

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第5期

Vol.39 No.5

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

餐饮行业细颗粒物(PM _{2.5})排放测算方法:以上海市为例	王红丽, 景盛翱, 楼晟荣, 陶士康, 乔利平, 李莉, 黄成, 林立, 陈长虹 (1971)
上海夏季PM _{2.5} 中有机物的组分特征、空间分布和来源	高雅琴, 王红丽, 景盛翱, 乔利平, 李莉, 朱书慧, 楼晟荣, 陶士康, 冯加良, 李想, 陈长虹 (1978)
北京南郊区PM _{2.5} 中水溶性无机盐季节变化及来源分析	高韩钰, 魏静, 王跃思 (1987)
基于样方法的天津市春季道路扬尘PM ₁₀ 中水溶性离子特征及来源解析	赵静琦, 姬亚芹, 张蕾, 王士宝, 李越洋 (1994)
广州秋季HONO污染特征及夜间来源分析	田智林, 杨闻达, 虞小芳, 张曼曼, 张贺伟, 程丁, 程鹏, 王伯光 (2000)
基于硫氧同位素研究南京北郊夏季大气中硫酸盐来源及氧化途径	韩珣, 任杰, 陈善莉, 王瑾瑾, 沈潇雨, 魏英, 郭照冰, 朱彬 (2010)
区县尺度机动车高分辨率排放清单建立方法及应用	樊守彬, 郭津津, 李雪峰 (2015)
典型工业生物质锅炉多环芳烃排放特征	林玉君, 白莉, 王焕香, 肖文, 刘军, 向运荣, 张春林 (2023)
多时间尺度HSPF模型参数不确定性研究	庞树江, 王晓燕, 马文静 (2030)
氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源	金赞芳, 张文辽, 郑奇, 朱晨阳, 李非里 (2039)
白洋淀水体挥发性有机物污染特征与风险评价	高秋生, 赵永辉, 焦立新, 田自强, 杨柳, 杨苏文, 崔志丹, 郝子峰 (2048)
太湖颗粒态有机质的荧光特征及环境指示意义	吕伟伟, 姚昕, 张保华, 刘延龙, 李元鹏 (2056)
长江口滩涂表层沉积物中微塑料的分布及沉降特点	朱晓桐, 衣俊, 强丽媛, 程金平 (2067)
桂林五里峡水库丰水期溶解有机碳特征	卢晓漩, 李强, 靳振江, 彭文杰, 房君佳, 黄炳惠, 宋昂 (2075)
青藏高原多年冻土区典型植被下河流溶解性有机碳的生物可利用性	马小亮, 刘桂民, 吴晓东, 徐海燕, 叶琳琳, 张晓兰, 白炜 (2086)
城郊与城镇河流中溶解性有机质与重金属的相关性	梁梦琦, 邵美玲, 曹昌丽, 纵亚男, 唐剑锋 (2095)
溶解性有机质在岩溶水系统中的迁移转化及影响因素分析	张连凯, 刘朋雨, 覃小群, 单晓静, 刘文, 赵振华, 姚昕, 邵明玉 (2104)
三峡库区澎溪河回水区溶解态金属离子来源和时空分布特征分析	赵晓松, 蔚建军, 付莉, 姜伟, 周川, 李波, Douglas Haffner, Christopher Weisener, 张磊 (2117)
澜沧江流域沉积物间隙水-上覆水营养盐特征与交换通量分析	望雪, 程豹, 杨正健, 刘德富, 徐雅倩 (2126)
蓄水期三峡水库香溪河沉积物-水系统营养盐分布特征	苏青青, 刘德富, 纪道斌, 宋林旭, 崔玉洁, 李欣, 陈秀秀, 刘心愿 (2135)
两种沉水植物对上覆水和间隙水中各形态磷的影响	杨文斌, 高顺峰, 万锐, 孙祥, 王赢 (2145)
于桥水库沉积物-水界面氮磷剖面特征及交换通量	文帅龙, 龚琬晴, 吴涛, 郑小兰, 江雪, 李鑫, 钟继承 (2154)
岷江干流表层沉积物中磷形态空间分布特征	杨耿, 秦延文, 韩超南, 马迎群, 刘志超, 杨晨晨 (2165)
农业排水沟渠硝态氮吸收动力学特征及相关性分析	李如忠, 殷齐贺, 高苏蒂, 陈广洲 (2174)
不同合成条件对ZnAl-LDHs覆膜改性生物陶粒除磷效果的影响	向洋, 张翔凌, 雷雨, 方晨佳, 袁野, 姜应和, 徐舟影 (2184)
真空紫外/过二硫酸盐去除饮用水中嗅味物质	孙昕, 史路肖, 张燧, 杨煜, 唐晓 (2195)
石墨烯负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解金橙G	夏文君, 刘峰, 郝尚斌, 黄天寅, 王忠明, 陈家斌 (2202)
