

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业VOCs排放特征及管控对策

孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金



制药



喷涂



橡胶

京津冀

长三角

珠三角

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年3月

第42卷 第3期

Vol.42 No.3

目次

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业 VOCs 排放特征及管控对策 孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金 (1023)

长江经济带湖北省人为源 VOCs 排放清单及变化特征 代伶文, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 黄利宏 (1039)

经济快速发展区六氯丁二烯的来源与分布特征 陶誉铭, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 郭立新 (1053)

近 20 年中国表层土壤中多环芳烃时空分布特征及源解析 马妍, 程芦, 阮子渊, 史鹏飞, 路超君, 运晓彤, 李璐嫣, 徐雁秋, 史怡 (1065)

电子废物拆解区微塑料与周围土壤环境之间的关系 柴炳文, 尹华, 魏强, 卢桂宁, 党志 (1073)

焦化场地内外土壤重金属空间分布及驱动因子差异分析 顾高铨, 万小铭, 曾伟斌, 雷梅 (1081)

典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟 孙雪菲, 张丽霞, 董玉龙, 朱林宇, 王政, 吕建树 (1093)

多功能区工业园土壤和地表灰尘重金属污染及生态风险差异分析 曾伟斌, 顾高铨, 万小铭, 雷梅 (1105)

龙岩市某铁锰矿区土壤重金属地球化学空间分布特征与来源分析 王蕊, 陈楠, 张二喜, 李小赛 (1114)

基于全周期场地概念模型的场地环境精准调查应用案例 李培中, 吴乃瑾, 王海见, 张骥, 荣立明, 李翔, 魏文侠, 宋云 (1123)

造纸厂土壤中短链和中链氯化石蜡的污染特征和风险评估 张佩萱, 高丽荣, 宋世杰, 乔林, 徐驰, 黄帝, 王爽, 蒋思静, 郑明辉 (1131)

典型再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的污染特征及健康风险评估 胡吉成, 郭静, 许晨阳, 金军 (1141)

柠檬酸与磷共存对土壤吸附镉的影响 宋子腾, 左继超, 胡红青 (1152)

两种能源草田间条件下对镉和锌的吸收累积 郑瑞伦, 石东, 刘文菊, 孙国新, 侯新村, 胡艳霞, 朱毅, 武菊英 (1158)

钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米重金属迁移富集特征 孙厚云, 卫晓锋, 孙晓明, 贾凤超, 李多杰, 李健 (1166)

盐胁迫下八宝景天不同生态型对土壤中 Cd 积累特征 郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 万小铭, 孟晓飞, 陈同斌, 何孟轲, 周小勇, 徐铁兵 (1177)

水分条件对生物炭钝化水稻土铅镉复合污染的影响 汤家庆, 张绪, 黄国勇, 胡红青 (1185)

壳聚糖改性生物炭对水稻土甲基汞生成及其稻米积累的影响 杨雪玲, 王明星, 徐国敏, 王定勇 (1191)

铬污染对土壤细菌群落结构及其构建机制的影响 于皓, 安益君, 金德才, 靳拓, 王兴润 (1197)

研究报告

COVID-19 疫情期间京津冀大气污染物变化及影响因素分析 赵雪, 沈楠驰, 李令军, 武高峰, 陶静, 赵文吉 (1205)

2020 年初疫情管控对山东省空气质量影响的模拟 刘厚凤, 徐薇, 魏敏, 隋潇, 许鹏举, 李明燕, 张美根 (1215)

南京北郊 PM_{2.5} 中有机组分的吸光性质及来源 尚玥, 余欢, 茅宇豪, 王成, 谢鸣捷 (1228)

西安市大气棕碳污染特性及发色团种类 陈前, 陈庆彩 (1236)

淄博市道路尘颗粒物携带金属元素的来源与健康风险评价 郭清源, 白雯宇, 赵雪艳, 郭丽瑶, 王敬华, 耿春梅, 王晓雨, 王静, 杨文, 白志鹏 (1245)

北京市控制 PM_{2.5} 污染的健康效益评估 杜沛, 王建州 (1255)

西宁市大气污染来源和输送季节特征 刘娜, 余晔, 马学谦 (1268)

青岛近海不同污染过程下大气颗粒态氮磷浓度分布特征 袁刚, 祁建华, 丁雪 (1280)

基于走航监测的长三角工业园区周边大气挥发性有机物污染特征 王红丽, 高雅琴, 景盛翱, 楼晟荣, 胡馨遥, 安静宇, 吴宇航, 高伟, 朱亮, 黄成 (1298)

山地型城市冬季大气重污染过程特征及成因分析 刘伟诚, 牛月圆, 吴婧, 闫雨龙, 胡冬梅, 邱雄辉, 彭林 (1306)

兰-白城市群主要大气污染物网格化排放清单及来源贡献 王文鹏, 王占祥, 李继祥, 高宏, 黄韬, 毛潇萱, 马建民 (1315)

2012~2019 年北京市储油库 VOCs 去除及排放水平变化监测分析 华岚英, 崔彤, 李金香, 邹本东, 杨妍妍, 程刚 (1328)

生活垃圾无害化处理大气污染物排放清单 马占云, 姜显聪, 任佳雪, 张阳, 冯鹏, 高庆先, 孟丹 (1333)

长江口邻近海域表层沉积物中的细菌藎多醇及对低氧区的响应判别 尹美玲, 段丽琴, 宋金明, 张乃星 (1343)

鄱阳湖流域水体和水产品中苯酚的暴露特征及人体健康风险评估 徐倩云, 艾舜豪, 高祥云, 王晓南, 刘征涛, 赵师晴, 葛刚, 李霖 (1354)

衡水湖湿地水环境质量时空变化特征及污染源分析 刘魏魏, 郭子良, 王大安, 张曼胤, 张余广 (1361)

丹江口水库及其入库支流水体中微塑料组成与分布特征 潘雄, 林莉, 张胜, 翟文亮, 陶晶祥, 李丹文 (1372)

金盆水库暴雨径流时空演变过程及水质评价 黄诚, 黄廷林, 李扬, 李楠, 齐允之, 司凡, 华逢耀, 赵凌云 (1380)

汛期暴雨径流对饮用水水库溶解性有机质 (DOM) 光谱特征的影响 李程遥, 黄廷林, 温成成, 梁伟光, 林子深, 杨尚业, 李凯, 蔡晓春 (1391)

苏州古城区河道碳氮磷类污染物的分布特征 白冬锐, 张涛, 陈坦, 王洪涛, 金曦, 郑凯旋, 李忠磊, 杨婷, 金军 (1403)

娘子关泉群水化学特征及成因 唐春雷, 赵春红, 申豪勇, 梁永平, 王志恒 (1416)

过氧化钙重塑底泥对水中磷酸盐的吸附作用 徐楚天, 李大鹏, 王子良, 吴宇涵, 许鑫澎, 黄勇 (1424)

亚热带丘陵区绿狐尾藻人工湿地处理养猪废水氮磷去向 王丽莎, 李希, 李裕元, 张满意, 吴金水 (1433)

紫外/亚硫酸盐高级还原工艺加速降解水中难降解含碘造影剂 刘子奇, 仇付国, 赖曼婷, 李津, 董慧岭, 强志民 (1443)

太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能 马萌, 许路, 金鑫, 金鹏康 (1451)

一步法 La@MgFe₂O₄ 的制备及其吸附水中磷的性能 白润英, 宋博文, 张彧, 郝俊峰, 刘建明, 刘宇红 (1461)

工程规模长填龄渗滤液膜生物-纳滤组合设施各单元污染物去除效能 邵立明, 邓樱桃, 仇俊杰, 吕凡, 章骅, 何晶晶 (1469)

ANAMMOX 培养物中硫酸盐型氨氧化生物转化机制 毕贞, 董石语, 黄勇 (1477)

不同季节城市污水处理厂微生物群落特性 贺赞, 李魁晓, 王佳伟, 王慰, 樊鹏超, 陈行行, 王军静 (1488)

麻黄碱在斑马鱼体内的器官特异性蓄积及毒代动力学 殷行行, 郭昌胜, 邓洋慧, 邱紫雯, 张艳, 滕彦国, 徐建 (1496)

内蒙古白云鄂博矿区土壤稀土元素污染特征及评价 王哲, 赵莹晨, 骆逸飞, 郑春丽, 卞园, 张光宇 (1503)

