

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



2020

Vol.41 No.5
第41卷 第5期

目次

上海大气 PM _{2.5} 来源解析对比: 基于在线数据运用 3 种受体模型	周敏 (1997)
不同浓度臭氧对单颗粒气溶胶化学组成的影响	吴梦曦, 成春雷, 黄渤, 李梅, 陈多宏 (2006)
二次有机气溶胶壳对氯化钠核吸湿性的影响: 基于单颗粒微观尺度	张淑佳, 徐亮, 郭新梅, 黄道, 李卫军 (2017)
城区与县区不同空气质量下碳组分污染特征对比分析	李欣悦, 张凯山, 邓林俐, 向铎鹏, 武文琪, 殷子渊 (2026)
临沂市 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 中元素分布特征及来源解析	陆平, 赵雪艳, 殷宝辉, 张楠, 王歆华, 余浩, 杨文, 王晓丽 (2036)
西安市秋冬季市区与山区微生物气溶胶组成特征及来源	谢雯文, 路瑞, 慕飞飞, 戚玉珍, 白文艳, 李彦鹏 (2044)
北京市典型餐饮企业大气污染物排放特征	何万清, 王天意, 邵霞, 聂磊, 石爱军 (2050)
基于随机森林模型的中国 PM _{2.5} 浓度影响因素分析	夏晓圣, 陈菁菁, 王佳佳, 程先富 (2057)
大气污染联合治理分区视角下的中国 PM _{2.5} 关联关系时空变异特征分析	杨文涛, 黄慧坤, 魏东升, 赵斌, 彭焕华 (2066)
基于地-空观测数据的粤港澳大湾区大气污染调查及时空演变特征	王耀庭, 梁加成, 郑祚芳, 李青春, 李威, 窦俊 (2075)
龙子祠泉域岩溶地下水水化学特征及成因	唐春雷, 郑秀清, 梁永平 (2087)
三峡水库总磷时空变化特征及滞留效应分析	唐小娅, 童思陈, 黄国鲜, 许光祥, 李丹 (2096)
三峡水库汛后蓄水期典型支流溶解氧与叶绿素 a 垂向分布特征	杨凡, 纪道斌, 王丽婧, 李虹, 李莹杰 (2107)
汉丰湖正式运行年水体营养盐分布特征	付适, 倪九派, 何丙辉, 李天阳, 唐毅, 钱田, 向可翠 (2116)
白洋淀水体富营养化和沉积物污染时空变化特征	刘鑫, 史斌, 孟晶, 周云桥, 可欣, 王铁宇 (2127)
新安江水库悬浮颗粒物时空分布、沉降通量及其营养盐效应	史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 刘明亮, 虞左明, 吴志旭, 郑文婷, 王裕成, 笄文怡, 胡林娜 (2137)
不同水文情景下高邮湖、南四湖和东平湖有色可溶性有机物的生物可利用性特征	张柳青, 石玉, 李元鹏, 郭燕妮, 周蕾, 周永强, 张运林, 杨艳 (2149)
水源水库藻类功能群落演替特征及水质评价	李衍庆, 黄廷林, 张海涵, 温成成, 杨尚业, 林子深, 高欣 (2158)
人工强制混合对金盆水库水体藻类群落结构时空演替的影响	王晨旭, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 徐金兰, 司凡, 张晗, 路林超 (2166)
雄安新区-白洋淀冬季冰封期水体好氧反硝化菌群落空间分布特征及驱动因素	周石磊, 孙悦, 岳智丞, 张航, 王周强, 刘世崇, 彭瑞哲, 苑世超, 李再兴, 崔建升 (2177)
分层型水库水体好氧不产氧光合细菌时空演替特征	张海涵, 王燕, 黄廷林, 王晨旭, 路林超, 司凡, 李楠, 刘凯文, 闫苗苗, 苗雨甜 (2188)
大型通江湖泊有色可溶性有机物对不同水文情景的响应	郭燕妮, 李元鹏, 石玉, 张柳青, 周蕾, 周永强, 张运林, 韩龙飞 (2198)
秦岭北麓河流夏季有色溶解有机物分布特征及影响因素	林子深, 黄廷林, 杨尚业, 温成成, 李衍庆, 周石磊, 宋选社 (2210)
长江下游流水体中多环芳烃的分布及生态风险评估	贾天琪, 雷荣荣, 武小琳, 倪涛涛, 孙树睿, 郭伟, 刘文彬 (2221)
太湖水体中 NSAIDs 的时空分布规律和生态风险评价	廉杰, 李祎飞, 王晓喧, 叶彬, 邹华, 史红星 (2229)
8 种典型 PhACs 在水中的赋存、生态风险及其对大型溞的影响	徐鑫磊, 刘建超, 陆光华 (2239)
我国南方桉树人工林区水库沉积物污染物的分布特征及迁移规律	朱雅, 李一平, 罗凡, 李荣辉, 黄列, 程一鑫, 蒋裕丰 (2247)
基于连续监测的城市内河返黑返臭机制初探: 以南宁市二坑溪为例	李永新, 王威, 何妹, 申泰铭 (2257)
城郊流域源汇景观格局与水体抗生性的关系	李敏, 唐剑峰, 陈利顶, 赵方凯, 冯青郁, 杨磊 (2264)
城市雨水径流中溶解性有机物的分子化学多样性	聂云汉, 陈浩, 李磊, 朱奔, 赵昕, 贾其隆, 徐慧婷, 叶建锋 (2272)
方解石/氯磷灰石混合物添加对水体内源磷迁移转化的调控效应和机制	柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 常明玥, 吴俊麟, 辛慧敏, 黄良君 (2281)
不同环境条件下水铁矿和针铁矿纳米颗粒稳定性	王智巧, 马杰, 陈雅丽, 翁莉萍, 顾亚陶, 李永涛 (2292)
向日葵秸秆生物炭强化 Fe(III)/S ₂ O ₈ ²⁻ 体系降解苯甲酸	孙鹏, 张凯凯, 张玉, 张延荣 (2301)
非活化单过硫酸盐降解柳氮磺胺吡啶: 动力学及机制	丁曦, 张学维, 周润生, 宋哲, 严佳颖, 周磊, 修光利 (2310)
贵州某规模化养猪场废水中抗生素的污染特征及去除效果	杨钊, 李江, 向福亮, 李彦澄, 马凯, 谢锋 (2320)
新型填料 A/O 生物滤池处理低碳氮比农村污水脱氮	赵远哲, 杨永哲, 王海燕, 储昭升, 常洋, 董伟羊, 闫国凯, 王欢, 李丛宇 (2329)
贫营养好氧反硝化菌株的脱氮特性及氮/碳平衡分析	文刚, 王彤, 黄廷林, 万琪琪, 曹瑞华, 寇莉青, 杨尚业 (2339)
连续流 SNAD 工艺处理猪场沼液启动过程中微生物种群演变及脱氮性能	秦嘉伟, 信欣, 鲁航, 张萍萍, 王露蓉, 邹长武, 郭俊元 (2349)
不同培养条件厌氧氨氧化颗粒污泥性质及微生物群落结构差异	姜澄, 郭萌蕾, 谢军祥, 常尧枫, 谢嘉玮, 陈重军, 沈耀良 (2358)
反硝化除磷耦合部分亚硝化-厌氧氨氧化一体式工艺的启动	陈亚, 印雯, 张星星, 张钰, 宋吟玲, 吴鹏, 徐乐中 (2367)
土壤环境承载力评价体系构建与应用	李笑诺, 丁寿康, 陈卫平, 王夏晖, 吕斯丹, 刘睿 (2373)
磁性生物炭的合成及对土壤重金属污染的钝化效果	王俊楠, 程珊珊, 展文豪, 任强, 马晓宇, 王洋洋 (2381)
还原增溶强化 EGTA 淋洗修复重金属污染土壤	张金永, 朱玉婷, 王明新, 韩堂, 葛嘉琦 (2390)
不同价态铬和土壤理化性质对大麦根系毒性阈值的影响	付平南, 贡晓飞, 罗丽韵, 王琪, 李花粉 (2398)
生物炭施用对紫色土旱坡地土壤氮流失形态及通量的影响	王舒, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 慈恩, 徐国鑫, 李妍, 高明 (2406)
长期撂荒恢复土壤团聚体组成与有机碳分布关系	王兴, 钟泽坤, 张欣怡, 吴少君, 卢绪巧, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (2416)
施用生物炭对壤土土壤微生物代谢养分限制和碳利用效率的影响	王强, 耿增超, 许晨阳, 郭靖宇, 李倩倩, 刘莉丽, 赵汉红, 杜旭光 (2425)
间种高粱及施用大颗粒尿素对茶园 N ₂ O 排放的影响	张珂彬, 刘新亮, 康曼, 王毅, 沈健林, 李勇 (2434)
缙云山森林植被类型对土壤 N ₂ O 相关功能微生物的影响	王盛燕, 王富华, 罗东海, 吕盛, 王子芳, 高明 (2445)
咸水滴灌对棉田土壤 N ₂ O 排放和反硝化细菌群落结构的影响	郭慧楠, 马丽娟, 黄志杰, 李美琪, 侯振安, 阎伟 (2455)
有机质提升对酸性红壤氮循环功能基因及功能微生物的影响	储成, 吴赵越, 黄欠如, 韩成, 钟文辉 (2468)
模拟酸雨对毛竹阔叶林过渡带土壤真菌结构及其多样性的影响	王楠, 潘小承, 王传宽, 白尚斌 (2476)
海洋沉积物中细菌 DNA 和 RNA 水平群落差异	李明月, 杨雨虹, 米铁柱, 贺惠, 甄毓 (2485)
2003 ~ 2013 年中国湿地变化的空间格局与关联性	周婷, 马姣姣, 徐颂军 (2496)

非活化单过硫酸盐降解柳氮磺胺吡啶:动力学及机制

丁曦^{1,2}, 张学维¹, 周润生¹, 宋哲¹, 严佳颖¹, 周磊^{1,2,3*}, 修光利^{1,2,3}

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 上海 200237; 2. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海市环境保护化学污染物环境标准与风险管理重点实验室, 上海 200237; 3. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092)

摘要: 基于硫酸根自由基的活化单过硫酸盐(peroxymonosulfate, PMS)的高级氧化技术已被广泛应用于污染物去除过程,但有关利用 PMS 直接氧化去除有机污染物的研究尚不充分. 本研究系统地考察了柳氮磺胺吡啶(sulfasalazine, SSZ)在 PMS 直接氧化过程中的降解动力学及降解途径. 结果表明,SSZ 的降解符合准一级反应动力学规律,增加 PMS 浓度或提高离子强度能够加快 SSZ 的降解速率;碱性条件有利于反应进行;Cl⁻的存在显著促进了 SSZ 的降解;地表水会抑制 SSZ 的降解. 通过质谱分析及活性位点鉴定,推测羟基化和 SO₂ 基团挤脱反应是氧化的主要途径. 本研究为基于非活化 PMS 去除水中磺胺类抗生素的应用可行性提供了依据.