载铜或铈生物炭吸附水体中As(V)的作用机制	李锦, 祖艳群, 李刚, 孙国新 (2211)
DOM不同相对分子质量组分在无机矿物上的吸附及其对卡马西平吸附的影响实验	梁雨, 何江涛, 张思 (2219)
污水处理厂中有机磷阻燃剂的污染特征	孙佳薇, 丁炜楠, 张占恩, 王俊霞, 顾海东 (2230)
低温污水前置强化混凝	刘海龙, 任宇霞, 张忠民 (2239)
印染废水反渗透脱盐系统运行性能及膜污堵特性	谭玉琨, 张泽田, 吴乾元, 姚颖, 胡洪营, 丘培文 (2249)
生物膜CANON反应器性能的优化:从FBBR到MBBR	付昆明, 李慧, 周厚田, 仇付国 (2256)
两次污泥颗粒化过程中微生物群落的动态变化	高景峰, 张丽芳, 张树军, 高永青, 王时杰, 樊晓燕, 潘凯玲 (2265)
铝、铁、钛3种金属盐基混凝剂调理污泥的性能比较	王晓萌, 王鑫, 杨明辉, 张淑娟 (2274)
热、热碱处理对污泥溶胞和溶解性有机物的影响	代勤, 张文哲, 于潘芬, 易皓, 刘俊新, 肖本益 (2283)
曝气时间比对亚硝化颗粒污泥形成的影响	李冬, 郭跃洲, 曹美忠, 劳会妹, 李帅, 张杰 (2289)
中国城市污泥中汞含量的时空分布特征	王宁, 刘清伟, 职音, 程柳, 麻冰涓, 毛宇翔 (2296)
夏季太湖湖/藻型湖区N ₂ O生成与迁移特征及其影响因素	郑小兰, 文帅龙, 李鑫, 龚琬晴, 刘德鸿, 钟继承 (2306)
太湖藻型湖区CH ₄ 、CO ₂ 排放特征及其影响因素分析	贾磊, 蒲旖旎, 杨诗俊, 苏荣明珠, 秦志昊, 张弥 (2316)
内蒙古典型草原季节性冻土区土壤剖面CO ₂ 、N ₂ O特征	李晋波, 姚楠, 李秀, 赵英, 张阿凤, 兰志龙, 范庭 (2330)
黄土高原成龄苹果园生态系统CO ₂ 通量特征	杨剑锋, 杨小妮, 王俊花, 段宇敏, 祁香宁, 张林森 (2339)
生物炭施用对紫色水稻土温室气体排放的影响	祁乐, 高明, 郭晓敏, 牛海东, 李婷, 孙涛, 曹群岭, 汤铭豪 (2351)
不同施肥处理对东北黑土温室气体排放的短期影响	李平, 郎漫, 李森, 魏玮, 李凯凯 (2360)
ITS高通量测序研究黄海微型真核浮游生物多样性及分布特征	张莉, 林佳宁, 张远, 王书平, 张晓娇 (2368)
不同排海方式城市尾水微生物扩散规律	郎秀璐, 宋志文, 徐爱玲, 牛成洁, 郭明月 (2380)
旅游活动对岩溶洞穴地下水中细菌群落的影响:以重庆丰都两个洞穴为例	吕现福, 贺秋芳, 王凤康, 赵瑞一, 张弘 (2389)
不同沼灌年限稻田土壤微生物群落分析	朱金山, 张慧, 马连杰, 廖敦秀, 杨星勇, 王龙昌, 王定勇 (2400)
生物炭对褐土理化特性及真菌群落结构的影响	阎海涛, 殷金玉, 丁松爽, 任天宝, 许家来, 宗浩, 高强, 刘国顺 (2412)
铅锌尾矿砂污染下的岩溶土壤微生物群落碳源代谢特征	房君佳, 李强, 刘畅, 靳振江, 梁月明, 黄炳惠, 卢晓漩, 彭文杰 (2420)
湖库沉积物好氧反硝化菌群脱氮特性及种群结构	康鹏亮, 张海涵, 黄廷林, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾亮宇 (2431)
反硝化菌群的氮代谢与反硝化偶联机制	张泽宇, 王明霞, 程永毅, 周志峰 (2438)
广西西江流域土壤铅空间分布与污染评价	张云霞, 宋波, 陈同斌, 伏凤艳, 黄飞, 庞瑞, 潘惠妹 (2446)
三峡库区消落带农业活动对土壤汞变化的影响	陈秋禹, 孙松, 尹德良, 王永敏, 张成, 王定勇 (2456)
水稻不同生长时期不同组织中抗砷内生菌的筛选与鉴定	王伯勋, 王学东, 段桂兰 (2464)
汞在酸性紫色水稻土的转化与水稻汞富集特征	李雨岑, 孙涛, 邓晗, 张成, 王永敏, 王定勇 (2472)
华北平原不同生产模式设施蔬菜生命周期环境影响评价	徐强, 胡克林, 李季, 韩卉, 杨合法 (2480)
基于细菌毒性测试与小鼠肺基因转录分析的PM _{2.5} 健康效应	宋鹏程, 陆书玉, 魏永杰, 陈倩倩, 罗丽娟 (2489)
中国PM _{2.5} 污染空间分布的社会经济影响因素分析	段杰雄, 翟卫欣, 程承旗, 陈波 (2498)
《环境科学》征订启事(2094)	
《环境科学》征稿简则(2164)	
信息(2183, 2411, 2445)	