广西典型岩溶区农田土壤-作物系统 Cd 迁移富集影响因素 马宏宏, 彭敏, 郭飞, 刘飞, 唐世琪, 杨峰, 张富贵, 周亚龙, 杨柯, 李括, 刘秀金 (1514)

超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响 方丹丹, 张立志, 王强 (1523)

水分管理与施硅对水稻根表铁膜及砷镉吸收的影响 陈佳, 赵秀兰 (1535)

四环素类抗生素对土壤-生菜系统的生物效应及其迁移降解特性 王卫中, 迟蕊琳, 徐卫红 (1545)

地膜覆盖对菜地垄沟 CH₄ 和 N₂O 排放的影响 熊维霞, 江长胜, 赵仲婧, 曾唯, 胡曼利, 涂婷婷, 陈俊江, 郝庆菊 (1559)

对比研究生物炭和秸秆对麦玉米轮作系统 N₂O 排放的影响 唐占明, 刘杏认, 张晴雯, 李贵春 (1569)

流域生态空间管控下生境监测方法概述 阴琨, 刘海江, 王光, 金小伟 (1581)

《环境科学》征订启事 (1151) 《环境科学》征稿简则 (1342) 信息 (1402, 1415, 1580)

紫外/亚硫酸盐高级还原工艺加速降解水中难降解含碘造影剂

刘子奇^{1,2}, 仇付国^{1*}, 赖曼婷³, 李津³, 董慧峪^{2*}, 强志民²

(1. 北京建筑大学环境与能源工程学院, 北京 100044; 2. 中国科学院生态环境研究中心饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 3. 青岛大学环境科学与工程学院, 青岛 266071)

摘要: 紫外/亚硫酸盐(UV/SO₃²⁻)是一种基于紫外活化SO₃²⁻离子依靠生成还原性自由基——水合电子降解目标污染物的高级还原工艺. 本文研究了UV/SO₃²⁻加速降解含碘造影剂泛影酸钠(DTZ)的效能、机制与影响因素以及UV/SO₃²⁻降解DTZ的路径. 结果表明, UV/SO₃²⁻降解DTZ符合一级动力学模型, 降解速率快于单独UV和紫外/过氧化氢工艺, 且降解速率随SO₃²⁻浓度的增加而升高. 弱碱性或碱性水质可强化UV/SO₃²⁻降解效率, 背景有机物对降解DTZ有一定抑制作用. DTZ降解机制包括直接光解和还原性自由基攻击, 其中自由基攻击占主要部分. DTZ在UV/SO₃²⁻的降解路径包括取代、脱羧基羟基化和酰胺键断裂等.

关键词: 紫外/亚硫酸盐体系; 含碘造影剂(ICM); 泛影酸钠(DTZ); 高级还原技术(ARPs); 自由基

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)03-1443-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.202007274

Accelerated Degradation of Aqueous Recalcitrant Iodinated Contrasting Media Using a UV/SO₃²⁻ Advanced Reduction Process

LIU Zi-qi^{1,2}, QIU Fu-guo^{1*}, LAI Man-ting³, LI Jin³, DONG Hui-yu^{2*}, QIANG Zhi-min²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Based on the formation of free radical-hydrated electrons by the activation of sulfite (SO₃²⁻), the UV/SO₃²⁻ process is an advanced reduction process that can reduce pollutants. This study investigated the degradation kinetics, mechanism, influencing factors, and degradation pathways of sodium diatrizoate (DTZ), an iodinated contrasting media, during the UV/SO₃²⁻ process. The degradation kinetics of DTZ were well fitted by the pseudo-first-order model, the degradation rate of which was higher than that of UV only and UV/H₂O₂. The degradation rate of DTZ during the UV/SO₃²⁻ process was positively correlated with the initial SO₃²⁻ concentration. Weakly alkaline and alkaline conditions promoted the degradation of DTZ, while organic matter inhibited degradation during the UV/SO₃²⁻ process. The degradation mechanism included direct photolysis and free radical attack, whereby free radical attack played a more important role than direct photolysis. Sulfite radicals dominated DTZ degradation efficiency, and hydrated electrons controlled the deiodination efficiency. The degradation pathways of DTZ during the UV/SO₃²⁻ process included substitution, decarboxylation-hydroxylation, and amide bond cleavage.

Key words: UV/sulfite system; iodinated contrast media (ICM); diatrizoate (DTZ); advanced reduction processes (ARPs); free radical

含碘造影剂(iodinated contrast media, ICM)是一类为加强血管、腔道形态和人体器官等成像效果而注射进人体的特殊药剂, 目前广泛应用于医学临床检查和治疗. 主要有泛影酸盐、碘普罗胺和碘海醇等. 随着医疗行业的发展与临床影像的普及, ICM的使用剂量逐渐增多, 由于其稳定的特性, 在人体内并不能代谢降解, 一般在1 d之内 ICM 会随尿液或粪便进入生活污水, 这使生活污水与医疗废水中 ICM 含量接近, 成为城市污水系统中含碘造影剂的主要来源^[1]. 经污水厂进出水浓度检测^[2], 发现 ICM 例如泛影酸盐、碘帕醇和碘普罗胺在城镇污水处理厂进水浓度范围为 3.82 ~ 4.67、1.34 ~ 1.63 和 6.77

~ 8.89 μg·L⁻¹; 出水浓度范围为 2.09 ~ 2.82、0.76 ~ 0.86 和 6.67 ~ 7.08 μg·L⁻¹. 含碘造影剂稳定性强难降解, 在自然环境中会逐渐积累, 对生态环境有着潜在的危害. 已有研究表明, ICM 易与水中溶解性有机物反应生成具有细胞和基因毒性的碘代消毒副产物^[3,4], 对人体健康的威胁不容忽视, 因此强化对 ICM 的降解效果显得十分必要.

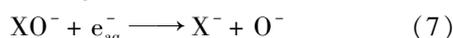
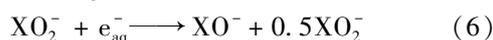
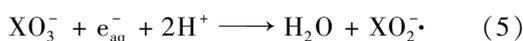
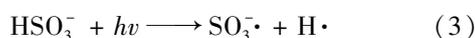
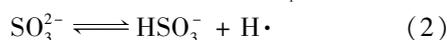
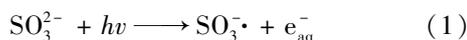
收稿日期: 2020-07-28; 修订日期: 2020-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51525806, 51878648); 北京建筑大学实培项目

作者简介: 刘子奇(1996~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为深度处理工艺, E-mail: 793158259@qq.com

* 通信作者, E-mail: qiufuguo@ bucea. edu. cn; hydong@ cees. ac. cn

目前,国内外去除含碘造影剂主要采用高级氧化法(advanced oxidation processes, AOPs)^[5]、生物降解法^[6]和生物电化学还原法^[7]等.其中基于羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的高级氧化法应用较为广泛,但 Tang 等^[8]的研究发现在 UV/Fenton 工艺中,有机物的碳卤单键(C—X)不易断裂,脱卤效果不佳;且有研究表明在 AOPs 反应下易生成有毒物质卤酸盐^[6].与 AOPs 相对应的高级还原技术(advanced reduction processes, ARPs)是一种利用活化手段和还原剂相结合,生成还原性自由基——水合电子(e_{aq}^-)、氨基自由基($\text{H}\cdot$)和亚硫酸根自由基($\text{SO}_3^{\cdot-}$)等,能高效还原降解目标物质的技术^[9].ARPs 在处理难降解的氯代有机物、氟代有机物、无机污染物和一些新型污染物方面都有较好的效果^[10].Li 等^[11]于 2012 年首次提出基于紫外/亚硫酸盐 ARP 工艺,并用于降解氯乙酸.在紫外的照射下, SO_3^{2-} 离子被激活后释放大量具有强还原性的自由基 e_{aq}^- 、 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 和 $\text{H}\cdot$ [式(1)]^[11],促使碳卤键断裂,释放卤离子,从而实现脱卤,加强了卤代有机物(HOC)的降解效果;同时 SO_3^{2-} 可发生链式反应,快速吸收破坏水中溶解氧,一定程度上抑制了氧化反应的进行,提升了 e_{aq}^- 的利用率^[11].在 pH 小于 10 的情况下,部分 SO_3^{2-} 会向 HSO_3^- 转化[式(2)]^[10], HSO_3^- 在紫外辐照下会产生自由基 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ [式(3)]^[12].还原性自由基与 HOC 的反应过程可减少高毒性物质卤酸盐(XO_3^-)的产生,根据其他学者的研究^[13,14],推测出 e_{aq}^- 与 XO_3^- 反应机制可能如式(4)~(7).