关键词: 柳氮磺胺吡啶; 单过硫酸盐; 非自由基; 动力学; 中间产物

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)05-2310-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201910140

Non-activated Peroxymonosulfate-Induced Degradation of Sulfasalazine: Kinetics and Mechanism Investigations

DING Xi^{1,2}, ZHANG Xue-wei¹, ZHOU Run-sheng¹, SONG Zhe¹, YAN Jia-ying¹, ZHOU Lei^{1,2,3*}, XIU Guang-li^{1,2,3}

(1. National Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Processes, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Environmental Standards and Risk Management of Chemical Pollutants, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China)

Abstract: Sulfate-radical-based advanced oxidation technologies by activation of peroxymonosulfate (PMS) have been widely applied for decontamination of wastewater, although our knowledge on the direct oxidation of organic contaminants by PMS is still limited. In this study, the direct interaction between PMS and sulfasalazine (SSZ), a widely used antibiotic, was investigated systematically, including the reaction kinetics and transformation pathways. The results revealed that SSZ degradation obeyed a pseudo-first-order kinetic model and increasing initial PMS concentration or ionic strength could accelerate the degradation rates; alkaline conditions were beneficial to SSZ removal by PMS; and the presence of Cl⁻ markedly promoted SSZ decay. The degradation of SSZ by PMS was inhibited in surface water. By using liquid chromatography-mass spectrometry as well as reaction site identification, two different oxidation pathways were proposed, including hydroxylation and SO₂ extrusion. The findings obtained in this study could help to evaluate the feasibility of decontamination of sulfonamide antibiotics by non-activated PMS.

Key words: sulfasalazine; peroxymonosulfate; non-activation; kinetics; transformation products

磺胺类抗生素(sulfonamides, SAs)是地表水中一种常见的污染物,其被广泛应用于医疗、畜牧业和水产养殖业等^[1]. SAs 难以被动物体完全吸收,绝大部分会通过粪尿排出体外从而进入环境^[2],导致其在全球范围内的检出率和检出浓度均相对较高^[1]. 目前已有研究发现水环境中的 SAs 可能会通过诱导水生生物体内抗氧化酶活性的变化而造成机体的氧化应激效应,进而诱发水生生物的毒性^[3]. 磺胺类抗生素在水体环境中的污染已成为一个日益严重的环境问题^[4].

基于活化过硫酸盐(PS)和单过硫酸盐(PMS)产生硫酸根自由基(SO₄^{•-})的高级氧化技术(SR-

AOP)是去除水中磺胺类抗生素的有效手段^[5-7]. SR-AOP 相对其他传统高级氧化技术因具有高效和安全稳定等优点在降解有机污染物方面得到了越来越多地研究应用^[8]. 目前,活化 PS/PMS 所需的手段包括了紫外光照射、加热、超声波活化和过渡金属活化等,然而这些活化方式存在能耗大和易产生二次污染等问题,限制了其在实际工程中的应用^[9]. 例如,在使用过渡金属活化过硫酸盐时,过渡金属易

收稿日期: 2019-10-20; 修订日期: 2019-12-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21806037)

作者简介: 丁曦(1996~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境污染控制,E-mail: 15195909157@163.com

* 通信作者, E-mail: zhoulei@ecust.edu.cn

形成沉淀同时造成二次污染^[10]. SR-AOP 作为高级氧化技术还可能会促成自由基与环境中其他物质的反应, 从而不可避免地形成副产物^[9]. 因此, 为避免上述缺点, 利用基于单过硫酸盐非自由基机制降解污染物的方法开始受到人们的关注^[11~13].

PMS 具有 1.82 V 的标准氧化还原电位, 可以作为温和的氧化剂^[14]. 利用其作为氧化剂的一大优势是 PMS 对特定的化合物表现出高度的选择性, 并能减少有毒有害副产物的产生^[15]. 有研究发现 PMS 可以选择性直接氧化 β -内酰胺类抗生素, 并且其对头孢氨苄 (CFX) 的降解效果甚至优于过渡金属活化 PMS 降解 CFX 的自由基方式^[12]. 此外, Ji 等^[16]的研究发现非活化 PMS 能够直接氧化磺胺类抗生素磺胺甲噁唑 (SMX), 主要反应活性位点为苯胺结构. 这些研究都表明 PMS 作为直接氧化剂在处理抗生素废水方面具有相当广阔的前景. 然而目前对于 PMS 直接氧化有机污染物的研究还不够充分^[6, 12, 13, 17], 分析 PMS 非自由基的氧化过程仍具有重要的意义.

磺胺甲噁唑和柳氮磺胺吡啶 (SSZ) 同属于磺胺类抗生素, 但是分子结构有较明显的区别. SSZ 已经在天然水体以及污水处理设施中大量检出, 其浓度范围大致在 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间^[18]. 针对 SSZ 进行研究可以进一步补充 PMS 直接氧化磺胺类抗生素的相关动力学和机制. 因此, 本研究选用 SSZ 作为目标有机物, 以非活化 PMS 为反应体系, 考察了 PMS 浓度、pH、离子强度、 Cl^{-} 浓度和地表水对 SSZ 降解的影响, 同时对中间产物进行分析, 探讨了 SSZ 的降解机制, 以期为基于非活化 PMS 去除水中 SSZ 的应用可行性提供依据.

1 材料与方法

1.1 试剂

柳氮磺胺吡啶 ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}$, 98%)、过硫酸氢钾复合盐 (Oxone, $\geq 47\%$ KHSO_5 basis)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、碘化钠 (NaI , $\geq 99.5\%$) 均购自阿拉丁试剂有限公司; 磷酸氢二钾 (K_2HPO_4 , 99%) 购自上海迈瑞尔化学技术有限公司; 磷酸钾 (K_3PO_4 , 98%) 购自安耐吉化学; 叔丁醇 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 99.5%) 购自上海麦克林生化科技有限公司; 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 99%) 购自九鼎化学; 氢氧化钠 (NaOH , $\geq 96\%$)、氯化钠 (NaCl , $\geq 99.5\%$) 购自 GENERAL-REAGENT; 2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐 (ABTS, 99.91%) 购自毕得药业, 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物 (DMPO, $> 98\%$) 和 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇 (TEMP, $> 98\%$) 购自 Sigma-

Aldrich. 实验用水一般采用 MQ 超纯水 (电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), 地表水样取自紫霞湖 ($32^\circ 06' \text{ N}$, $118^\circ 84' \text{ E}$). 如无特殊说明, 实验中所用化学试剂均为分析纯, 未做进一步纯化处理.

1.2 实验方法

所有反应均在 100 mL 玻璃瓶中进行, 反应温度为室温 (20°C), 反应液中 SSZ 的初始浓度为 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液的 pH 值调节通过改变磷酸盐缓冲液的比例实现. 反应进行时, 分别在 0、30、90、150、210、270、300、330 和 360 min 取出 1 mL 反应液和 50 μL 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 混合以终止反应, 使用高效液相色谱仪 (HPLC) 测定溶液中 SSZ 浓度. 在上述体系中分别考察 PMS 浓度 (1 、 2 、 4 、 6 和 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、pH (5 、 6 、 7 、 8 和 9)、离子强度 (10 、 30 、 40 和 $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和地表水的影响. 样品保存在 4°C 环境中并在 24 h 内完成 HPLC 分析.

1.3 SSZ 和 PMS 的定量分析方法

样品中 SSZ 浓度用 Waters 2998 型高效液相色谱仪进行分析. 具体条件为: C18 反相色谱柱 (Agilent ZORBAX Eclipse Plus, $4.6 \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$), 流动相为 70% MeOH 和 30% H_2O (含 0.1% H_3PO_4), 流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温 40°C , 进样量 $30 \mu\text{L}$, 采用光电二极管阵列 (PDA) 检测器, 检测波长为 345 nm .

PMS 浓度用 ABTS 分光光度法测得^[11, 19]. 将 0.1 mL 样品加入 0.5 mL 的 ABTS ($2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 1 mL pH 为 4 的醋酸缓冲液和 $20 \mu\text{L}$ 浓度为 $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘化钠的混合溶液中, 并用超纯水稀释至 10 mL , 15 min 后在 UV-1700 型紫外分光光度计中用 415 nm 波长测其吸光度. 利用标准曲线换算得 PMS 浓度.

1.4 电子顺磁共振 (EPR) 检测

本研究使用 Bruker ELEXSYS E500 型号的 EPR 搭配 SHQ 谐振器和 Oxford ESR900 连续流动低温恒温器对反应过程中产生的活性氧化物种进行检测. 实验中使用 DMPO 作为羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 及硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 的捕获剂, TEMP 作为单线氧 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 的捕获剂. 将适量体积的样品分别加入 DMPO 和 TEMP 的水溶液中, 利用磷酸缓冲盐调节 pH 至 7. 将该溶液搅拌 5 min 后使用 $100 \mu\text{L}$ 毛细管取样, 插入 EPR 腔中检测. 检测条件为: 20°C , 中心磁场磁通量密度为 326 mT , 扫描宽度为 10 mT , 扫描时间为 30 s , 调制频率为 100 kHz , 磁通量密度调制幅度为 1 G (10^{-4} T), 微波频率为 9.63 GHz , 微波功率为 10 mW .