石墨烯负载铁锰氧化物活化过一硫酸盐降解金橙 G

夏文君¹, 刘锋¹, 郝尚斌¹, 黄天寅¹, 王忠明², 陈家斌^{1*}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 常州市市政工程设计研究院有限公司, 常州 213003)

摘要: 利用水热法制备了 rG-MnFe₂O₄ 活化剂, 通过 TEM、XRD、FT-IR、Raman 等手段对活化剂进行了系统表征, 通过其对偶氮染料 OG 的降解实验评价了 rG-MnFe₂O₄ 活化 PMS 的效果, 同时考察了 PMS 浓度、rG-MnFe₂O₄ 投加量、初始 pH、Cl⁻ 浓度对 OG 降解效果的影响. 结果表明, 当 rG-MnFe₂O₄ 投加量为 0.3 g·L⁻¹, n(PMS):n(OG)=40:1 时, rG-MnFe₂O₄ 活化 PMS 的效果显著, 反应 27 min 时, OG 降解率为 100%, 并且随 PMS 浓度、rG-MnFe₂O₄ 投加量的提高, OG 降解效率明显增加. 初始 pH 对 OG 降解有较大影响, pH=5.00 时效果最好. Cl⁻ 对活化降解 OG 具有促进作用, Cl⁻ 浓度越高, OG 降解得越快. rG-MnFe₂O₄ 在重复使用 5 次时仍具有较好活化性能. 通过紫外可见光谱和气相色谱-质谱(GC/MS)对 OG 降解过程进行分析, 表明 OG 分子中的萘环结构和偶氮键均被破坏, 并检测出主要降解产物有对硝基苯酚和邻苯二甲酸; 且 rG-MnFe₂O₄/PMS 降解体系对染料 OG 具有一定的矿化率.

关键词: 石墨烯; 铁锰氧化物; 活化剂; 过一硫酸盐; 金橙 G

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)05-2202-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201709162

Degradation of OG with Peroxymonosulfate Activated by a MnFe₂O₄-graphene Hybrid

XIA Wen-jun¹, LIU Feng¹, HAO Shang-bin¹, HUANG Tian-yin¹, WANG Zhong-ming², CHEN Jia-bin^{1*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Changzhou Municipal Engineering Design Research College Co., Ltd., Changzhou 213003, China)

Abstract: The rG-MnFe₂O₄ was synthesized by hydrothermal method and characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and Raman spectra. The rG-MnFe₂O₄ was used to activate peroxymonosulfate (PMS) to decolorize azo dyes, e. g., Orange G, and the effect of PMS dosage, rG-MnFe₂O₄ loadings, initial pH, and the concentration of Cl⁻ were investigated. The results indicated that the degradation rate of OG was 100% within 27 min with 0.3 g·L⁻¹ of rG-MnFe₂O₄ and at a 40:1 of PMS:OG molar ratio. The decolorization efficiency of OG increased with increasing PMS concentration and increasing rG-MnFe₂O₄ dosage. The initial pH had a significant effect on OG degradation, and pH 5.00 was most favorable for its decolorization. In addition, the addition of Cl⁻ accelerated the decolorization of OG, and the decolorization rate increased with increasing concentration of Cl⁻. The rG-MnFe₂O₄ also exhibited an excellent reusability, and its activation of PMS was still observed after five rounds of tests. From the analysis of UV-vis spectra and gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS), the naphthalene ring and azo band were found to be destroyed, with p-nitrophenol and phthalic acid as the main degradation products. Finally, a TOC analysis indicated that a certain degree of OG mineralization was obtained in the rG-MnFe₂O₄/PMS system.

Key words: graphene; manganese ferrite; activator; peroxymonosulfate; orange G

偶氮染料广泛应用在纺织、造纸、制革等工业, 其分子结构中通常含有一个或多个偶氮键(—N=N—), 具有色度深, 难降解, 致癌等特点^[1]. 大多数偶氮染料在好氧处理时难生物降解, 而在厌氧处理时又会产生有毒有害的中间产物, 所以用传统废水处理方法来处理偶氮染料废水存在不足^[2].

近年来, 基于硫酸根自由基(SO₄^{·-})的新型高级氧化技术(AOP)受到很多学者的关注. 虽然传统高级氧化技术 Fenton 或类-Fenton 过程中产生的活性极强的羟基自由基(·OH)能使大多数难降解的有机物转化为无毒无害的小分子物质, 但是要求在

酸性情况下(pH=3 左右), 而且会产生含铁污泥积聚, 造成二次污染. 而SO₄^{·-}也具有更高的氧化还原电位, 与·OH相比, 对溶液具有更宽的 pH 适用范围, 半衰期较长, 有利于有机物的降解. 通常通过超声波、热、紫外光、过渡金属离子^[3]等方法活化过一硫酸盐(PMS)产生SO₄^{·-}. Saputra 等^[4]和 Yao 等^[5]发现锰氧化物和负载型锰氧化物在降解有机