目前,去除含碘造影剂方法多为高级氧化法,但在降解过程中污染物去除效果不佳,且易生成有毒物质卤酸盐,而基于强还原性自由基的 UV/ SO_3^{2-} 高级还原工艺,在高效降解 HOC 的过程中,不仅可以减少高毒性物质的产生,还可以保证 SO_3^{2-} 被氧化后形成的 SO_4^{2-} 离子在一定的浓度范围内基本无害^[15],在环境处理和小分子还原等方面具有极大地应用前景^[16].因此,紫外/亚硫酸盐体系在降解 ICM 时存在较大的潜力.本研究选取泛影酸钠(sodium diatrizoate, DTZ)作为代表物质,考察了 UV/ SO_3^{2-} 工

艺在不同初始底物浓度、还原剂浓度、pH 值以及背景有机物浓度下对 DTZ 的降解效率影响;对比了基于高级氧化法的 UV/ H_2O_2 对 DTZ 的降解效果,并推测了 DTZ 在 UV/ SO_3^{2-} 工艺下的降解途径,以期对未来 UV/ SO_3^{2-} 降解水中的含碘造影剂类污染物提供参考.

1 材料与方法

1.1 化学试剂

无水亚硫酸钠、二水合磷酸二氢钠、十二水合磷酸氢二钠、十水硼酸钠、过氧化氢、浓硫酸和氢氧化钠均由国药集团化学试剂有限公司提供,其中氢氧化钠是优级纯,其他为分析纯;硫代硫酸钠为分析纯,由天津市赢达稀贵化学试剂厂提供;腐殖酸为分析纯,由 Sigma-Aldrich 公司提供.泛影酸钠别名二醋碘苯酸钠,分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{I}_3\text{N}_2\text{NaO}_4$,性状为白色粉末,无臭,易溶于水,微溶于乙醇,不溶于乙醚,50% 水溶液 pH 6.5~8,含碘约为 59.9%.

1.2 降解实验方案

降解实验装置由石英玻璃圆筒容器及磁力搅拌器构成,紫外灯与磁石保持安全距离插在反应器中央,防止碰壁或被磁石打碎.石英玻璃外侧用黑色遮光胶布遮盖.原理图如图 1 所示.进行反应前,紫外光预热 30 min 使光源稳定,置于反应器正中央使溶液受到均匀的紫外照射.因实验进行时间较短,忽略温度变化带来的影响.

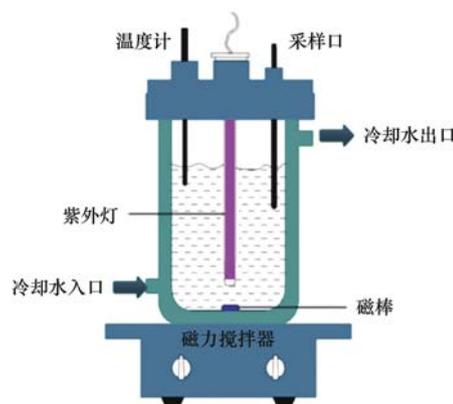


图 1 UV 反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of UV reactor

首先为了对比 UV/ SO_3^{2-} 与 UV/ H_2O_2 工艺对 DTZ 的降解效能,实验设置与亚硫酸钠浓度梯度(0、5、10、20 和 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)相同的 H_2O_2 进行实验,实验平行测定两次,取两次结果平均值.在 UV/ SO_3^{2-} 反应体系中,分别考察了 DTZ 浓度(10、25、50 和 100 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$);取 Na_2SO_3 浓度为 20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 SO_3^{2-} 浓度(0、5、10、20 和 50

mmol·L⁻¹; 取 DTZ 浓度为 50 μmol·L⁻¹、pH(磷酸盐缓冲液调 pH 为 5~10); 背景有机物浓度(0.5、1、2 和 5 mg·L⁻¹); 取 DTZ 和 Na₂SO₃ 浓度分别为 50 μmol·L⁻¹和 20 mmol·L⁻¹). UV/SO₃²⁻ 降解 DTZ 产物实验选取 DTZ 和 Na₂SO₃ 浓度分别为 100 mg·L⁻¹和 50 mmol·L⁻¹, 更改取样时间为 0、1、5、10、30、60 和 120 min, 用 TOF 进行检测。

制备 10 mmol·L⁻¹DTZ 储备液, 50 mmol·L⁻¹猝灭剂(硫代硫酸钠)储备液和 H₂O₂ 储备液于棕色瓶避光冷藏保存。实验前将少量双氧水原液稀释 10 000 倍, 用紫外分光光度计在 240 nm 下测吸光度, 根据实验不同的浓度需求对双氧水进行稀释后使用。紫外分光光度计采用无盖和光程为 1 cm 的石英比色皿。

本实验开始时先预热 30 min 紫外灯管, 将猝灭剂提前装入 1.5 mL 进样瓶。之后在 2 L 容器中加入 1 L 超纯水和一定量 DTZ 储备液使其浓度达到实验要求; 打开搅拌器, 安置灯管; 取空白样放入准备好的进样瓶中; 打开 UV 灯, 加入实验所需浓度的 Na₂SO₃ 计时开始反应; 按时间段 1、2、5、10、20 和 30 min, 取样 1.0 mL 于准备好的进样瓶中, 充分摇匀后避光冷藏保存, 并尽快将同一系列实验样品一同进行检测。

1.3 分析测试方法

实验仪器有 Agilent 1200 液相质谱仪(安捷伦科技有限公司); Agilent LC/MS QQQ 6420 超高效液相色谱-质谱联用仪; DR6000 紫外分光光度计(哈希公司); IC-2000 离子色谱仪(戴安中国有限公司); AL-104 分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司); FE-20K pH 计(梅特勒-托利多仪器有限公司); Milli-Q A10 超纯水仪(默克密理博); 85-2 磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司); BOS-1T5 16W 紫外灯; 超高效液相色谱-串联四级杆飞行时间质谱联用仪(UPLC-Q-TOF-MS, 布鲁克科技有限公司)。

采用高效液相色谱仪(HPLC)分析 DTZ 浓度, HPLC 色谱柱采用 Atlantis dC18 柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 柱温箱温度控制在 30℃。流动相采用超纯水(C1)和纯甲醇(D2), 检测样品时 C1:D2 = 70%:30%, 流速为 0.5 mL·min⁻¹, 检测波长为 238 nm^[17]。UPLC-MS 色谱柱采用 Acquity CSH10 C18 柱(2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm), 柱温箱温度控制在 30℃。流动相采用经过膜、超声处理后的 0.5% 的甲酸水(A1)和纯乙腈(B2), 检测样品时 A1:B2 = 70%:30%, 流速为 0.2 mL·min⁻¹。

采用超高效液相色谱-串联飞行时间质谱联用

仪(UPLC-TOF-MS/MS)检测 DTZ 降解产物。降解一定时间后, 对样品进行固相萃取。色谱柱为 Agilent Zorbax SB-C18(2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm), 选择负电状态进行检测, 毛细电压为 3.5 kV, 干燥气温度和流速分别为 350℃和 10 L·min⁻¹, 雾化器压力为 300 kPa。用含 0.1% 甲酸的超纯水(A)和甲醇(B)两种流动相, 洗脱梯度如下编程(min, %A):(0, 5)、(5, 10)、(15, 80)、(20, 80)和(28, 10), 其中%A表示流动相 A 的百分比。总流速为 0.3 mL·min⁻¹, 注射体积为 10 μL, 柱温恒定保持在 25℃。

2 结果与讨论

2.1 不同 UV 光处理工艺下 DTZ 降解效能

化学反应速率决定于降解目标物质的浓度、还原剂浓度和 pH 值等。在 UV、UV/SO₃²⁻ 和 UV/H₂O₂ 工艺对 DTZ 的降解符合标准一级动力学模型, 即 DTZ 的降解模型可用式(8)或式(9)表示:

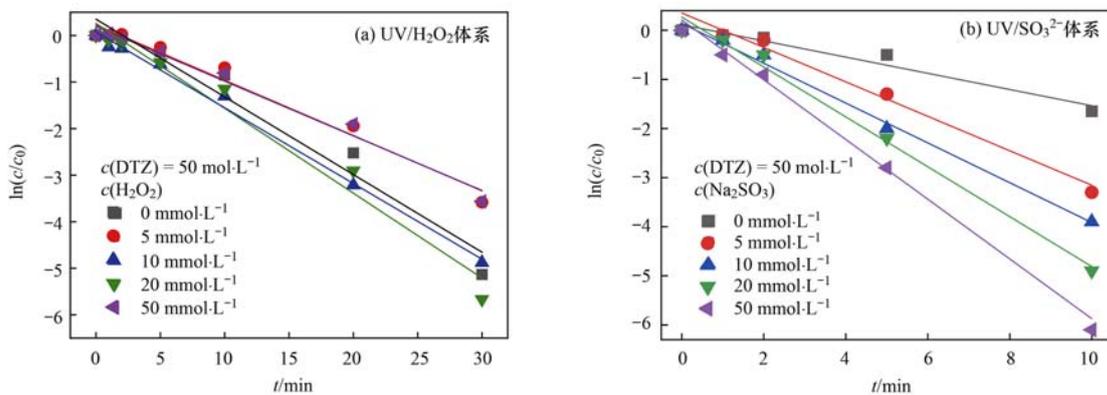
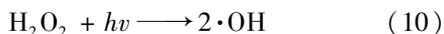
$$-\frac{d\rho(\text{DTZ})}{dt} = k_{\text{obs}} \cdot \rho(\text{DTZ}) \quad (8)$$

$$\ln\left[\frac{c(\text{DTZ})}{c_0(\text{DTZ})}\right] = -k_{\text{obs}}t \quad (9)$$

式中, $c(\text{DTZ})$ 表示各目标污染物的任意时刻浓度, $c_0(\text{DTZ})$ 表示目标污染物的初始浓度, k_{obs} 表示标准一级动力学常数, min⁻¹。

本实验探究了不同浓度 H₂O₂ 的 UV/H₂O₂ 工艺和不同浓度 SO₃²⁻ 的 UV/SO₃²⁻ 工艺对 DTZ 降解效果, 结果如图 2 所示。UV/H₂O₂ 工艺对应 0~50 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 浓度的 k_{obs} 为 0.17、0.12、0.16、0.18 和 0.12 min⁻¹, 拟合度(R^2)为 0.96、0.97、0.99、0.97 和 0.98。UV/SO₃²⁻ 工艺对应 SO₃²⁻ 浓度为 0~50 mmol·L⁻¹ 的 k_{obs} 为 -0.20、-0.37、-0.44、-0.52 和 -0.62 min⁻¹, R^2 均为 0.99。可知两个工艺的降解规律均符合一级反应动力学模型。

在 UV/H₂O₂ 工艺中, H₂O₂ 在紫外辐照下产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$) [式(10)]^[18], $\cdot\text{OH}$ 与 DTZ 结合从而达到降解目的。5 min 之内泛影酸钠降解率在 30%~50%, 前 10 min 在 50%~70%, 20 min 后基本都降解 90% 左右, 反应速率约 2.25 μmol·(L·min)⁻¹。由图 2(a) 可知降解效率和 k_{obs} 随 H₂O₂ 浓度增加呈先增大后减小的趋势。这可能是由于 H₂O₂ 浓度在 20~50 mmol·L⁻¹ 时, 过量的 H₂O₂ 会导致氧化性自由基 $\cdot\text{OH}$ 减少。Wu 等^[18] 的研究表明 H₂O₂ 浓度过高会使 H₂O₂ 与 $\cdot\text{OH}$ 结合 [式(11)], 氧化性减弱, 并且 H₂O₂ 会有效吸收紫外光, 起到屏蔽作用, 从而光解效率下降。

图2 UV/H₂O₂与UV/SO₃²⁻工艺对DTZ的降解效能Fig. 2 Degradation of DTZ during the UV/H₂O₂ and UV/SO₃²⁻ processes

在UV/SO₃²⁻工艺中,前2 min DTZ的降解效率在30%~45%,达到了UV/H₂O₂工艺5 min的降解效果.且UV/SO₃²⁻工艺5 min的降解效率基本达到90%,10 min时已达到99.99%,反应速率约5.00 μmol·(L·min)⁻¹,是UV/H₂O₂工艺的两倍多.如图2(b)可知,DTZ降解效率和k_{obs}的绝对值随Na₂SO₃浓度升高而增大.通过计算直接光解与还原性自由基攻击降解DTZ的降解效率,得到两途径的比重约为1:2,这表明该工艺降解DTZ的主要途径是还原性自由基攻击降解.因此在降解过程中自由基会迅速与DTZ反应^[11],加速DTZ的降解.Nawaz等^[19]研究该工艺降解溴酸盐时也得到同样结论.此外,SO₃²⁻光解反应很慢,Li等^[11]研究UV/SO₃²⁻工艺降解氯乙酸时发现,SO₃²⁻在60 min内仅消耗17%.所以UV/SO₃²⁻工艺降解DTZ时对还原剂利用效率很高,且浓度与反应速率之间符合一级动力学模型,是可以选取浓度较大的SO₃²⁻以达到更好的降解效果.但是,Vellanki等^[20]研究该工艺还原高氯酸盐时发现在过高浓度SO₃²⁻会使光吸收量近100%,此时降解效率与SO₃²⁻浓度不相关.所以就本实验研究结论可选取较高浓度SO₃²⁻,但实际应用时还要考虑更多的反应条件问题,监测还原剂光吸收量,以达到成本低、处理效果好的目的.

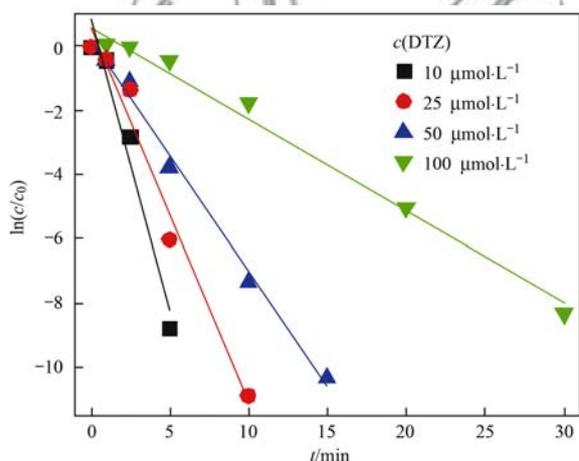
在相同的实验条件下,UV/SO₃²⁻工艺经拟合后一级降解常数明显大于UV/H₂O₂工艺,且拟合度更高,均达到0.98以上,由此可以确定在本实验中UV/SO₃²⁻体系在降解DTZ时效果明显优于UV/H₂O₂工艺.

2.2 反应条件对DTZ降解的影响

2.2.1 DTZ初始浓度

污染物的降解速度与污染物的浓度存在一定的

关系,本实验探究了不同浓度DTZ对UV/SO₃²⁻工艺降解DTZ影响.实验结果如图3所示,DTZ浓度由10~100 μmol·L⁻¹,k_{obs}为1.80、1.13、0.76和0.30 min⁻¹,R²为0.96、0.98、0.97和0.99.降解规律符合一级反应动力学模型.

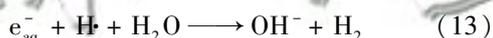
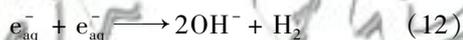
图3 不同DTZ初始浓度下UV/SO₃²⁻工艺对DTZ的降解效果Fig. 3 Effect of initial DTZ concentrations on the DTZ degradation during the UV/SO₃²⁻ process

常温条件下,随DTZ浓度的增加,k_{obs}逐渐减小,降解效果与DTZ初始浓度呈负相关.前10 min,DTZ浓度为10~50 μmol·L⁻¹几乎全部降解,100 μmol·L⁻¹的DTZ到30 min时才完全降解.且初始浓度为10 μmol·L⁻¹时降解速率最快,约2 μmol·(L·min)⁻¹.DTZ浓度过高时降解效率低,原因一方面可能是DTZ脱去了过多I⁻,影响水的透光性,降低了光子被吸收量,导致还原性自由基产量降低.Ge等^[21]研究了背景离子对紫外照射下降解苯乙胺类抗生素的影响,发现I⁻的存在会在一定程度上抑制光解效率,因为在紫外照射下I⁻易被氧化成I₂,使溶液着色.另一方面可能是DTZ竞争吸收了光子,使单位Na₂SO₃吸收的光量子减少而导致的自由基产量下降.Shah等^[22]研究了γ射线降解

农药硫丹,当硫丹浓度增加,更多的自由基会与反应的中间产物相结合,导致硫丹降解效率下降.所以推测本实验的结果也可能与 DTZ 中间产物和 DTZ 竞争自由基有关.此外,Liu 等^[23]研究该工艺对氯乙烯(VC)降解动力学时表明,降解速率随 VC 浓度升高略微减小后基本不变,如果仅 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 是导致 VC 降解的自由基,那么随 VC 浓度增加,降解效率会上升,实际结果显示 50%~70% 的自由基是与 VC 以外的化合物反应,例如自由基清除剂.所以在实际水体中,自由基清除剂对降解效果的影响很大,而污染物初始浓度对反应过程影响相对不明显.