1.5 中间产物鉴定

配置 50 mL 反应液, 其中 SSZ 初始浓度为 20

$\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, PMS 初始浓度为 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 7.0. 反应 150 min 后取出 1 mL 反应液加入 50 μL 浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 以终止反应. 样品通过高分辨率质谱 (HR-MS) 分析, 使用正离子模式 Waters Q-TOF 质谱仪配合 2998 PDA 检测器检测, 色谱柱型号为 Kinetex™ C18, 100 mm $\sim$ 2.1 mm, 粒径 2.6 μm , 孔径 10 nm, 流速为 $0.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 流动相为 40% MeOH 和 60% H_2O (含 0.1% 甲酸).

2 结果与讨论

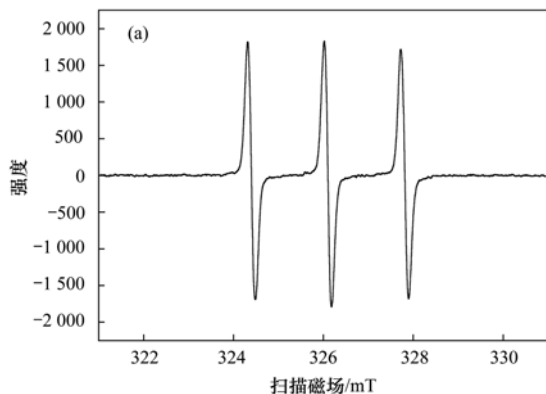
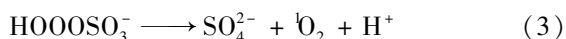
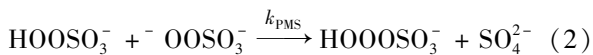
2.1 活性自由基鉴定

预实验表明 PMS 能有效降解 SSZ, 常温下 (20°C) 在 SSZ 初始浓度为 $20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的反应液 (pH = 7.0) 中加入 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PMS, 6 h 后 SSZ 衰减至 $15.6\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 降解率为 22%, 这表明在非活化条件下, PMS 作为温和氧化剂能够在一定程度上去除 SSZ. 此外, PMS 降解 SSZ 符合准一级反应动力学方程:

$$-\ln\left(\frac{[\text{SSZ}]_t}{[\text{SSZ}]_0}\right) = k_{\text{obs}}t \quad (1)$$

式中, $[\text{SSZ}]_0$ 为 SSZ 的初始浓度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $[\text{SSZ}]_t$ 为在反应时间 t 时, 反应体系中残余的 SSZ 浓度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), k_{obs} 为表观一级反应动力学常数 (min^{-1}), 其数值可以通过拟合实验数据获得. 在上述条件下, 可以计算出 SSZ 的降解速率为 $1.78 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$.

通常认为在 PMS 氧化体系中, $\cdot\text{OH}$ 及 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的生成会诱导有机污染物的降解^[20,21]; 此外, PMS 在水相体系中, 还会发生降解反应生成 $\cdot\text{O}_2$ [式 (2) ~ (3)], 对污染物的降解存在潜在贡献^[11,22].



本研究中, 为验证 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 对 SSZ 降解的贡献程度, 在反应体系中引入了自由基淬灭剂叔丁醇 (TBA) 和甲醇 (MeOH), 已知叔丁醇与 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数分别为 $(4 \sim 9.1) \times 10^5\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $(3.8 \sim 7.6) \times 10^8\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$, 甲醇与 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数分别为 $3.2 \times 10^6\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 和 $9.8 \times 10^8\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[23]. 当在反应体系中分别加入过量 ($400\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 叔丁醇和甲醇之后, SSZ 的降解速率几乎未受影响. 为了进一步验证 $\text{SO}_4\cdot^-$ 与 $\cdot\text{OH}$ 的存在, 本研究还对反应体系进行了 EPR 检测, 如图 1 (b) 所示, 在反应体系中未检测到 $\text{SO}_4\cdot^-$ 与 $\cdot\text{OH}$ 的信号, 这表明未活化的 PMS 无法产生 $\text{SO}_4\cdot^-$ 与 $\cdot\text{OH}$; 相反, 利用 TEMP 捕获, 检测到了 $\cdot\text{O}_2$ 的信号 [图 1 (a)]. 为了探究 $\cdot\text{O}_2$ 对 SSZ 降解的影响, 本研究对 $\cdot\text{O}_2$ 的贡献进行了估算. 在 pH = 7.0 时, 测得 PMS 自衰减速率为 $1.05 \times 10^{-6}\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[19], 与文献 [7] 报道的数值一致. 因此, 由 PMS 自降解产生 $\cdot\text{O}_2$ 的速率可以描述为:

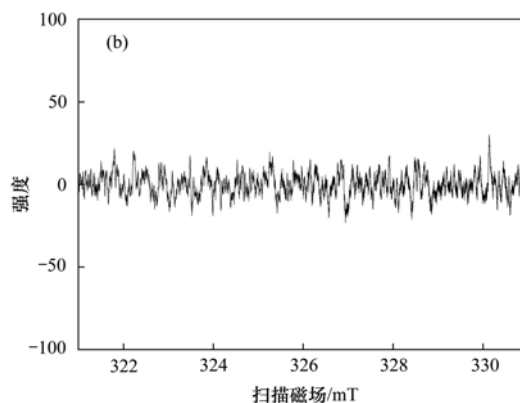
$$R_{\cdot\text{O}_2, \text{form}} = \frac{d[\cdot\text{O}_2]_t}{dt} = k_d[\text{PMS}]_0^2 \quad (4)$$

式中, k_d 为 PMS 衰减速率常数, $[\text{PMS}]_0$ 为 PMS 初始浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). PMS 分解产生的 $\cdot\text{O}_2$, 除了能与目标污染物 SSZ 反应, 还能被水淬灭, 其中与 SSZ 反应的 $\cdot\text{O}_2$ 比例 ($f_{\cdot\text{O}_2, \text{SSZ}}$) 等于:

$$f_{\cdot\text{O}_2, \text{SSZ}} = \frac{k_{\cdot\text{O}_2, \text{SSZ}} \cdot [\text{SSZ}]}{k_{\cdot\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} + k_{\cdot\text{O}_2, \text{SSZ}} \cdot [\text{SSZ}]} \quad (5)$$

式中, $k_{\cdot\text{O}_2, \text{SSZ}}$ 是 SSZ 与 $\cdot\text{O}_2$ 的二级反应速率常数 [$1.47 \times 10^7\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$], $k_{\cdot\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}$ 是水淬灭 $\cdot\text{O}_2$ 的速率常数 ($2.5 \times 10^5\text{ s}^{-1}$)^[11]. 因此反应初始阶段 (0.5 h), 由 $\cdot\text{O}_2$ 诱导的 SSZ 降解速率可以描述为:

$$\frac{d[\text{SSZ}]_{t, \cdot\text{O}_2}}{dt} = k_{\cdot\text{O}_2, \text{SSZ}}[\text{SSZ}] \times$$



反应条件: 20°C , pH = 7.0, $[\text{PMS}] = 4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SSZ}] = 20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{缓冲盐}] = 10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

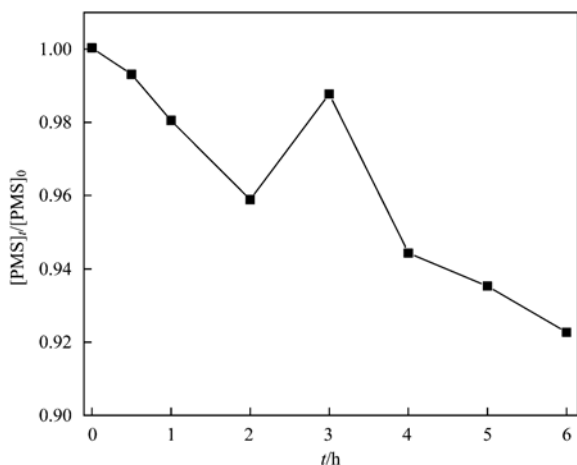
图 1 EPR 检测非活化 PMS 体系中的活性氧化物种

Fig. 1 Detection of reactive oxygen species in unactivated PMS by EPR

$$\frac{k_d [\text{PMS}]^2}{k_{1\text{O}_2, \text{SSZ}} [\text{SSZ}] + k_{1\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}} \quad (6)$$

计算结果表明反应体系中只有 0.12% 的 O_2 与 SSZ 发生了反应, 由 O_2 诱导的 SSZ 降解速率仅为 $2.0 \times 10^{-14} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 远低于初始阶段 SSZ 的降解速率 $[2.0 \times 10^{-10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}]$. 因此, O_2 在非活化 PMS 体系中对 SSZ 降解的贡献可以忽略, 所以推断 SSZ 的衰减主要是由于 PMS 的直接氧化.

此外, 本研究还记录了反应过程中 PMS 的分解过程. 在 $[\text{PMS}]_0 = 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{SSZ}]_0 = 20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 情况下, 未能检测到 PMS 浓度的显著降低, 主要原因是 PMS 浓度远大于 SSZ, 即使 SSZ 全部反应, PMS 的衰减量相对于其初始浓度而言几乎可以忽略. 当使用浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PMS 和 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SSZ 进行反应时, 反应 6 h 后, PMS 衰减了 8% (图 2).