收稿日期: 2017-09-18; 修订日期: 2017-11-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51478283); 江苏省研究生实践创新计划项目(SJCX17_0676)

作者简介: 夏文君(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理与回用技术, E-mail: xiawjcn@163.com

* 通信作者, E-mail: chenjiabin@163.com

物的类-Fenton 反应中表现出优异的活化性能。但是活化剂能否有效地回收利用是其在实际应用中的限制因素。因此开发新型可回收的金属氧化物应用于高级氧化技术是非常有意义的。

尖晶石型铁氧体(MFe_2O_4 , $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)是一种不溶于水的稳定化合物,具有纳米尺寸,比表面积大,饱和磁化强度高特点,可通过磁铁吸引有效回收,操作方便,经济效益显著。有研究表明 CoFe_2O_4 ^[6] 和 CuFe_2O_4 ^[7] 可以活化 PMS 氧化降解污染物。尽管铁氧体具有良好的催化效果,但也存在因其具有磁性而容易团聚,使得催化效率降低的问题。通常将铁氧体负载在具有高电导率、高强度的碳质材料上,为其提供更多的活性位点,提高其催化性能。石墨烯是当前碳质材料中厚度最薄、强度最大、导电和导热性能最好的一种纳米材料,具有较大的比表面积、良好的稳定性和吸附能力,负载活化剂能够显著提高其催化效能。Yao 等将 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ^[8] 和 Co_3O_4 ^[9] 负载于还原态石墨烯上可以显著提高催化效率。本文通过热活化法将 MnFe_2O_4 负载于还原态石墨烯上,制备得到 rG- MnFe_2O_4 活化剂,并进行表征,同时考察其活化过一硫酸盐降解偶氮染料 OG 效果及重复利用效果,对反应过程中的主要影响因素进行了探讨。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鳞片状石墨(含量 99.95%, 粒度 325 目)购于青岛金日来石墨有限公司,过一硫酸盐($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, PMS)购于 Sigma-Aldrich; 金橙 G (OG)购于国药集团化学试剂有限公司,化学结构式如图 1 所示;硫酸(H_2SO_4)、磷酸(H_3PO_4)、高锰酸钾(KMnO_4)、盐酸(HCl)、过氧化氢(H_2O_2)、氯化亚锰(MnCl_2)、三氯化铁(FeCl_3)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl)、亚硝酸钠(NaNO_2)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、甲醇(CH_3OH)、叔丁醇($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)、苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)均为分析纯,实验用水为超纯水。

1.2 rG- MnFe_2O_4 制备方法

(1) 称取 0.01 mol $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.02 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于超纯水, pH 为 6.70, 然后混合搅拌均匀记为溶液 A。

(2) 用 Hummers 改性法制备石墨烯(GO)^[10]。将制备好的 GO 超声 3 min 并量取 21.5 mL, 记为溶液 B。溶液 A 逐滴加到溶液 B 中得到溶液 C。

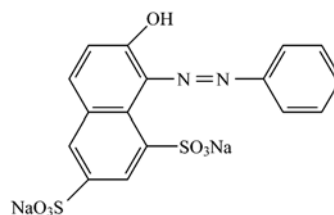


图 1 金橙 G 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of Orange G

(3) 称取 0.08 mol NaOH 溶于 8.5 mL 超纯水, 然后逐滴加入到溶液 C 中。混合液最终体积为 60 mL, pH 为 11.50。

(4) 将最终所得混合液置于 100 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中, 180℃ 反应 10 h。然后冷却至室温, 过滤并用超纯水冲洗至中性。

(5) 将过滤后所得产物在烘箱中 200℃ 煅烧 4 h 后冷却, 研磨得到的固体, 筛选取 100 目粒径, 记为 rG- MnFe_2O_4 。 MnFe_2O_4 也用同样方法制备用以作比较。

1.3 实验方法

室温下, 于 250 mL 锥形瓶中加入一定浓度的 OG 溶液和 PMS 溶液, 用稀 H_2SO_4 和 NaOH 调节 pH, 然后迅速加入 rG- MnFe_2O_4 并将锥形瓶置于磁力搅拌器搅拌反应, 在预定时间内取样, 并加入 NaNO_2 猝灭反应, 再用 0.45 μm 滤膜过滤后测其吸光度。rG- MnFe_2O_4 重复利用实验中, 用 0.45 μm 滤膜抽滤得到使用后的 rG- MnFe_2O_4 , 并将其干燥以重复使用。

1.4 分析方法

采用 WTW inLab pH7110 pH 计测定 pH; 利用 Mapada UV-1600PC 紫外可见分光光度计, 在 OG 染料最大吸收波长 479 nm 处测量其吸光度, 并通过标准曲线计算对应染料浓度; 利用岛津 TOC-LCPH 测定降解过程中总有机碳变化。通过 Liang 等^[11]提出的分光光度法测定 PMS 浓度。

采用日本 JEOL 2100 透射电子扫描镜(TEM)、美国 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)、日本 Horiba LabRAM Aramis 拉曼光谱仪(Raman)对材料进行表征。