2.2.2 pH

不同 pH 对 $\text{UV}/\text{SO}_3^{2-}$ 工艺降解实验结果如图 4, pH 由 5 ~ 10, k_{obs} 为 0.11、0.14、0.20、0.26、0.31 和 0.32 min^{-1} , R^2 为 0.97、0.97、0.98、0.99、0.99 和 0.99,降解效率和 k_{obs} 随 pH 升高而增大.10 min 时, pH 为 5 ~ 8 的实验组分别降解 60%、60%、83% 和 90%, pH 为 9 和 10 的实验组基本完全降解. pH 环境为弱碱性或碱性有利于 $\text{UV}/\text{SO}_3^{2-}$ 工艺降解目标污染.原因是在碱性环境存在较多的 OH^- ,一定程度上抑制了水合电子向氢氧根转化反应的发生[式(12)和式(13)]^[24,25],从而溶液中含有更多的 e_{aq}^- .由于 DTZ 的降解过程由 e_{aq}^- 主导,所以碱性环境中降解效率更高.



此外,在弱碱性和碱性条件下, SO_3^{2-} 与 HSO_3^- 相比是自由基的主要贡献者. Li 等^[11]的研究发现在 pH=9.2 时,环境中 SO_3^{2-} 对降解氯乙酸贡献率达 99%,而 HSO_3^- 对紫外光的吸收很弱,光活性较差. Jung 等^[26]研究 pH 对该工艺降解三氯乙烯(TCE)的影响,发现 pH=11 处的 SO_3^{2-} 浓度是 pH=7 的 2.3 倍,脱氯效率也提升 18.3 倍, pH 的升高提高了 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 的产率,因此降解效率上升,同时表明 TCE 降解效率是由 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 主导,而脱氯速率则是由 e_{aq}^- 支配. Liu 等^[27]研究该工艺降解 1,2-二氯乙烷时,发现降解效率以及脱氯速率均随 pH 增加而升高,并且高 pH 下 SO_3^{2-} 浓度几乎不会引起脱氯速率的变化.在本实验中可以推测, $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 和 e_{aq}^- 分别是 DTZ 降解和脱碘的主要贡献者.

2.2.3 背景有机物

水体中的背景有机物(natural organic material, NOM)会对降解反应过程产生影响. NOM 是一种广泛存在于自然界中的物质,是各种大分子[腐殖酸(HA)、氨基糖等]和小分子物质(糖类和氨基酸类

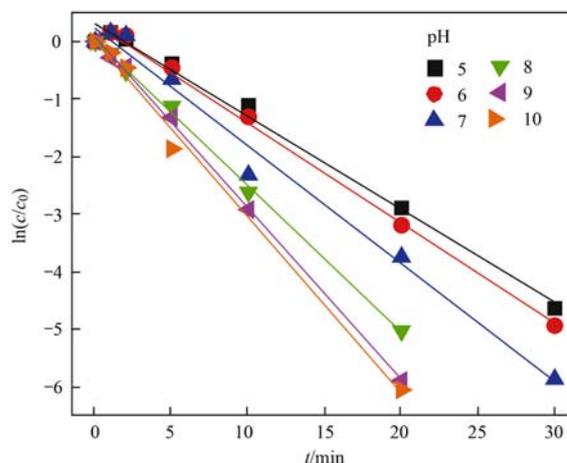


图 4 不同 pH 下对 $\text{UV}/\text{SO}_3^{2-}$ 工艺降解 DTZ 的影响

Fig. 4 Effect of different pH on the degradation of DTZ during the $\text{UV}/\text{SO}_3^{2-}$ process

等)的混合物^[28].其作为“高活性反应微区”参与光化学过程,并在微生物呼吸醌过程作为“电子穿梭体”,对环境污染物的转化起着关键的作用^[29].实验得到不同浓度的 NOM 对 DTZ 的降解效率和速率常数 k_{obs} 如表 1 所示, R^2 均为 0.99.

表 1 不同浓度的天然有机物对 $\text{UV}/\text{SO}_3^{2-}$ 工艺降解 DTZ 的影响
Table 1 Effects of different concentrations of natural organic matter on the degradation of DTZ during the $\text{UV}/\text{SO}_3^{2-}$ process

项目	NOM/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			
	0	0.5	2	5
降解效率/%	90	65	57	40
$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	-0.75	-0.29	-0.52	-0.33

由表 1 发现 DTZ 的降解效率和 k_{obs} 呈先减少后增大又再减少的趋势,相较不投加 HA, HA 的存在对降解 DTZ 有一定的抑制作用. NOM 对工艺影响较为复杂,降解效果变差一方面是由于 NOM 本身对光有屏蔽作用^[30],使水的透光性变差,降低了单位溶液光量子的量;另一方面可能是由于 NOM 与污染物 DTZ 竞争自由基,活性基团会优先与 NOM 反应. Lin 等^[31]研究 NOM 在 TiO_2/UV 工艺降解三氯苯时出现抑制作用,原因归结为 NOM 与氧化剂 TiO_2 竞争光量子 and NOM 与三氯苯竞争 TiO_2 表面活性位.而中间 DTZ 降解速率升高可能是因为 NOM 作为光敏化剂促进了间接光解^[21], NOM 激发态的能量转移给 DTZ 而导致的分解.另外, Shah 等^[22]的研究发现 NOM 对 γ 射线降解硫丹过程的抑制作用较弱,说明这是因为 NOM 作为自由基清除剂只清除 $\cdot\text{OH}$,且 NOM 的分解产物可能参与降解.