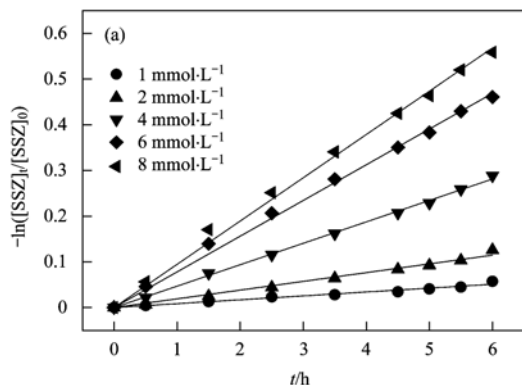
反应条件: 20°C , $\text{pH} = 7.0$, $[\text{PMS}] = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{SSZ}] = 100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{缓冲盐}] = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 2 反应过程中 PMS 的衰减

Fig. 2 Degradation of PMS during reaction

2.2 PMS 投加量影响

在 SSZ 初始浓度为 $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应温度为



反应条件: 20°C , $\text{pH} = 7.0$, $[\text{SSZ}] = 20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{缓冲盐}] = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 3 不同初始 PMS 浓度对 SSZ 降解的影响

Fig. 3 Effect of different PMS concentrations on the degradation of SSZ

20°C , $\text{pH} = 7.0$ 时, 将 PMS 的浓度从 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 提升至 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 会对 SSZ 的降解产生显著影响. 如图 3 (a) 所示, SSZ 的降解速率随 PMS 浓度的升高而变快. 本研究中, $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ PMS 条件下, 6 h 内 SSZ 降解率仅为 6%; 当 PMS 剂量为 $8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 相同时间内 SSZ 的去除率超过 40%. 之前已有研究表明, 污染物的降解速率与 PMS 氧化剂的初始浓度成正比^[16]. 在本研究的氧化体系中, PMS 浓度远大于 SSZ, PMS 在反应过程中的消耗可忽略不计, 浓度基本维持不变. 图 3 (b) 的拟合结果表明 k_{obs} 与 PMS 浓度成正比, 表明该反应相对于 PMS 浓度是一级反应, 所以整体的反应符合二级动力学模型:

$$-\ln\left(\frac{[\text{SSZ}]_t}{[\text{SSZ}]_0}\right) = k_{\text{PMS, SSZ}} [\text{PMS}]_0 t \quad (7)$$

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{PMS, SSZ}} [\text{PMS}]_0 \quad (8)$$

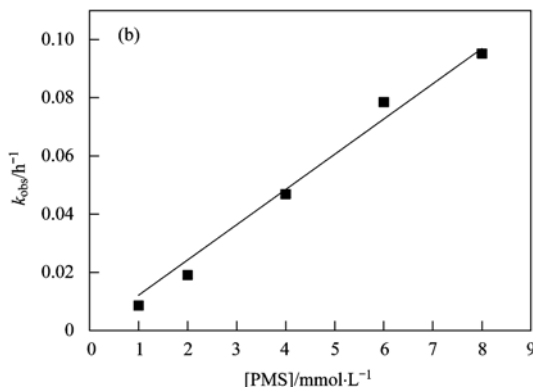
式中, $k_{\text{PMS, SSZ}}$ 为 PMS 与 SSZ 反应的二级反应速率常数 $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$, $[\text{PMS}]_0$ 为 PMS 的初始浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 在 $\text{pH} = 7.0$ 时, 可拟合出 $k_{\text{PMS, SSZ}}$ 数值为 $0.01295 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$.

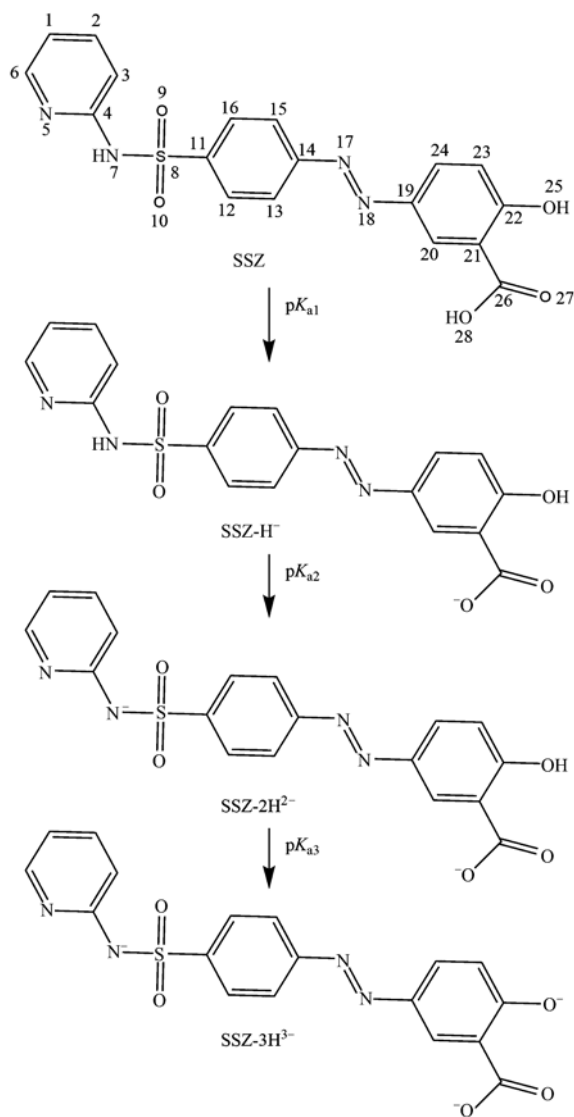
2.3 pH 的影响

如图 4 所示, SSZ 具有 3 个 pK_a 值, 因此其在水溶液中具有 4 种不同的形态, 分别为分子态 SSZ, 羧基基团的去质子化形态 SSZ-H^- ($\text{pK}_{a1} = 3.108$), 磺酰胺基团的去质子化形态 SSZ-2H^{2-} ($\text{pK}_{a2} = 6.505$) 和酚基基团的去质子化形态 SSZ-3H^{3-} ($\text{pK}_{a3} = 9.371$)^[25]. 每种形态的浓度分数取决于 pH, 可以通过下式描述:

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1} [\text{H}^+]^2 + K_{a1} K_{a2} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \quad (9)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1} [\text{H}^+]^2 + K_{a1} K_{a2} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \quad (10)$$



图4 SSZ、SSZ-H⁻、SSZ-2H₂⁻和SSZ-3H₃⁻的结构式Fig. 4 Molecular structures of SSZ, SSZ-H⁻, SSZ-2H₂⁻, and SSZ-3H₃⁻

$$\alpha_3 = \frac{K_{a1} K_{a2} [H^+]}{[H^+]^3 + K_{a1} [H^+]^2 + K_{a1} K_{a2} [H^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \quad (11)$$

$$\alpha_4 = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{[H^+]^3 + K_{a1} [H^+]^2 + K_{a1} K_{a2} [H^+] + K_{a1} K_{a2} K_{a3}} \quad (12)$$

式中, α_1 、 α_2 、 α_3 和 α_4 分别是 SSZ、SSZ-H⁻、SSZ-2H₂⁻ 和 SSZ-3H₃⁻ 的摩尔分数. SSZ 的总浓度 $[SSZ]_{\text{tot}}$ 可以用以下公式计算:

$$[SSZ]_{\text{tot}} = \alpha_1 [SSZ]_0 + \alpha_2 [SSZ]_0 + \alpha_3 [SSZ]_0 + \alpha_4 [SSZ]_0 \quad (13)$$

PMS 具有两个 pK_a, 其中 pK_{a1} < 0, pK_{a2} = 9.4^[26]. 因此, 在所测 pH 范围内 (5~9), PMS 主要以 HSO₅⁻ 和 SO₅²⁻ 形式存在. PMS 的总浓度 $[PMS]_{\text{tot}}$ 可以用式(14)计算:

$$[PMS]_{\text{tot}} = \beta_1 [PMS]_0 + \beta_2 [PMS]_0 + \beta_3 [PMS]_0 \quad (14)$$

式中, β_1 、 β_2 和 β_3 , 分别是 H₂SO₅、HSO₅⁻ 和 SO₅²⁻ 的摩尔分数. SSZ 的转化速率可用下式计算:

$$-\frac{d[SSZ]}{dt} = k_{\text{PMS,SSZ}} [PMS]_{\text{tot}} [SSZ]_{\text{tot}} = k_0 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4) (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) [PMS]_0 [SSZ]_0 \quad (15)$$

由于在研究的 pH 范围内 α_1 、 β_1 过小可忽略不计, 因此 $k_{\text{PMS,SSZ}}$ 可简化为:

$$-\frac{d[SSZ]}{dt} = k_{\text{PMS,SSZ}} [PMS]_{\text{tot}} [SSZ]_{\text{tot}} = k_x (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4) (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) [PMS]_0 [SSZ]_0 = k_x (\alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4) (\beta_2 + \beta_3) [PMS]_0 [SSZ]_0 \quad (16)$$

因此, PMS 与 SSZ 反应的二阶速率常数 $k_{\text{PMS,SSZ}}$ 可简化为:

$$k_{\text{PMS,SSZ}} = k_x (\alpha_2 \beta_2 + \alpha_2 \beta_3 + \alpha_3 \beta_2 + \alpha_4 \beta_2 + \alpha_4 \beta_3) = k_x (\gamma_{22} + \gamma_{23} + \gamma_{32} + \gamma_{33} + \gamma_{42} + \gamma_{43}) = k_{22} \gamma_{22} + k_{23} \gamma_{23} + k_{32} \gamma_{32} + k_{33} \gamma_{33} + k_{42} \gamma_{42} + k_{43} \gamma_{43} \quad (17)$$

式中, γ_{22} 、 γ_{23} 、 γ_{32} 、 γ_{33} 、 γ_{42} 和 γ_{43} 分别是 SSZ-H⁻ 与 HSO₅⁻、SSZ-H⁻ 与 SO₅²⁻、SSZ-2H₂⁻ 与 HSO₅⁻、SSZ-2H₂⁻ 与 SO₅²⁻、SSZ-3H₃⁻ 与 HSO₅⁻ 和 SSZ-3H₃⁻ 与 SO₅²⁻ 之间的反应在总反应中的摩尔分数. 由于 γ_{23} 和 γ_{42} 接近 0 可忽略不计, γ_{43} 在 pH 小于 8 时接近 0, γ_{22} 在 pH 大于 8 时接近 0, 所以 5 < pH ≤ 8 时式(17)可写为:

$$k_{\text{PMS,SSZ}} = k_x (\gamma_{22} + \gamma_{23} + \gamma_{32} + \gamma_{33}) = k_{22} \gamma_{22} + k_{32} \gamma_{32} + k_{33} \gamma_{33} \quad (18)$$