中间产物采用 GC/MS (Agilent 7890A/5975C) 测定, 样品预处理过程为: 取 30 mL 反应液并加入 5 mL 猝灭剂 NaNO_2 , 然后用 30 mL 二氯甲烷萃取 3 次, 加入无水硫酸钠脱水, 旋转蒸发至 1 mL 供测定。

2 结果与讨论

2.1 rG-MnFe₂O₄ 的表征

2.1.1 TEM 分析

图2为 MnFe₂O₄、rGO 和 rG-MnFe₂O₄ 的 TEM

图。由图2(a)可见, MnFe₂O₄ 边界很清晰, 团聚现象明显。由图2(b)可知, 实验制备的石墨烯呈现片状结构, 表面粗糙有褶皱。图2(c)是 rG-MnFe₂O₄ 的 TEM 图, 可以明显看出铁锰氧化物在片层石墨烯表面沉积。

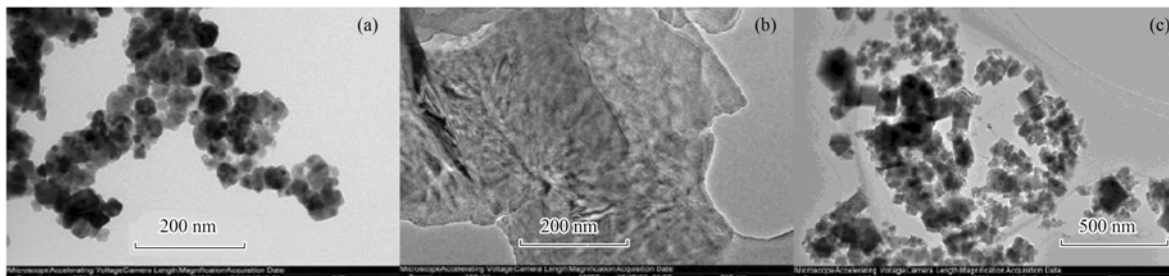


图2 MnFe₂O₄、rGO 和 rG-MnFe₂O₄ 的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of MnFe₂O₄, rGO and rG-MnFe₂O₄

2.1.2 XRD 分析

MnFe₂O₄ 和 rG-MnFe₂O₄ 的 XRD 衍射图谱如图3所示。从中可以看出, 两者的图谱相似, 衍射峰与尖晶石型 MnFe₂O₄ (JCPDS 73-1964) 匹配良好, 2 θ 角分别在 18.2°、29.8°、34.8°、36.7°、42.6°、54.2°、56.1°、61.7° 的衍射峰分别对应于 MnFe₂O₄ 的 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 面的衍射峰^[12]。图3中并未观察到石墨烯的典型特征峰, 可能是由于石墨烯含量较低, 特征峰被 MnFe₂O₄ 掩盖。

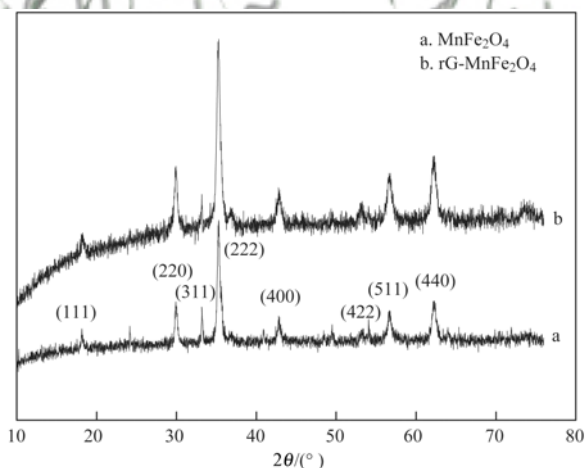


图3 MnFe₂O₄ 和 rG-MnFe₂O₄ 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of MnFe₂O₄ and rG-MnFe₂O₄

2.1.3 FT-IR 分析

rG-MnFe₂O₄ 和 GO 的 FT-IR 图谱如图4所示。在 3 415 cm⁻¹ 处观察到的 GO 特征峰为 O—H 伸缩振动吸收峰; 1 735 cm⁻¹ 附近的峰对应于羧基或羰基中的 C=O 特征伸缩振动峰; 1 098 cm⁻¹ 处可归于

CH₂—O—CH₂ 结构中的 C—O 对称伸缩振动峰; 1 638 cm⁻¹ 处的峰是 sp² 杂化 C—C 键的平面振动吸收峰。rG-MnFe₂O₄ 中在 3 415、1 735、1 098 cm⁻¹ 处代表含氧官能团的吸收峰均有所减弱, 表明 rG-MnFe₂O₄ 中石墨烯为还原态的石墨烯^[13]。而 577 cm⁻¹ 和 462 cm⁻¹ 处的峰对应于 Mn—O 和 Fe—O 键的拉伸振动峰^[14]。由此表明, 通过水热法成功制备出 MnFe₂O₄ 并将其负载在石墨烯上。