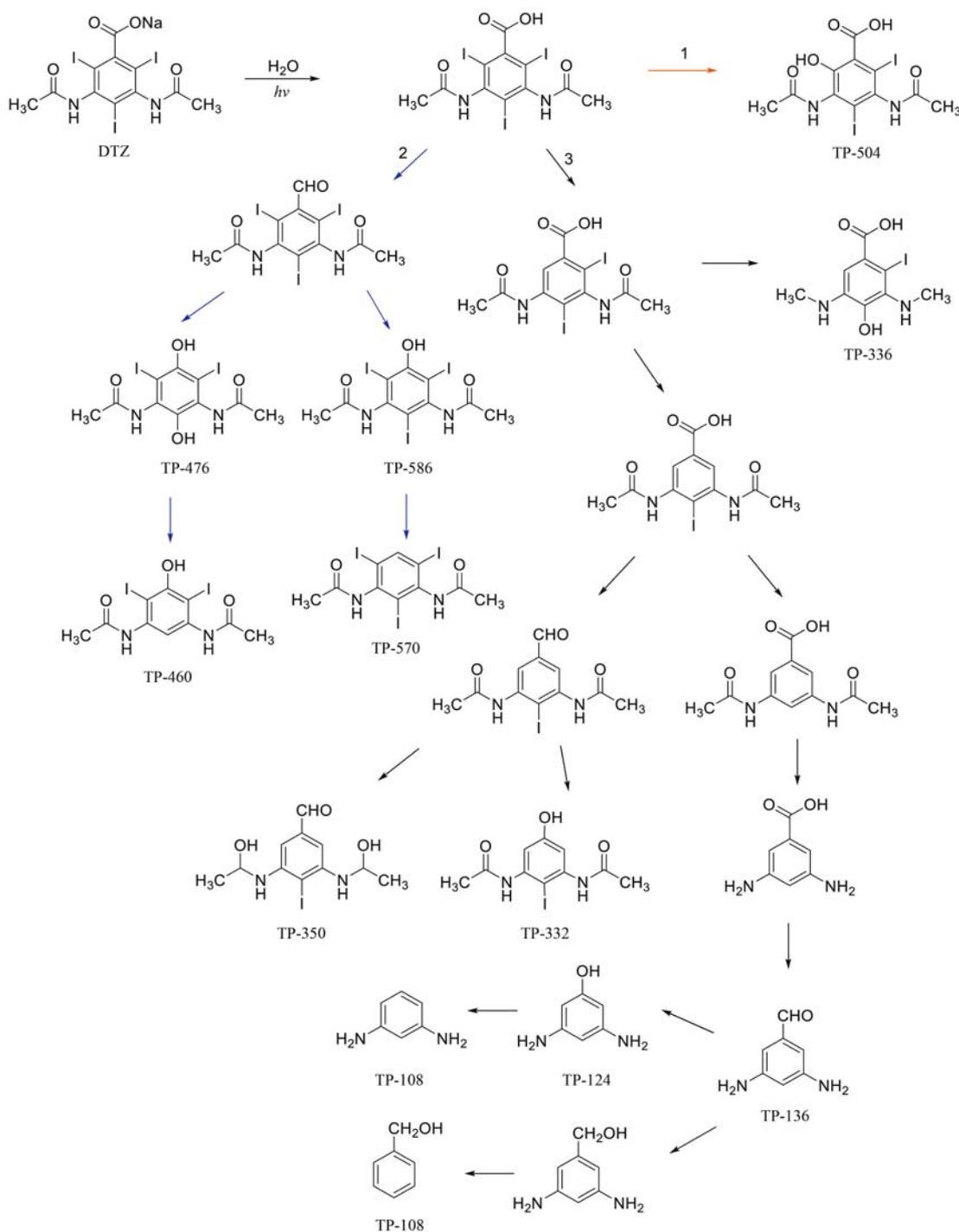
2.3 DTZ 在 $\text{UV}/\text{SO}_3^{2-}$ 工艺中降解副产物的鉴定与降解途径

为了进一步了解 DTZ 的降解,本实验通过

UPLC-TOF-MS/MS 分析了经 $\text{UV}/\text{SO}_3^{2-}$ 辐射 0、1、5、10、30、60 和 120 min 的 DTZ 溶液,降解过程中各时刻的色谱图,对其降解产物进行了鉴定.得到在辐照时间为 0 min 的初始溶液色谱图中,停留时间为 2.16 min 的峰是 DTZ 母体物.对比发现随着反应时间的延长,DTZ 的峰面积减小,峰高降低,并出现了更多其他峰.其中有些峰的峰高随时间的变化呈先增高后降低趋势,仅有少数几个峰稳定在 120 min

时的色谱图.当反应时间足够长,DTZ 和一些可降解的产物几乎被完全降解.得到分子色谱后,对各时刻的峰进行质谱比对,通过对比结合碎片信息得到可能的 4 种产物,分子式如表 2 所示.

其降解途径的第一步是质子化,后根据得到的质谱信息推测出 3 条线路如图 5 所示.第一条线路是碘被 $\cdot\text{OH}$ 原位取代 (Ipso-attack),直接生成 TP-504. Azerrad 等^[32]在研究 UV- TiO_2 工艺降解 DTZ 时



橙色、蓝色和黑色箭头线分别表示 1~3 号线路

图 5 泛影酸钠在 $\text{UV}/\text{SO}_3^{2-}$ 工艺中降解途径推测

Fig. 5 Possible degradation pathway of DTZ during the $\text{UV}/\text{SO}_3^{2-}$ process

表 2 UV/SO₃²⁻ 工艺降解 DTZ 产物鉴定Table 2 Identification of DTZ degradation products following the UV/SO₃²⁻ process

母离子	产物编号	停留时间/min	m/z 检测值	m/z 计算值	分子式
TP-460	TP-460A	3.45	459	460.01	C ₁₀ H ₁₀ I ₂ N ₂ O ₃
	TP-332		332	332.00	C ₁₀ H ₁₁ IN ₂ O ₃
	TP-586		587	585.90	C ₁₀ H ₉ I ₃ N ₂ O ₃
TP-586	TP-570	2.96	569	569.90	C ₁₀ H ₉ I ₃ N ₂ O ₂
	TP-460B		460	460.01	C ₁₀ H ₁₀ I ₂ N ₂ O ₃
	TP-136		136	136.01	C ₇ H ₇ N ₂ O
	TP-504		505	504.02	C ₁₁ H ₁₀ I ₂ N ₂ O ₅
TP-504	TP-336	1.693	336	336.08	C ₉ H ₉ IN ₂ O ₄
	TP-108C		108	108.14	C ₆ H ₈ N ₂
TP-476	TP-476	1.356	477	476.01	C ₁₀ H ₁₁ I ₂ N ₂ O ₄
	TP-350		350	350.11	C ₁₀ H ₁₁ IN ₂ O ₄
	TP-124		122	124.14	C ₆ H ₈ N ₂ O
	TP-108D		108	108.14	C ₆ H ₈ N ₂

也有报道. 第二条线路是脱羧基羟基化^[33]生成 TP-586, 后脱羟基生成 TP-570, 以及·OH取代碘生成 TP-476, 后脱去羟基生成 TP-460 (A/B). 第三条线路是一在脱去 1 号位碘后, 5 号位碘被·OH取代, 又断开支链碳氧双键形成 TP-336; 二是接着脱去 3 号位碘, 再分为两条支线, 一条生成 TP-350 (先断开羧基双键形成醛基, 后断开支链双键, 结合一个氢, 形成羟基) 和 TP-332; 另一条则继续脱碘, 后发生脱乙酰反应^[34], 酰胺键 (C—N) 断裂, 最后生成间苯二胺或苯甲醇^[17, 35].

3 结论

(1) UV/SO₃²⁻ 工艺对 DTZ 的降解符合一级动力学模型, 降解效能高于 UV/H₂O₂ 工艺.

(2) 适当提高 SO₃²⁻ 浓度有助于加快反应速率; 弱碱性和碱性环境有利于提高降解效率; 背景有机物对 UV/SO₃²⁻ 降解 DTZ 有一定抑制作用.

(3) UV/SO₃²⁻ 工艺降解 DTZ 存在直接光解和还原性自由基攻击降解两种途径, 还原性自由基为主要途径. DTZ 降解由 SO₃^{·-} 自由基主导, 而脱碘速率则由水合电子控制.

(4) 在 UV/SO₃²⁻ 工艺下 DTZ 的降解主要反应有取代、脱羧基羟基化以及脱乙酰反应, 推测最后降解为小分子间苯二胺或苯甲醇.

参考文献:

[1] Ternes T A, Joss A, Siegrist H. Peer reviewed: scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38** (20): 392A-399A.

[2] 付顺, 孙越. 碘代消毒副产物在净水工艺中的生成机制与控制措施[J]. *环境化学*, 2016, **35**(6): 1153-1163.

Fu S, Sun Y. Formation mechanism and control measures of iodinated disinfection by-products in drinking water process[J].

Environmental Chemistry, 2016, **35**(6): 1153-1163.

[3] Duirk S E, Lindell C, Cornelison C C, *et al.* Formation of toxic iodinated disinfection by-products from compounds used in medical imaging [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(16): 6845-6854.

[4] Tian F X, Xu B, Lin Y L, *et al.* Photodegradation kinetics of iopamidol by UV irradiation and enhanced formation of iodinated disinfection by-products in sequential oxidation processes [J]. *Water Research*, 2014, **58**: 198-208.

[5] Hoigné J, Bader H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions [J]. *Water Research*, 1976, **10**(5): 377-386.

[6] Joss A, Zabczynski S, Göbel A, *et al.* Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme [J]. *Water Research*, 2006, **40**(8): 1686-1696.

[7] De Gussem B, Hennebel T, Vanhaecke L, *et al.* Biogenic palladium enhances diatrizoate removal from hospital wastewater in a microbial electrolysis cell [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(13): 5737-5745.

[8] Tang H Q, Xiang Q Q, Lei M, *et al.* Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV-Fenton process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **184**: 156-162.

[9] Yu H, Nie E, Xu J, *et al.* Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments [J]. *Water Research*, 2013, **47**(5): 1909-1918.