8 < pH ≤ 9 时式(17)可简化为:

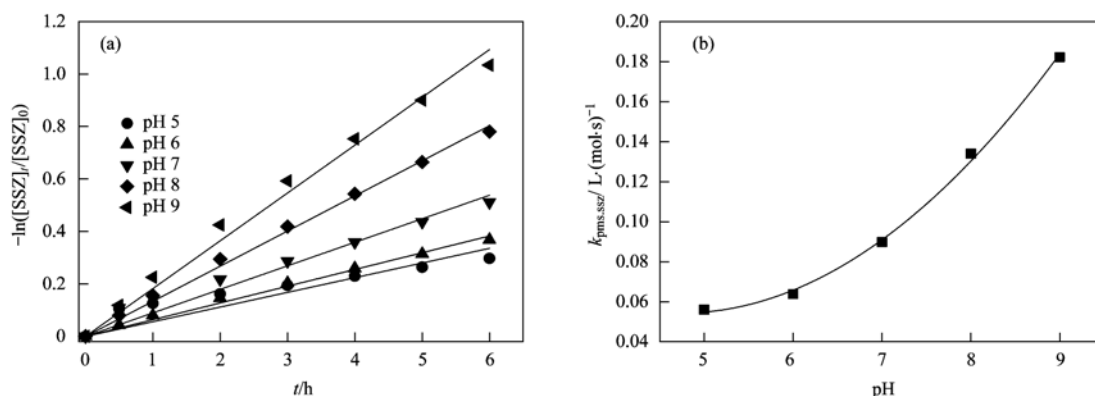
$$k_{\text{PMS,SSZ}} = k_x (\gamma_{32} + \gamma_{33} + \gamma_{43}) = k_{32} \gamma_{32} + k_{33} \gamma_{33} + k_{43} \gamma_{43} \quad (19)$$

式中, k_{22} 、 k_{32} 、 k_{33} 和 k_{43} 的值通过式(19)和动力学数据的最小二乘非线性回归计算得到. 动力学模型计算得到的 k_{22} 、 k_{32} 、 k_{33} 和 k_{43} 分别为 0.056 1、0.094 9、0.150 和 0.281 L·(mol·s)⁻¹. 所以, 在 pH 5~8 时, SSZ-2H₂⁻ 与 SO₅²⁻ 之间的反应占主导, 在 pH 8~9 范围内, SSZ-3H₃⁻ 与 SO₅²⁻ 之间的反应占主导. 因此, SSZ 的 SSZ-3H₃⁻ 形态与 SO₅²⁻ 之间的氧化更具反应性. pH 的升高导致了 SSZ-3H₃⁻ 和 SO₅²⁻ 在溶液中比例的增加, 从而有助于 PMS 降解 SSZ.

一般认为溶液的酸碱度对氧化反应起重要作用, pH 值能够影响氧化剂和目标污染物的赋存形态

及浓度,进而影响氧化反应过程^[25]。图 5 表明,在 SSZ 初始浓度为 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, PMS 初始浓度为 $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应温度为 20°C 时,随着溶液 pH 值的升

高,SSZ 的降解效率提高。相比于酸性条件,碱性条件更有利于 SSZ 的降解,这与文献[13]中报道的 PMS 直接氧化氟喹诺酮类抗生素所得结论一致。



反应条件: 20°C , $[PMS] = 4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[SSZ] = 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{缓冲盐}] = 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

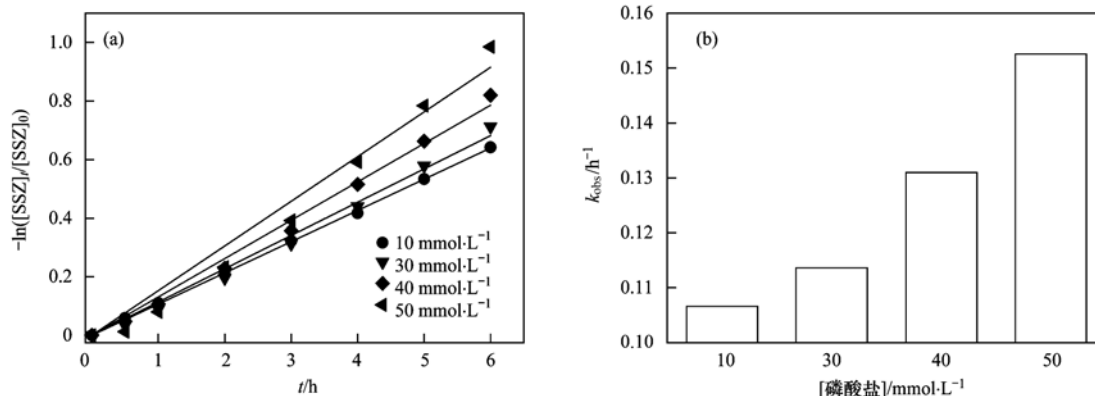
图 5 不同初始 pH 对 SSZ 降解的影响

Fig. 5 Effect of different initial pH on the degradation of SSZ

2.4 离子强度影响

离子强度的变化会影响 PMS 直接氧化的反应速率^[11]。本研究通过改变磷酸缓冲盐的浓度来改变反应体系的离子强度,进而探究不同离子强度对 SSZ 降解的影响。如图 6 所示,在 20°C 、 $\text{pH} = 7.0$, $[PMS] = 4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $[SSZ] = 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件

下,随着缓冲盐浓度从 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, k_{obs} 也随之升高。Lou 等^[27]的研究发现磷酸盐会活化 PMS 产生羟基自由基从而促进污染物的去除,另外也有研究发现磷酸盐能够促进 PMS 对 AO7 的脱色效果^[28]。目前关于离子强度对 SSZ 降解的促进机制尚不明确,有待进一步研究。



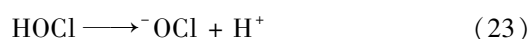
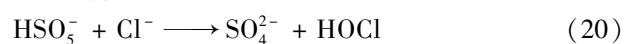
反应条件: 20°C , $\text{pH} = 7.0$, $[PMS] = 4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[SSZ] = 20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 6 离子强度对 SSZ 降解的影响

Fig. 6 Effect of ionic strength on the degradation of SSZ

2.5 Cl^- 浓度影响

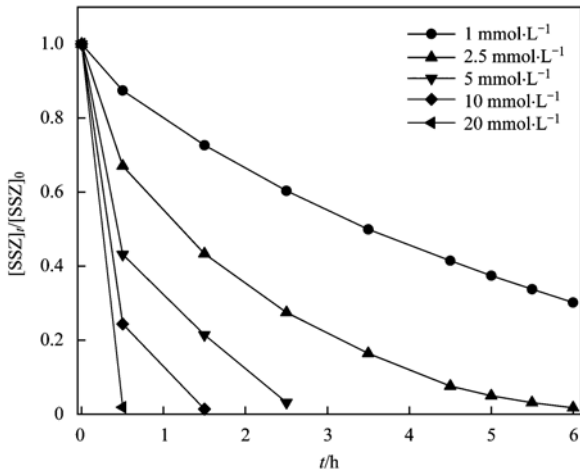
Cl^- 是天然水体的组成部分^[29],同时也广泛存在于各种工业废水中^[30~32],因此有必要讨论 Cl^- 对 PMS 直接氧化 SSZ 的影响。本研究结果表明, Cl^- 的存在显著提高了 SSZ 的降解效率;同时,提高氯离子浓度有利于 SSZ 的去除(图 7)。Lei 等^[33]在研究中发现, Cl^- 在水相中会和 PMS 发生一系列[式(20)~(23)]反应,生成氧化性较强的 ^-OCl 从而促进了 SSZ 的降解。



值得注意的是, Cl^- 的存在虽然促进了 SSZ 的降解,但同时也增加了这类磺胺类抗生素降解产物的毒性,如生成各类氯代消毒副产物等^[34]。因此在非活化 PMS 降解有机污染物的实际应用中还应考虑其氯化产物的进一步处理。

2.6 地表水影响

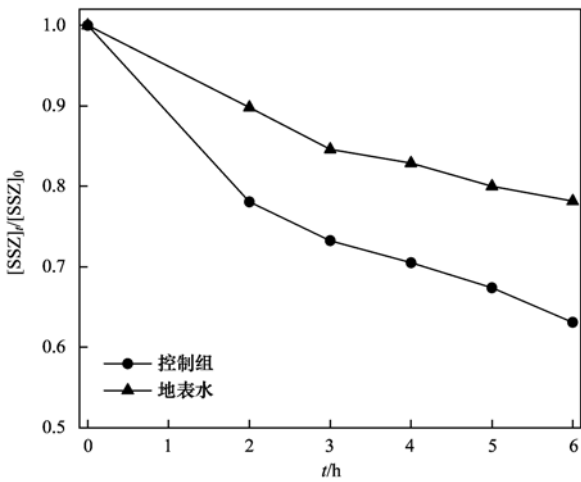
地表水组分复杂^[35],会对非活化 PMS 的实际应用产生影响。因此,为探究非活化 PMS 体系在实际应用中的处理效果,本研究在地表水样中对 SSZ



反应条件: 20℃, pH = 7.0, [PMS] = 4 mmol·L⁻¹,
[SSZ] = 20 μmol·L⁻¹, [缓冲盐] = 10 mmol·L⁻¹

图 7 不同的 Cl⁻ 浓度对 SSZ 降解的影响

Fig. 7 Effect of different Cl⁻ On the degradation of SSZ



反应条件: 20℃, pH = 7.0, [PMS] = 4 mmol·L⁻¹,
[SSZ] = 20 μmol·L⁻¹

图 8 地表水对 PMS 直接降解 SSZ 的影响

Fig. 8 Effect of surface water on direct degradation of SSZ by PMS

进行了降解实验. 本实验中采用的地表水样为紫霞湖水样, 其水质参数如表 1 所示. 在反应前使用 NaOH 溶液调节反应体系的 pH 至 7. 如图 8 所示, 在反应 6 h 后, 控制组中 SSZ 降解率为 37%, 地表水组中 SSZ 降解率为 22%, 这表明地表水会明显抑制 PMS 对 SSZ 的降解. Ji 等^[16]在使用非活化 PMS 降解磺胺类抗生素的研究中同样发现, 地表水会对非活化 PMS 体系产生抑制. 推测在本体系中产生抑制的可能原因是紫霞湖水样中的 TOC 较高.