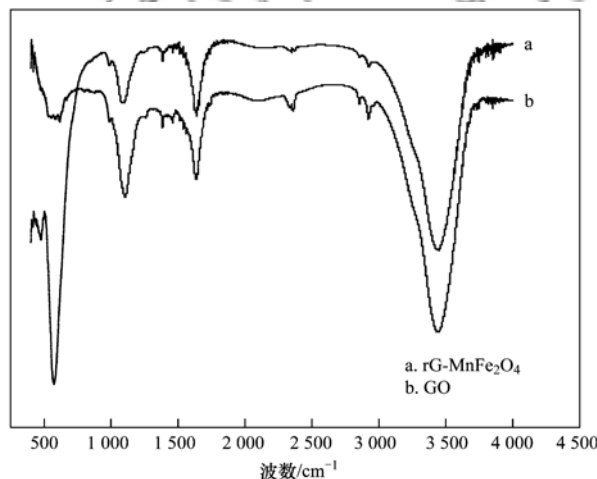
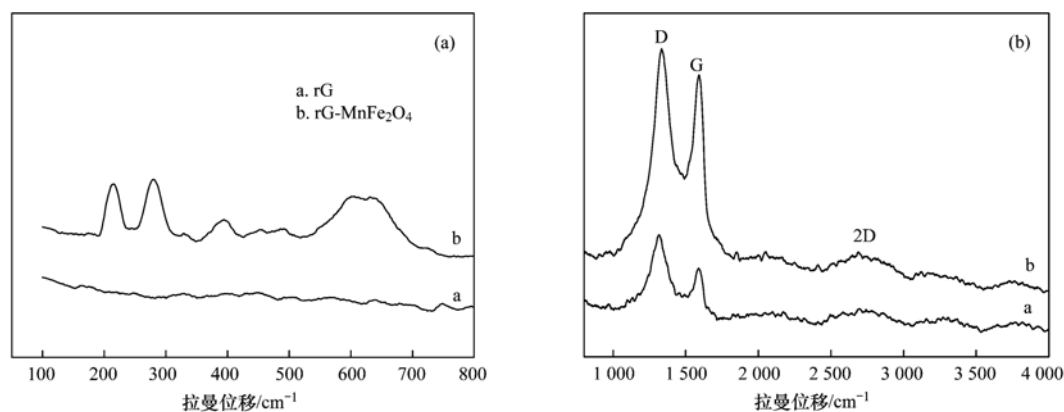


图4 rG-MnFe₂O₄ 和 GO 的 FT-IR 图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of rG-MnFe₂O₄ and GO

2.1.4 Raman 分析

rG-MnFe₂O₄ 和 rGO 的 Raman 图谱如图5所示。图5(a)中 214、278、396、498、601、655 cm⁻¹ 处的峰对应了 MnFe₂O₄ 的振动峰。图5B中 1 337 cm⁻¹ 和 1 589 cm⁻¹ 处的峰分别对应 D 带和 G 带。除此之外, 位于 2 726 cm⁻¹ 处的 2D 带也被检测出。一般用 D 带和 G 带的强度比 (I_D/I_G) 来衡量碳质材料的无

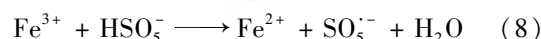
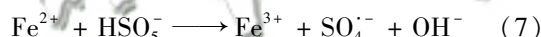
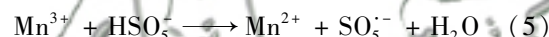
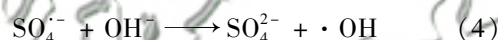
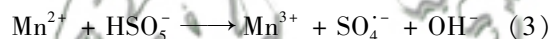
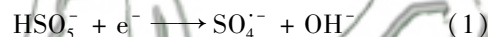
图5 rG-MnFe₂O₄ 和 rGO 的 Raman 图谱Fig. 5 Raman spectra of rG-MnFe₂O₄ and rGO

序程度和缺陷密集度, 其比值越高表明样品中的无序程度和缺陷密集度越高^[15]. rG-MnFe₂O₄ 的 I_D/I_G 值为 1.19, 反映出石墨烯碳结构无序和缺陷的形成^[16]. 通过 Raman 分析进一步证明了 rG-MnFe₂O₄ 中还原态石墨烯的存在.

2.2 不同体系下 OG 降解效果

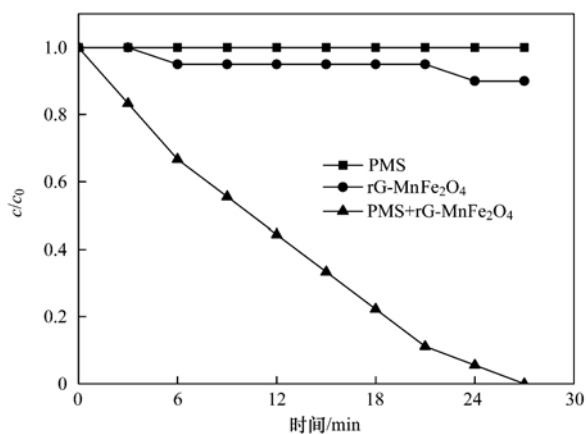
图 6 显示了在不同体系下 OG 的降解效果. 可以看出, PMS 难以单独氧化降解 OG, 在 27 min 内降解率为 0, rG-MnFe₂O₄ 单独降解 OG 时, 降解率为 10%, 这是由于 rG-MnFe₂O₄ 对染料具有一定吸附效果; 而在 rG-MnFe₂O₄/PMS 体系中, 27 min 时 OG 降解率为 100%, 降解效率远高于 PMS 和 rG-MnFe₂O₄ 单独降解 OG, 说明 rG-MnFe₂O₄ 活化 PMS 降解 OG 效果显著. 分析认为原因可能有两方面: ①还原石墨烯表面含氧官能团作为电子供体, 如 C=O, 把电子从石墨烯转移给 PMS 生成 SO₄^{•-} [见式(1)和(2)]^[17]; ②Mn²⁺ 与 HSO₅⁻ 反应生成 SO₄^{•-}