[10] 杨世迎, 张宜涛, 郑迪. 高级还原技术: 一种水处理新技术 [J]. *化学进展*, 2016, **28**(6): 934-941.

Yang S Y, Zhang Y T, Zheng D. Advanced reduction processes: a novel technology for water treatment [J]. *Progress in Chemistry*, 2016, **28**(6): 934-941.

[11] Li X C, Ma J, Liu G F, *et al.* Efficient reductive dechlorination of monochloroacetic acid by sulfite/UV process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(13): 7342-7349.

[12] Fischer M, Warneck P. Photodecomposition and photooxidation of hydrogen sulfite in aqueous solution [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, **100**(37): 15111-15117.

[13] Siddiqui M, Amy G, Ozekin K, *et al.* Alternative strategies for removing bromate [J]. *Journal American Water Works Association*, 1994, **86**(10): 81-96.

- [14] Bensalah N, Nicola R, Abdel-Wahab A. Nitrate removal from water using UV-M/S₂O₄²⁻ advanced reduction process [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2014, **11**(6): 1733-1742.
- [15] 孙培德, 朱孟驹, 李旭春, 等. 亚硫酸盐/紫外体系的还原脱卤效能[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(12): 4384-4391.
Sun P D, Zhu M J, Li X C, *et al.* Dehalogenation efficiency of the sulfite/UV process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(12): 4384-4391.
- [16] 蔡乐娟. 亚硫酸钠促进 CO₂ 和 N₂ 光化学还原反应的研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2016.
- [17] 王晓晓, 王兆慧, 柳建设. 热活化过硫酸盐氧化降解水体中泛影酸钠的研究[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(5): 1519-1526.
Wang X X, Wang Z H, Liu J S. Degradation of sodium diatrizoate by thermally activated persulfate oxidation process[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, **39**(5): 1519-1526.
- [18] Wu C L, Shemer H, Linden K G. Photodegradation of metolachlor applying UV and UV/H₂O₂ [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, **55**(10): 4059-4065.
- [19] Nawaz S, Shah N S, Khan J A, *et al.* Removal efficiency and economic cost comparison of hydrated electron-mediated reductive pathways for treatment of bromate [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **320**: 523-531.
- [20] Vellanki B P, Batchelor B. Perchlorate reduction by the sulfite/ultraviolet light advanced reduction process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **262**: 348-356.
- [21] Ge L K, 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.
- [22] Shah N S, Khan J A, Nawaz S, *et al.* Role of aqueous electron and hydroxyl radical in the removal of endosulfan from aqueous solution using gamma irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **278**: 40-48.
- [23] Liu X, Yoon S, Batchelor B, *et al.* Degradation of vinyl chloride (VC) by the sulfite/UV advanced reduction process (ARP): effects of process variables and a kinetic model[J]. Science of the Total Environment, 2013, **454-455**: 578-583.
- [24] Wren J C, Ball J M, Glowa G A. The chemistry of iodine in containment[J]. Nuclear Technology, 2000, **129**(3): 297-325.
- [25] Kim A Y, Kim H C, Lee J Y, *et al.* Kinetic behaviors of e_{aq}⁻ and ·OH radical in water radiolysis [A]. In: Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting [C]. Korea: Korean Nuclear Society, 2015, 1-4.
- [26] Jung B, Farzaneh H, Khodary A, *et al.* Photochemical degradation of trichloroethylene by sulfite-mediated UV irradiation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, **3**(3): 2194-2202.
- [27] Liu X, Vellanki B P, Batchelor B, *et al.* Degradation of 1,2-dichloroethane with advanced reduction processes (ARPs): effects of process variables and mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **237**: 300-307.
- [28] Gremm T J, Kaplan L A. Dissolved carbohydrate concentration, composition, and bioavailability to microbial heterotrophs in stream water[J]. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 1998, **26**(3): 167-171.
- [29] 陈蕾, 沈超峰, 王郑, 等. 天然有机质对环境污染物的转化过程的介导作用[J]. 生态环境学报, 2013, **22**(7): 1244-1249.
Chen L, Shen C F, Wang Z, *et al.* Transformation of environmental pollutants mediated by natural organic matter[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, **22**(7): 1244-1249.
- [30] 黄亚君, 欧晓霞, 胡友彪. 腐殖酸光敏化机理及其影响因素研究进展[J]. 湖北农业科学, 2017, **56**(1): 1-4, 31.
Huang Y J, Ou X X, Hu Y B. Research progress on photosensitizing mechanism and influencing factors of Humic acid [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2017, **56**(1): 1-4, 31.
- [31] Lin C, Lin K S. Photocatalytic oxidation of toxic organohalides with TiO₂/UV: the effects of humic substances and organic mixtures[J]. Chemosphere, 2007, **66**(10): 1872-1877.
- [32] Azerrad S P, Eversloh C L, Gilboa M, *et al.* Identification of transformation products during advanced oxidation of diatrizoate: effect of water matrix and oxidation process[J]. Water Research, 2016, **103**: 424-434.
- [33] Hu J, Dong H Y, Qu J H, *et al.* Enhanced degradation of iopamidol by peroxymonosulfate catalyzed by two pipe corrosion products (CuO and δ-MnO₂)[J]. Water Research, 2017, **112**: 1-8.
- [34] 张苗. 亚铁活化过硫酸盐高级氧化技术降解水中碘类污染物的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [35] Velo-Gala I, López-Peñalver J J, Sánchez-Polo M, *et al.* Ionic X-ray contrast media degradation in aqueous solution induced by gamma radiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **195-196**: 369-376.