2.7 反应位点鉴定

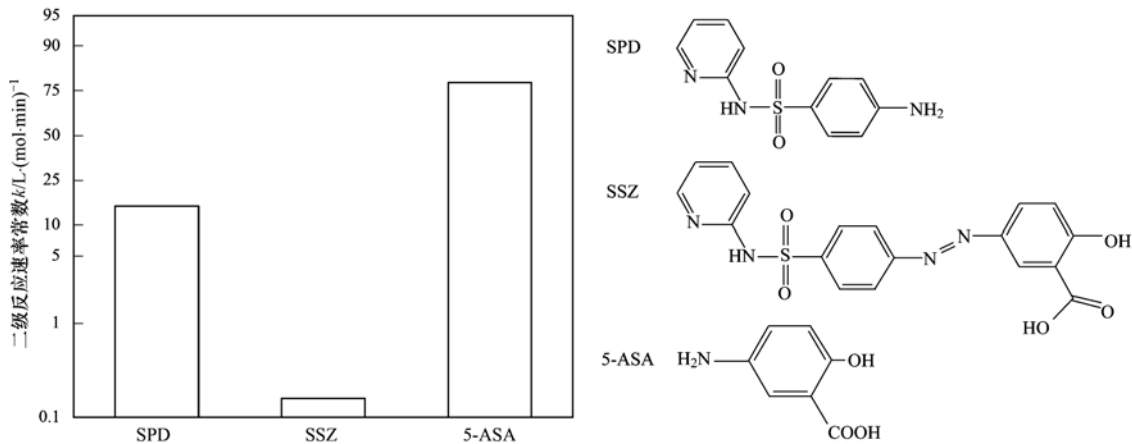
为了进一步探究 SSZ 与 PMS 反应的机制, 本研

究还引入了 SSZ 的结构相似物 SPD 及 5-ASA (结构如图 9 所示), 分别探究他们与 PMS 的反应活性. 本实验结果表明, PMS 对 5-ASA 和 SPD 的氧化活性远远高于 SSZ. Ji 等^[16]在研究 PMS 直接氧化磺胺二甲吡啶和磺胺甲噁唑中发现, 反应的主要活性位点是苯胺基团. SPD 及 5-ASA 都含有苯胺基团, 因此可以解释为何 SPD 及 5-ASA 与 PMS 直接反应的活性相对较高, 而含有偶氮基团的 SSZ 则相对惰性. 前沿电子轨道计算结果表明 SSZ 的 7N, 19C 和 25O 位置 (图 4) 电子云密度相对较高, 易受氧化剂的亲电攻击^[31], 因此推断这 3 个位置是 PMS 直接氧化

表 1 湖水水质成分

Table 1 Characteristic of lake water

项目	TOC/mg·L ⁻¹	碱度(以 CaCO ₃ 计)	硝酸盐/mg·L ⁻¹	吸光度(254 nm)/cm ⁻¹	pH
紫霞湖	12.78 ± 0.02	57.6	1.27	0.028	7.9



反应条件: 20℃, pH = 7.0, [PMS] 分别为 1 mmol·L⁻¹ (5-ASA) 和 2 mmol·L⁻¹ (SPD, SSZ),
[SPD] = 20 μmol·L⁻¹, [SSZ] = 20 μmol·L⁻¹, [5-ASA] = 20 μmol·L⁻¹

图 9 PMS 降解 SPD、SSZ 和 5-ASA 二级反应速率常数的对比

Fig. 9 Comparison of the second order rate constant of SPD, SSZ, and 5-ASA by PMS

SSZ 的反应活性位点.

2.8 产物鉴定与反应途径

通过高分辨率质谱 (HR-MS) 分析非活化 PMS 降解 SSZ 的反应样品以鉴定反应产物以及反应途径, 产物鉴定结果如表 2 所示. 质子化 SSZ 在 $m/z = 399.076\ 7$ 时表现出离子峰; 产物 2 的相对分子质量和母体相比损失了 63.960 8, 结合相对分子质量与分子式可以推断为 SSZ 中 SO_2 基团被挤脱之后的产物 (SSZ-SO_2); 产物 4 相对于母体增加了 15.993 7, 可以推断为羟基化产物 ($\text{SSZ} + \text{OH}$); 而产物 3 ($m/z = 351.110\ 6$) 则可以理解为 SO_2 挤脱与羟基化同时发生之后生成的产物 ($\text{SSZ-SO}_2 + \text{OH}$).

结合以上产物分析, 推测非活化 PMS 直接氧化 SSZ 的途径主要有 2 条, 如图 10 所示. 第一条途径是羟基化过程, PMS 亲电攻击 SSZ 右侧苯环上的 19C 或 25O, 与羟基相邻的苯环和溶液中的 OH^- 发生亲电取代反应生成加羟基产物 $\text{SSZ} + \text{OH}$; 第二条降解途径为 SO_2 的挤脱反应, 也称作 Smiles 型重排, 这种分子结构内的重排作用发生于与磺酰胺基团相连的苯环和吡啶环之间, 伴随着 $\text{S}-\text{C}$ 键断裂和新的 $\text{N}-\text{C}$ 键的生成^[6,18,34]. 此过程在含六元杂环磺胺类药物分子的氧化过程中较为常见, 在高铁酸盐, 硫酸根自由基, 羟基自由基氧化该类物质中均有报道^[6,36,37].

表 2 SSZ 降解产物的质谱数据和推测结构

Table 2 Products detected during the degradation of SSZ

编号	名称	保留时间 /min	m/z ([M + H] ⁺)	化学位移 (Δ)	分子式	推测分子结构
1	SSZ	4.20	399.076 7	2.2	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4\text{S}$	①
2	SSZ-SO_2	2.23	335.115 9	5.9	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$	②
3	$\text{SSZ-SO}_2 + \text{OH}$	1.67	351.110 6	5.2	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_4$	③
4	$\text{SSZ} + \text{OH}$	3.17; 3.32	415.070 4	0.4	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$	④

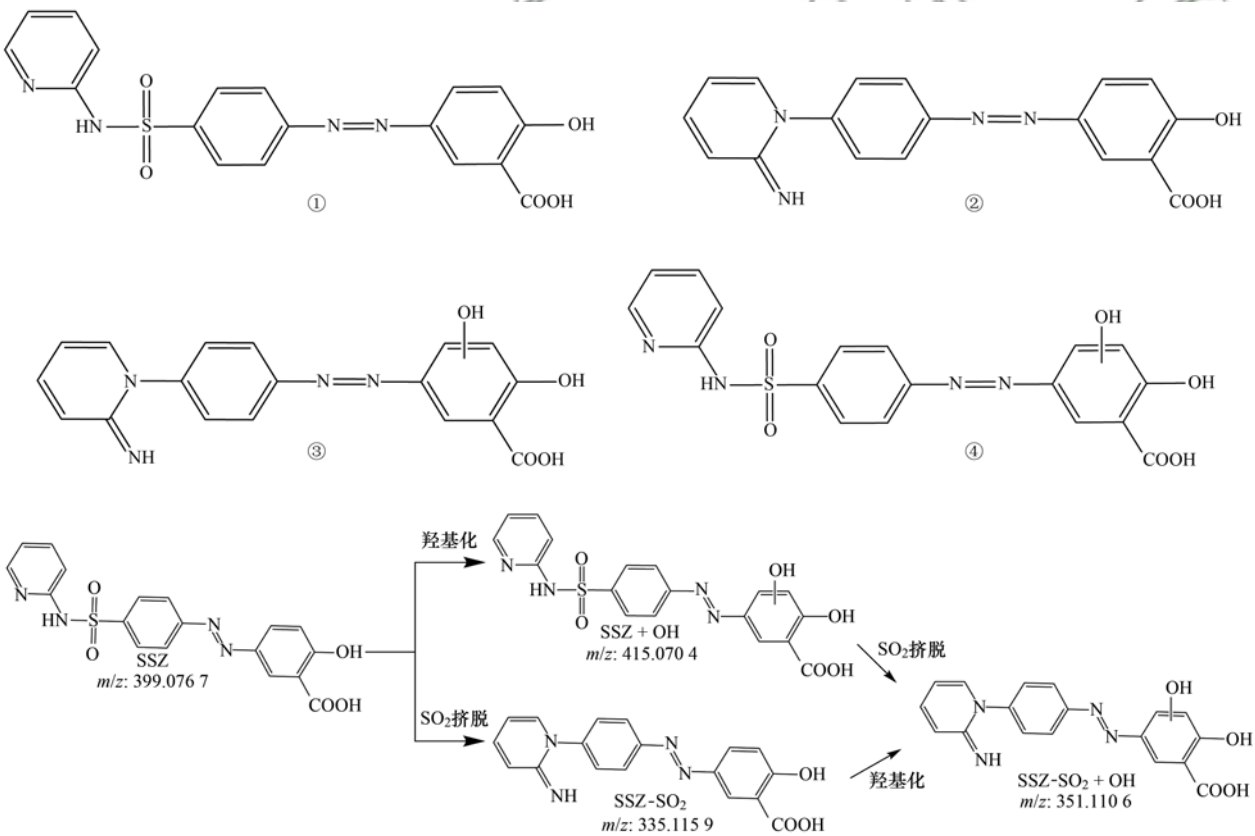


图 10 非活化 PMS 降解 SSZ 的反应途径

Fig. 10 Proposed transformation pathways for SSZ degradation by non-activated PMS

3 结论

非活化 PMS 可以降解水溶液中的磺胺类抗生素 SSZ, 降解过程符合准一级反应动力学规律. 增加 PMS 浓度, 可有效提高 SSZ 的降解速率, 且表现

反应速率常数与 PMS 的浓度成正比. SSZ 的降解还受到溶液 pH、离子强度和氯离子的影响. 研究表明, 碱性条件有利于反应的进行; 提高反应体系的离子强度也能够促进 SSZ 的降解. Cl^- 的存在对 SSZ 的降解有显著的提高, 低浓度的 Cl^- 就能大幅度促

进反应的进行;地表水会抑制 SSZ 的降解. SSZ 的 7N、19C 和 25O 这 3 个位置电子云密度相对较高, 易受 PMS 的亲电攻击. SSZ 的主要降解途径包括了羟基化和 SO₂ 挤脱.