和·OH, Mn³⁺ 又被还原与 HSO₅⁻ 反应生成 SO₄^{•-} [见式(3)~(6)]^[18]. Fe²⁺ 也与 PMS 发生同样的反应 [见式(7)和(8)]. Mn²⁺/Mn³⁺ 和 Fe²⁺/Fe³⁺ 与 PMS 反应产生 SO₄^{•-}, 这与类-Fenton 反应相似^[19-21]. 两种方式活化产生 SO₄^{•-} 和·OH, 共同氧化降解 OG.



2.3 PMS 浓度的影响

图 7 显示了不同 PMS 浓度对 OG 降解的影响. 当 $n(\text{PMS}):n(\text{OG})$ 由 10:1 增加到 40:1、80:1 时, OG 降解率从 47% 增加到 68%、94%, 降解率得到

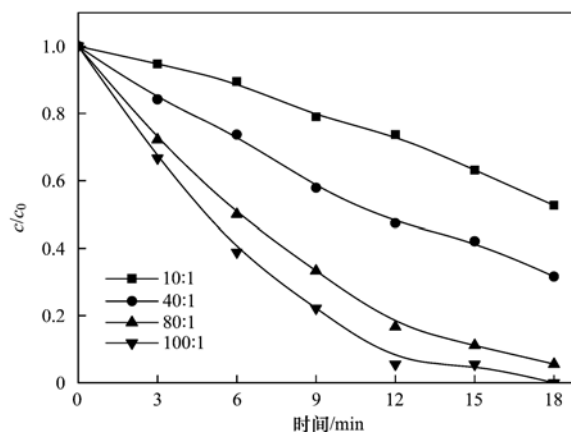


$c(\text{OG}) = 0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n(\text{PMS}):n(\text{OG}) = 40:1$,

$\rho(\text{rG-MnFe}_2\text{O}_4) = 0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$

图6 不同体系 OG 降解效果

Fig. 6 Degradation of OG under different conditions



$c(\text{OG}) = 0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{rG-MnFe}_2\text{O}_4) = 0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$

图7 PMS 浓度对 OG 降解的影响

Fig. 7 Effect of PMS concentration on OG degradation

显著提高. 当增加到 100:1 时, 在 15min 时降解率已达到 94%, 但增速减缓. 从表 1 也同样可以看出, 随着 PMS 浓度的增加, 反应中其消耗量也不断增加, 但是浓度提高到 100:1 时, 增加得不明显. 原因可能是当 PMS 浓度较高时, 自由基之间会相互反应, 生成了氧化能力较弱的自由基 $\text{SO}_3^{\cdot-}$, 见式 (9) 和 (10) [22].

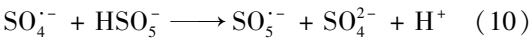
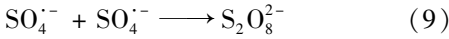
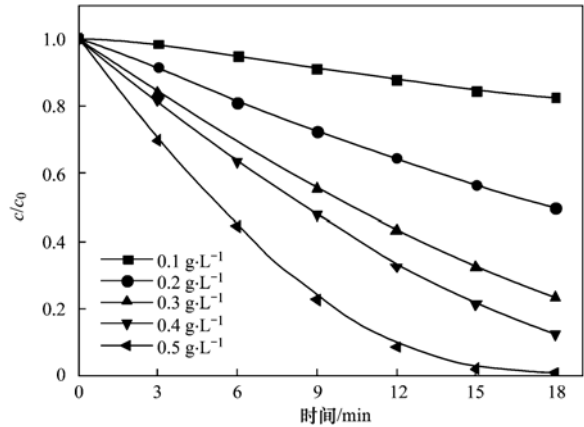


表 1 PMS 浓度变化/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 Changes in PMS concentration/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$				
组别	10:1	40:1	80:1	100:1
反应前	0.181	0.81	1.54	1.9
反应后	0.096	0.68	1.35	1.7
反应消耗量	0.085	0.13	0.19	0.2

2.4 rG-MnFe₂O₄ 投加量的影响

图 8 显示了不同 rG-MnFe₂O₄ 投加量对 OG 降解的影响. 可以看出, 投加量越大, 降解速率越快. 当投加量为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应 18 min 后降解率仅为 17%, 然而投加量增加到 $0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解率增加到 77%, 继续增加投加量到 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解率可达到 99%, 染料几乎全部降解. 这主要是随着投加量的增大, 提供了更多的活化位点, 产生更多的自由基来加速染料的降解 [23].



