Kai, WANG Xiao-dong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(185)
Water-Air Interface CO ₂ Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing Factors	LUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue	(192)
Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application	LI Yuan, LI Yun-mei, GUO Yu-long, <i>et al.</i>	(200)
Nitrification Rates and Pollution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiuli Stream, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, <i>et al.</i>	(211)
Distribution and Bioavailability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu	DING Yao, OUYANG Li-li, SHI Qing, <i>et al.</i>	(219)
Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section)	LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, <i>et al.</i>	(228)
Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan	(239)
Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin	ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, <i>et al.</i>	(248)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing	FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, <i>et al.</i>	(256)
Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics	QU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, <i>et al.</i>	(263)
Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water	LI Cong-he, CHE Xiao-wei, BAI Ying, <i>et al.</i>	(273)
Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS ₂ /BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities	ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, <i>et al.</i>	(281)
Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water	NI Yong-jiong, CHENG Yong-qing, XU Meng-yuan, <i>et al.</i>	(293)
Adsorption of Cr(VI) in Water by Malfanite Modified with Different LDHs Coatings	ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, <i>et al.</i>	(300)
Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water	XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, <i>et al.</i>	(310)
Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese	TANG Li-peng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i>	(318)
Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage	HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i>	(327)
Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitrification in the O/A-F/F Mode	CUI You-wei, JIN Chang-lin, WANG Hao-han, <i>et al.</i>	(336)
Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System	ZHEN Jian-yuan, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i>	(343)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System	WANG Xiao-xia, ZHEN Jian-yuan, ZHAO Ji, <i>et al.</i>	(352)
Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Urban Sewage Based on a Post-Partial Denitrification AOA-SBR Process	GONG Xiu-zhen, YU De-shuang, YUAN Meng-fei, <i>et al.</i>	(360)
Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, LAO Hui-mei, <i>et al.</i>	(369)
Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i>	(376)
Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest	YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, <i>et al.</i>	(383)
Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields	FENG Xi, JIANG Chang-sheng, PENG Xiao-le, <i>et al.</i>	(392)
Response of the Soil N ₂ O Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil	HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, <i>et al.</i>	(401)
Community Structure of CO ₂ -fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas	ZHANG Shuang-shuang, JIN Zhen-jiang, JIA Yuan-hang, <i>et al.</i>	(412)
Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Danjiangkou Reservoir, China	SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, <i>et al.</i>	(421)
Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria	JIA Qian-qian, LI Wei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i>	(430)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter	WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, <i>et al.</i>	(437)
Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang	YANG Wei-guang, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping	(445)
Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin	LIN Cheng-qi, HUANG Hua-bin, HU Gong-ren, <i>et al.</i>	(453)
Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake	XU Yi-yuan, HE Tian-rong	(461)
Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in <i>Sedum aizoon</i>	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(470)
Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress	WANG Qi-fan, GUO Wei, CHANG Qing, <i>et al.</i>	(480)
Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region	WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, <i>et al.</i>	(488)
Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity	ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, <i>et al.</i>	(496)
Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation	FENG Ke, XU Dan-hua, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i>	(504)