参考文献:

- [1] Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment-A review-Part I[J]. Chemosphere, 2009, **75**(4): 417-434.
- [2] 陈姗, 许凡, 张玮, 等. 磺胺类抗生素污染现状及其环境行为的研究进展[J]. 环境化学, 2019, **38**(7): 1557-1569.
Chen S, Xu F, Zhang W, *et al.* Research progress in pollution situation and environmental behavior of sulfonamides [J]. Environmental Chemistry, 2019, **38**(7): 1557-1569.
- [3] Wang N, Noemie N, Nguyen-Ngoc H, *et al.* Adverse effects of enrofloxacin when associated with environmental stress in Tra catfish (*Pangasianodon hypophthalmus*) [J]. Chemosphere, 2009, **77**(11): 1577-1584.
- [4] 徐颖, 王祺, 苏墨, 等. 磺胺类抗生素在河流沉积物中的吸附特性研究[J]. 安全与环境学报, 2016, **16**(2): 278-283.
Xu Y, Wang Q, Su M, *et al.* Adsorption characteristics of sulfa antibiotics in the river sediments [J]. Journal of Safety and Environment, 2016, **16**(2): 278-283.
- [5] 周景尧, 李哲, 陈家玮. 共存重金属离子对针铁矿活化过硫酸盐去除水中磺胺吡啶的影响[J]. 地学前缘, 2019, **26**(4): 295-300.
Zhou J Y, Li Z, Chen J W. Effect of coexisting heavy metal ions on the activation of persulfate by goethite for the removal of sulfapyridine from aqueous solutions [J]. Earth Science Frontiers, 2019, **26**(4): 295-300.
- [6] Jiang M D, Zhang Q Y, Ji Y F, *et al.* Transformation of antimicrobial agent sulfamethazine by peroxymonosulfate: Radical vs. nonradical mechanisms [J]. Science of the Total Environment, 2018, **636**: 864-871.
- [7] Lou X Y, Fang C L, Geng Z N, *et al.* Significantly enhanced base activation of peroxymonosulfate by polyphosphates: kinetics and mechanism[J]. Chemosphere, 2017, **173**: 529-534.
- [8] Wang J L, Wang S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **334**: 1502-1517.
- [9] 许芬, 陈家斌, 张书源, 等. 丙酮活化过一硫酸盐性能及非自由基机制[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(11): 4333-4339.
Xu F, Chen J B, Zhang S Y, *et al.* Performance and non-radical mechanism of activation of peroxymonosulfate by acetone [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(11): 4333-4339.
- [10] 蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 等. 热活化过硫酸盐降解三氯生[J]. 环境科学, 2018, **39**(4): 1661-1667.
Jiang M D, Zhang Q Y, Ji Y F, *et al.* Degradation of triclosan by heat activated persulfate oxidation [J]. Environmental Science, 2018, **39**(4): 1661-1667.
- [11] Yang Y, Banerjee G, Brudvig G W, *et al.* Oxidation of organic compounds in water by unactivated peroxymonosulfate [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(10): 5911-5919.
- [12] Chen J B, Fang C, Xia W J, *et al.* Selective transformation of β -Lactam antibiotics by peroxymonosulfate: reaction kinetics and nonradical mechanism [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(3): 1461-1470.
- [13] Zhou Y, Gao Y, Pang S Y, *et al.* Oxidation of fluoroquinolone antibiotics by peroxymonosulfate without activation: kinetics, products, and antibacterial deactivation [J]. Water Research, 2018, **145**: 210-219.
- [14] Betterton E A, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of the oxidation of aqueous hydrogen sulfide by peroxymonosulfate [J]. Environmental Science & Technology, 1990, **24**(12): 1819-1824.
- [15] Zhang T, Chen Y, Wang Y R, *et al.* Efficient peroxydisulfate activation process not relying on sulfate radical generation for water pollutant degradation [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(10): 5868-5875.
- [16] Ji Y F, Lu J H, Wang L, *et al.* Non-activated peroxymonosulfate oxidation of sulfonamide antibiotics in water: kinetics, mechanisms, and implications for water treatment [J]. Water Research, 2018, **147**: 82-90.
- [17] Yin R L, Guo W Q, Wang H Z, *et al.* Selective degradation of sulfonamide antibiotics by peroxymonosulfate alone: direct oxidation and nonradical mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **334**: 2539-2546.
- [18] Ji Y F, Yang Y, Zhou L, *et al.* Photodegradation of sulfasalazine and its human metabolites in water by UV and UV/peroxydisulfate processes [J]. Water Research, 2018, **133**: 299-309.
- [19] Yang Y, Jiang J, Lu X L, *et al.* Production of sulfate radical and hydroxyl radical by reaction of ozone with peroxymonosulfate: a novel advanced oxidation process [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(12): 7330-7339.
- [20] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants [J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(13): 3705-3712.
- [21] Zhou Y, Jiang J, Gao Y, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by benzoquinone: a novel nonradical oxidation process [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(21): 12941-12950.
- [22] Ball D L, Edwards J O. The kinetics and mechanism of the decomposition of caro's acid. I [J]. Journal of the American Chemical Society, 1956, **78**(6): 1125-1129.
- [23] Liang C J, Su H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, **48**(11): 5558-5562.
- [24] Yılmaz H, Üstün Z, Demiralay E C. RPLC determination of acid dissociation constants and quantitative estimation for sulfasalazine [J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2016, **13**(1): 103-110.
- [25] Sharma V K, Mishra S K, Nesnas N. Oxidation of sulfonamide antimicrobials by ferrate (VI) [Fe^{VI}O₄²⁻] [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(23): 7222-7227.
- [26] Guan Y H, Ma J, Li X C, *et al.* Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/ Peroxymonosulfate system [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(21): 9308-9314.
- [27] Lou X Y, Wu L X, Guo Y G, *et al.* Peroxymonosulfate activation by phosphate anion for organics degradation in water [J]. Chemosphere, 2014, **117**: 582-585.
- [28] Qi C D, Liu X T, Ma J, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by base: implications for the degradation of organic pollutants [J]. Chemosphere, 2016, **151**: 280-288.
- [29] 彭安, 王子健, 许坤. 萃取法测定氯化汞络合物的稳定性常数 [J]. 环境科学, 1982, **3**(4): 9-13.
Peng A, Wang Z J, Xu K. Determination of stability constants of mercuric chloride complex by extraction method [J].

- Environmental Science, 1982, **3**(4): 9-13.
- [30] 张春磊, 杨志成, 李丽婷. 高氯废水中氯离子的去除研究[J]. 化工管理, 2018, (20): 26.
Zhang C L, Yang Z C, Li L T. Study on dechlorination of high chlorine wastewater [J]. Chemical Enterprise Management, 2018, (20): 26.
- [31] 唐宝玲, 左松, 陈胜文, 等. 石灰铝盐法沉淀废水中高浓度氯离子的研究[J]. 上海第二工业大学学报, 2018, **35**(4): 255-262.
Tang B L, Zuo S, Chen S W, *et al.* Study on precipitation of high concentration chloride ion in wastewater by lime with aluminum salt[J]. Journal of Shanghai Polytechnic University, 2018, **35**(4): 255-262.
- [32] 郭亚丽, 李红. 硝酸银容量法测定浆液中氯离子含量探讨[J]. 全面腐蚀控制, 2018, **32**(4): 4-6.
Guo Y L, Li H. Investigation of determination chloride ions in FGD waste water with silver nitrate volumetric [J]. Total Corrosion Control, 2018, **32**(4): 4-6.
- [33] Lei Y, Chen C S, Ai J, *et al.* Selective decolorization of cationic dyes by peroxymonosulfate: non-radical mechanism and effect of chloride[J]. RSC Advances, 2016, **6**(2): 866-871.
- [34] Fu W J, Li B, Yang J Q, *et al.* New insights into the chlorination of sulfonamide: smiles-type rearrangement, desulfation, and product toxicity [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **331**: 785-793.
- [35] 唐晓璐. 水污染现状及其处理的新技术[J]. 中小企业管理与科技, 2017, (25): 193-196.
Tang X L. The present situation of water pollution and the new treatment technology [J]. Management & Technology of SME, 2017, (25): 193-196.
- [36] Fan X Q, Hao H Y, Shen X X, *et al.* Removal and degradation pathway study of sulfasalazine with Fenton-like reaction [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **190**(1-3): 493-500.
- [37] Feng M B, Baum J C, Nesnas N, *et al.* Oxidation of sulfonamide antibiotics of six-membered heterocyclic moiety by ferrate(VI): Kinetics and mechanistic insight into SO₂ extrusion [J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(5): 2695-2704.