CONTENTS

Industrial Emission Characteristics and Control Countermeasures of VOCs in Chinese Rapid Economic Development Areas	MENG Bo-wen, LI Yong-bo, MENG Jing, <i>et al.</i>	(1023)
VOCs Emission Inventory and Variation Characteristics of Artificial Sources in Hubei Province in the Yangtze River Economic Belt	DAI Ling-wen, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1039)
Sources and Distribution Characteristics of HCBd in Rapid Economic Development Areas	TAO Yu-ming, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1053)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil of China (2000-2020): Temporal and Spatial Distribution, Influencing Factors	MA Yan, CHENG Lu, RUAN Zi-yuan, <i>et al.</i>	(1065)
Relationships Between Microplastic and Surrounding Soil in an E-Waste Zone of China	CHAI Bing-wen, YIN Hua, WEI Qiang, <i>et al.</i>	(1073)
Analysis of the Spatial Distribution of Heavy Metals in Soil from a Coking Plant and Its Driving Factors	GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, ZENG Wei-bin, <i>et al.</i>	(1081)
Source Apportionment and Spatial Distribution Simulation of Heavy Metals in a Typical Petrochemical Industrial City	SUN Xue-fei, ZHANG Li-xia, DONG Yu-long, <i>et al.</i>	(1093)
Heavy Metal Contents of Soil and Surface Dust and Its Ecological Risk Analysis in a Multifunctional Industrial Park	ZENG Wei-bin, GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1105)
Geochemical Patterns and Source Analysis of Soil Heavy Metals in an Iron and Manganese Ore Area of Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi, <i>et al.</i>	(1114)
Application Case of Accurate Site Investigation with Life-Cycle Conceptual Site Model Development	LI Pei-zhong, WU Nai-jin, WANG Hai-jian, <i>et al.</i>	(1123)
Levels and Risk Assessment of Short and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soil from Paper Mill Area	ZHANG Pei-xuan, GAO Li-rong, SONG Shi-jie, <i>et al.</i>	(1131)
Characterization and Health Risks of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the Soil Around a Typical Secondary Copper Smelter	HU Ji-cheng, WU Jing, XU Chen-yang, <i>et al.</i>	(1141)
Effect of Citric Acid and Phosphorus Coexistence on Cadmium Adsorption by Soil	SONG Zi-teng, ZUO Ji-chao, HU Hong-qing, <i>et al.</i>	(1152)
Uptake and Accumulation of Cadmium and Zinc by Two Energy Grasses; A Field Experiment	ZHENG Rui-lun, SHI Dong, LIU Wen-ju, <i>et al.</i>	(1158)
Bioaccumulation and Translocation Characteristics of Heavy Metals in a Soil-Maize System in Reclaimed Land and Surrounding Areas of Typical Vanadium-Titanium Magnetite Tailings	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, SUN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1166)
Cd Accumulation Characteristics in Different Populations of <i>Hylotelephium spectabile</i> Under Salt Stress	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(1177)
Effect of Water Regimes on Pb and Cd Immobilization by Biochar in Contaminated Paddy Soil	TANG Jia-qing, ZHANG Xu, HUANG Guo-yong, <i>et al.</i>	(1185)
Effects of Chitosan-modified Biochar on Formation of Methylmercury in Paddy Soils and Its Accumulation in Rice	YANG Xue-ling, WANG Ming-xing, XU Guo-min, <i>et al.</i>	(1191)
Effects of Chromium Pollution on Soil Bacterial Community Structure and Assembly Processes	YU Hao, AN Yi-jun, JIN De-cai, <i>et al.</i>	(1197)
Analysis of Changes and Factors Influencing Air Pollutants in the Beijing-Tianjin-Hebei Region During the COVID-19 Pandemic	ZHAO Xue, SHEN Nan-chi, LI Ling-jun, <i>et al.</i>	(1205)
Impact of Pollutant Emission Reduction on Air Quality During the COVID-19 Pandemic Control in Early 2020 Based on RAMS-CMAQ	LIU Hou-feng, XU Wei, WEI Min, <i>et al.</i>	(1215)
Light-absorbing Properties and Sources of PM _{2.5} Organic Components at a Suburban Site in Northern Nanjing	SHANG Yue, YU Huan, MAO Yu-hao, <i>et al.</i>	(1228)
Pollution Characteristics and Chromophore Types of Brown Carbon in Xi'an	CHEN Qian, CHEN Qing-cai, <i>et al.</i>	(1236)
Source and Health Risk Assessment of PM _{2.5} -Bound Metallic Elements in Road Dust in Zibo City	GUO Qing-yuan, BAI Wen-yu, ZHAO Xue-yun, <i>et al.</i>	(1245)
Health Benefit Assessment of PM _{2.5} Pollution Control in Beijing	DU Pei, WANG Jian-zhou, <i>et al.</i>	(1255)
Seasonal Characteristics of Air Pollutant Sources and Transport Pathways in Xining City	LIU Na, YU Ye, MA Xue-qian, <i>et al.</i>	(1268)
Concentrations and Patterns of Atmospheric Particulate Nitrogen and Phosphorus During Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	YUAN Gang, QI Jian-hua, DING Xue, <i>et al.</i>	(1280)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Mobile Monitoring Around the Industrial Parks in the Yangtze River Delta Region of China	WANG Hong-li, GAO Ya-qin, JING Sheng-ao, <i>et al.</i>	(1298)
Characteristics and Cause Analysis of Heavy Air Pollution in a Mountainous City During Winter	LIU Zhuo-cheng, NIU Yue-yuan, WU Jing, <i>et al.</i>	(1306)
Gridded Emission Inventories of Major Criteria Air Pollutants and Source Contributions in Lan-Bai Metropolitan Area, Northwest China	WANG Wen-peng, WANG Zhan-xiang, LI Ji-xiang, <i>et al.</i>	(1315)
VOCs Removal and Emission Monitoring of Beijing Bulk Gasoline Terminals in 2012-2019	HUA Lan-ying, CUI Tong, LI Jin-xiang, <i>et al.</i>	(1328)
Emission Inventory of Air pollutants for the Harmless Treatment of Municipal Solid Waste	MA Zhan-yun, JIANG Yu-cong, REN Jia-xue, <i>et al.</i>	(1333)
Response of Bacteriophage-polys to Hypoxic Conditions in the Surface Sediments of the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	YIN Mei-ling, DUAN Li-qin, SONG Jin-ming, <i>et al.</i>	(1343)
Human Health Risk Assessment of Phenol in Poyang Lake Basin	XU Qian-yun, AI Shun-hao, GAO Xiang-yun, <i>et al.</i>	(1354)
Spatial-Temporal Variation of Water Environment Quality and Pollution Source Analysis in Hengshui Lake	LIU Wei-wei, GUO Zi-liang, WANG Da-an, <i>et al.</i>	(1361)
Composition and Distribution Characteristics of Microplastics in Danjiangkou Reservoir and Its Tributaries	PAN Xiong, LIN Li, ZHANG Sheng, <i>et al.</i>	(1372)
Temporal and Spatial Evolution of Storm Runoff and Water Quality Assessment in Jinpen Reservoir	HUANG Cheng, HUANG Ting-lin, LI Yang, <i>et al.</i>	(1380)
Influence of Storm Runoff on the Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in a Drinking Water Reservoir During the Flood Season	LI Cheng-yao, HUANG Ting-lin, WEN Cheng-cheng, <i>et al.</i>	(1391)
Distribution Characteristics of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Bearing Pollutants in the Ancient Town Rivers of Suzhou	BAI Dong-rui, ZHANG Tao, CHEN Tan, <i>et al.</i>	(1403)
Chemical Characteristics and Causes of Groups Water in Niangziguan Spring	TANG Chun-lei, ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, <i>et al.</i>	(1416)
Adsorption Behavior of Phosphate by CaO ₂ Remolded Sediment	XU Chu-tian, LI Da-peng, WANG Zi-liang, <i>et al.</i>	(1424)
Nitrogen and Phosphorus Removal in Surface Flow Constructed Wetland Planted with <i>Myriophyllum elatinoide</i> s Treating Swine Wastewater in Subtropical Central China	WANG Li-sha, LI Xi, LI Yu-yuan, <i>et al.</i>	(1433)
Accelerated Degradation of Aqueous Recalcitrant Iodinated Contrasting Media Using a UV/SO ₃ ²⁻ Advanced Reduction Process	LIU Zi-qi, QIU Fu-guo, LAI Man-ting, <i>et al.</i>	(1443)
Degradation of Dye Rhodamine B by Solar Thermally Activated Persulfate	MA Meng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	(1451)
One-step Preparation of Lanthanum-Magnesium Ferrite and Its Phosphate Adsorption Capacity in Aqueous Solutions	BAI Run-ying, SONG Bo-wen, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(1461)
Pollutant Removal Efficiency of Different Units Along a Mature Landfill Leachate Treatment Process in a Membrane Biological Reactor-Nanofiltration Combined Facility	SHAO Li-ming, DENG Ying-tao, QIU Jun-jie, <i>et al.</i>	(1469)
Biological Conversion Mechanism of Sulfate Reduction Ammonium Oxidation in ANAMMOX Consortia	BI Zhen, DONG Shi-yu, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(1477)
Microbial Community Structure of Waste Water Treatment Plants in Different Seasons	HE Yun, LI Kui-xiao, WANG Jia-wei, <i>et al.</i>	(1488)
Organ-Specific Accumulation and Toxicokinetics of Ephedrine in Adult Zebrafish (<i>Danio rerio</i>)	YIN Xing-xing, GUO Chang-sheng, DENG Yang-hui, <i>et al.</i>	(1496)
Characteristics and Evaluation of Soil Rare Earth Element Pollution in the Bayan Obo Mining Region of Inner Mongolia	WANG Zhe, ZHAO Ying-chen, LUO Yi-fei, <i>et al.</i>	(1503)
Factors Affecting the Translocation and Accumulation of Cadmium in a Soil-Crop System in a Typical Karst Area of Guangxi Province, China	MA Hong-hong, PENG Min, GUO Fei, <i>et al.</i>	(1514)
Effects of Superparamagnetic Nanomaterials on Soil Microorganisms and Enzymes in Cadmium-Contaminated Paddy Fields	FANG Dan-dan, ZHANG Li-zhi, WANG Qiang, <i>et al.</i>	(1523)
Effects of Water Management and Silicon Application on Iron Plaque Formation and Uptake of Arsenic and Cadmium by Rice	CHEN Jia, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i>	(1535)
Biological Effect of Tetracycline Antibiotics on a Soil-Lettuce System and Its Migration Degradation Characteristics	WANG Wei-zhong, CHI Sun-lin, XU Wei-hong, <i>et al.</i>	(1545)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from the Ridges and Furrows of a Vegetable Field	XIONG Wei-xia, JIANG Chang-sheng, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1559)
Effects of Biochar and Straw on Soil N ₂ O Emission from a Wheat Maize Rotation System	TANG Zhan-ming, LIU Xing-ren, ZHANG Qing-wen, <i>et al.</i>	(1569)
Overview on Habitat Monitoring Methods Under Watershed Ecological Space Management	YIN Kun, LIU Hai-jiang, WANG Guang, <i>et al.</i>	(1581)