CONTENTS

Comparison of Three Receptor Models for Source Apportionment of PM _{2.5} in Shanghai: Using Hourly Resolved PM _{2.5} Chemical Composition Data	ZHOU Min (1997)
Impact of Differents in the Concentrations of Ozone on the Chemical Composition of Single Particles	WU Meng-xi, CHENG Chun-lei, HUANG Bo, <i>et al.</i> (2006)
Influence of Secondary Organic Coating on Hygroscopicity of a Sodium Chloride Core: Based on Micro-scale Single Particle Analysis	ZHANG Shu-jia, XU Liang, GUO Xin-mei, <i>et al.</i> (2017)
Comparative Analysis of Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosol Components in the Atmosphere Between Urban and Suburban Areas	LI Xin-yue, ZHANG Kai-shan, DENG Lin-li, <i>et al.</i> (2026)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Elements Bonded with PM _{2.5} and PM ₁₀ in Linyi	LU Ping, ZHAO Xue-yan, YIN Bao-hui, <i>et al.</i> (2036)
Characteristics and Sources of Microbial Aerosols in Urban and Mountainous Areas in Autumn and Winter in Xi'an, China	XIE Wen-wen, LU Rui, MU Fei-fei, <i>et al.</i> (2044)
Pollution Characteristics of Cooking Fumes, Particulates, and Non-methane Hydrocarbons in the Exhaust of Typical Beijing Restaurants	HE Wan-qing, WANG Tian-yi, SHAO Xia, <i>et al.</i> (2050)
PM _{2.5} Concentration Influencing Factors in China Based on the Random Forest Model	XIA Xiao-sheng, CHEN Jing-jing, WANG Jia-jia, <i>et al.</i> (2057)
Spatio-temporal Variation of PM _{2.5} Related Relationships in China from the Perspective of Air Pollution Regional Linkage Control and Prevention	YANG Wen-tao, HUANG Hui-kun, WEI Dong-sheng, <i>et al.</i> (2066)
Characteristics of Spatial and Temporal Evolution and Investigation of Air Pollution in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area Based on Ground-Space Observation Data	WANG Yao-ting, LIANG Jia-cheng, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (2075)
Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Ground Karst Water Systems in the Longzici Spring Catchment	TANG Chun-lei, ZHENG Xiu-qing, LIANG Yong-ping (2087)
Tempo-spatial and Retention Analysis of Total Phosphorus in the Three Gorges Reservoir	TANG Xiao-ya, TONG Si-chen, HUANG Guo-xian, <i>et al.</i> (2096)
Vertical Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Chlorophyll a in Typical Tributaries During the Impoundment Period of the Three Gorges Reservoir	YANG Fan, JI Dao-bin, WANG Li-jing, <i>et al.</i> (2107)
Spatial-temporal Distribution of Nutrients in Hanfeng Lake After Official Operation	FU Shi, NI Jiu-pai, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2116)
Spatio-temporal Variations in the Characteristics of Water Eutrophication and Sediment Pollution in Baiyangdian Lake	LIU Xin, SHI Bin, MENG Jing, <i>et al.</i> (2127)
Spatial-temporal Distribution of Suspended Solids and Its Sedimentation Flux and Nutrients Effects in Xin'anjiang Reservoir, China	SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (2137)
Bioavailability Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Gaoyou, Lake Nansi, and Lake Dongping Under Different Hydrological Scenarios	ZHANG Liu-qing, SHI Yu, LI Yuan-peng, <i>et al.</i> (2149)
Succession Characteristics of Algae Functional Groups and Water Quality Assessment in a Drinking Water Reservoir	LI Yan-qing, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Artificial Mixing on Temporal and Spatial Succession of Algae Community Structure in Jinpen Reservoir	WANG Chen-xu, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2166)
Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Aerobic Denitrification Bacterial Community Structure from Baiyangdian Lake in Xiong'an New Area During the Winter Freezing Period	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUE Ge-cheng, <i>et al.</i> (2177)
Spatial and Temporal Succession Characteristics of Aerobic Anoxygenic Photosynthesis Bacteria in a Stratified Reservoir	ZHANG Hai-han, WANG Yan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2188)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Dynamics to Different Hydrological Scenarios in the Two Largest Freshwater Lakes Connected to the Yangtze River	GUO Yan-mi, LI Yuan-peng, SHI Yu, <i>et al.</i> (2198)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Northern-Side River of the Qinling Mountains in Summer	LIN Zi-shen, HUANG Ting-lin, YANG Shang-ye, <i>et al.</i> (2210)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Tributary Waters of the Lower Reaches of the Yangtze River, China	JIA Tian-qi, LEI Rong-rong, WU Xiao-lin, <i>et al.</i> (2221)
Temporal and Spatial Occurrence of NSAIDs in Taihu Lake and Relevant Risk Assessment	LIAN Jie, LI Yi-fei, WANG Xiao-xuan, <i>et al.</i> (2229)
Occurrence and Ecological Risk of Eight Typical PhACs in Surface Water and Its Impact on <i>Daphnia magna</i>	XU Xin-lei, LIU Jian-chao, LU Guang-hua (2239)
Distribution Characteristics and Migration Rules of Pollutants in Sediments of Reservoirs with <i>Eucalyptus</i> Plantation, Southern China	ZHU Ya, LI Yi-ping, LUO Fan, <i>et al.</i> (2247)
Mechanism of Urban Black Odorous Water Based on Continuous Monitoring: A Case Study of the Erkeng Stream in Nanning	LI Yong-xin, WANG Wei, HE Mei, <i>et al.</i> (2257)
Relationship Between Source-Sink Landscape Pattern and Antibiotics in Surface Water in Peri-urban Watershed	LI Min, TANG Jian-feng, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2264)
Molecular Chemo-diversity of the Dissolved Organic Matter Occurring in Urban Stormwater Runoff	NIE Yun-han, CHEN Hao, LI Lei, <i>et al.</i> (2272)
Regulating Effect and Mechanism of Calcite/Chlorapatite Mixture Addition on Transformation and Transport of Phosphorus in Sediments	BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2281)
Stability of Ferrihydrite and Goethite Nanoparticles Under Different Environmental Conditions	WANG Zhi-qiao, MA Jie, CHEN Ya-li, <i>et al.</i> (2292)
Sunflower-Staw-Derived Biochar-Enhanced Fe(III)/S ₂ O ₈ ²⁻ System for Degradation of Benzoic Acid	SUN Peng, ZHANG Kai-kai, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2301)
Non-activated Peroxymonosulfate-Induced Degradation of Sulfasalazine: Kinetics and Mechanism Investigations	DING Xi, ZHANG Xue-wei, ZHOU Run-sheng, <i>et al.</i> (2310)
Pollution Characteristics and Removal Effects of Antibiotics in Wastewater from Large-Scale Pig Farms in Guizhou	YANG Zhao, LI Jiang, XIANG Fu-liang, <i>et al.</i> (2320)
Nitrogen Removal in Low-C/N Rural Sewage Treatment by Anoxic/Oxic Biofilter Packed with New Types of Fillers	ZHAO Yuan-zhe, YANG Yong-zhe, WANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2329)
Nitrogen Removal Performance and Nitrogen/Carbon Balance of Oligotrophic Aerobic Denitrifiers	WEN Gang, WANG Tong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2339)
Bacterial Community Shifts and Nitrogen Removal Characteristics for a SNAD Process Treating Anaerobic Digester Liquor of Swine Wastewater (ADLSW) in a Continuous-Flow Biofilm Reactor (CFBR)	QIN Jia-wei, XIN Xin, LU Hang, <i>et al.</i> (2349)
Characteristics of ANAMMOX Granular Sludge and Differences in Microbial Community Structure Under Different Culture Conditions	JIANG Ying, GUO Meng-lei, XIE Jun-xiang, <i>et al.</i> (2358)
Start-up of an Integrated Process of Denitrifying Phosphorus Removal Coupled with Partial Nitrification and Anaerobic Ammonium Oxidation	CHEN Ya, YIN Wen, ZHANG Xing-xing, <i>et al.</i> (2367)
Construction and Application of an Evaluation System for Soil Environmental Carrying Capacity	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2373)
Synthesis of Magnetic Biochar and Its Application in the Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soils	WANG Jun-nan, CHENG Shan-shan, ZHAN Wen-hao, <i>et al.</i> (2381)
Remediation of Heavy-Metal-Contaminated Soil by EDTA Washing Enhanced with Reduction Solubilization	ZHANG Jin-yong, ZHU Yu-ting, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (2390)
Toxicity of Chromium to Root Growth of Barley as Affected by Chromium Speciation and Soil Properties	FU Ping-nan, GONG Xiao-fei, LUO Li-yun, <i>et al.</i> (2398)
Effect of Fertilizer Reduction and Biochar Application on Soil Nitrogen Loss in Purple Upland	WANG Shu, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (2406)
Relationship Between the Composition of Soil Aggregates and the Distribution of Organic Carbon Under Long-Term Abandoned Restoration	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, ZHANG Xin-yi, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Biochar Application on Soil Microbial Nutrient Limitations and Carbon Use Efficiency in Lou Soil	WANG Qiang, GENG Zeng-chao, XU Chen-yang, <i>et al.</i> (2425)
N ₂ O Emissions from Tea Plantations with Sorghum Intercropping and Application of Big Urea Pills	ZHANG Ke-bin, LIU Xin-liang, KANG Man, <i>et al.</i> (2434)
Effects of Different Forest Vegetation Types on Soil Nitrogen-Related Microbial Communities and Functions in Jinyun Mountain	WANG Ying-yang, WANG Fu-hua, LUO Dong-hai, <i>et al.</i> (2445)
Nitrous Oxide Emission and Denitrifying Bacterial Communities as Affected by Drip Irrigation with Saline Water in Cotton Fields	GUO Hui-nan, MA Li-juan, HUANG Zhi-jie, <i>et al.</i> (2455)
Effect of Organic Matter Promotion on Nitrogen-Cycling Genes and Functional Microorganisms in Acidic Red Soils	CHU Cheng, WU Zhao-yue, HUANG Qian-ru, <i>et al.</i> (2468)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Fungi Diversity in the Transition Zone of Moso Bamboo and Broadleaf Forest	WANG Nan, PAN Xiao-cheng, WANG Chuan-kuan, <i>et al.</i> (2476)
Differences Between DNA- and RNA-Based Bacterial Communities in Marine Sediments	LI Ming-yue, YANG Yu-hong, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (2485)
Spatial Patterns and Spatial Autocorrelations of Wetland Changes in China During 2003-2013	ZHOU Ting, MA Jiao-jiao, XU Song-jun (2496)