$c(\text{OG}) = 0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n(\text{PMS}):n(\text{OG}) = 40:1$, $T = 20^\circ\text{C}$

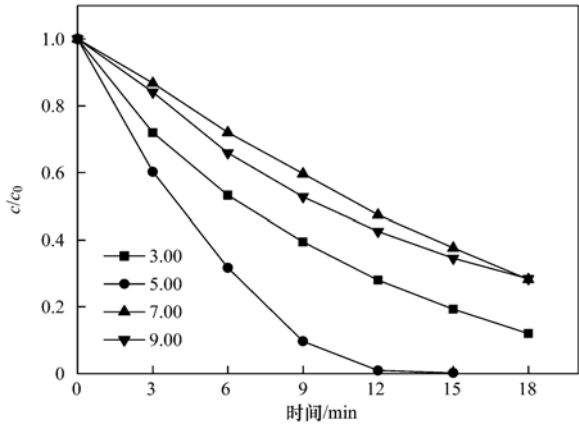
图 8 rG-MnFe₂O₄ 投加量对 OG 降解的影响

Fig. 8 Effect of rG-MnFe₂O₄ dosage on OG degradation

2.5 初始 pH 的影响

图 9 显示了不同初始 pH 对 OG 降解的影响. 可以看出, 当 pH = 5.00 时为反应体系最优 pH, 染料于 15 min 时完全降解. 这可能与 rG-MnFe₂O₄ 的表面零电荷点 ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 7.21$) 有关, 当溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时, rG-MnFe₂O₄ 表面带正电荷, 有利于阴离子

染料吸附, OG 是阴离子染料, pH 降低有利于染料的吸附. 而当 $\text{pH} = 3.00$ 时, 在强酸性条件下, H^+ 与 HSO_5^- 中的 O—O 形成氢键 [24,25], 阻止了 HSO_5^- 在活化剂表面的反应, 降低 OG 的去除率. 当 $\text{pH} = 9.00$ 时, 降解效果比 $\text{pH} = 7.00$ 略好, 原因可能是在活化剂表面形成金属-OH 复合物, 加快硫酸根自由基的产生 [26].



$c(\text{OG}) = 0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{rG-MnFe}_2\text{O}_4) = 0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,

$n(\text{PMS}):n(\text{OG}) = 40:1$, $T = 20^\circ\text{C}$

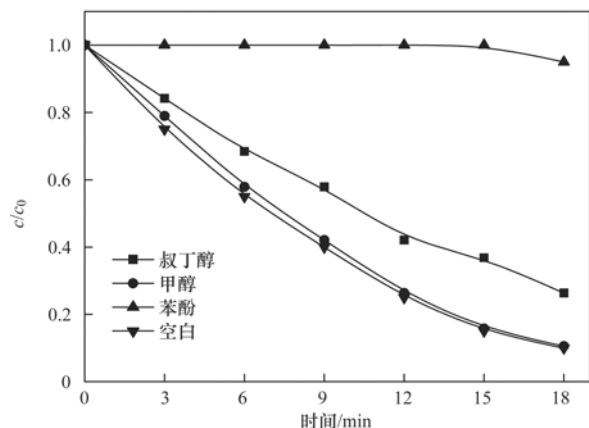
图 9 初始 pH 对 OG 降解的影响

Fig. 9 Effect of initial pH on OG degradation

2.6 自由基抑制剂的影响

在活化 PMS 体系中, 通常产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 与此同时也有少量的氧化还原电位较低的 $\text{SO}_3^{\cdot-}$ 生成 [27]. 叔丁醇 (TBA) 和甲醇 (MA) 常用作自由基抑制剂来鉴别是哪种自由基在降解过程中发挥主要作用. 甲醇与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($3.2 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 和 $\cdot\text{OH}$ ($9.7 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 反应很快, 猝灭效果明显, 而叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ [$(3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] 反应比 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [$(4 \sim 9.1) \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] 快, 对 $\cdot\text{OH}$ 猝灭效果更好 [28]. 图 10 为反应体系中分别加入 TBA、MA 和苯酚后染料降解效果, 从中可以看出, 甲醇未体现出明显抑制效果, 而加入叔丁醇体系中染料降解速率下降, 由此可知 TBA 抑制效果优于甲醇, 这与 Liang 等 [29] 和 Zhang 等 [30] 的研究结果相似. 而苯酚对 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($8.8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 和 $\cdot\text{OH}$ ($6.6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 的猝灭更有效, 从图中可以看出, 染料几乎未降解. 原因可能是由于叔丁醇和甲醇是亲水性化合物, 不能大面积地集聚在催化剂表面, 但是叔丁醇的介电常数比甲醇小, 更容易接近催化剂表面, 所以抑制效果比甲醇好. 而苯酚可以很容易地附着在催化剂表面, 且与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 反应速率快, 因此抑制效果很明显. 由此可以推断在染料降

解过程中产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 $\cdot\text{OH}$, 而且自由基反应主要发生在催化剂的表面。



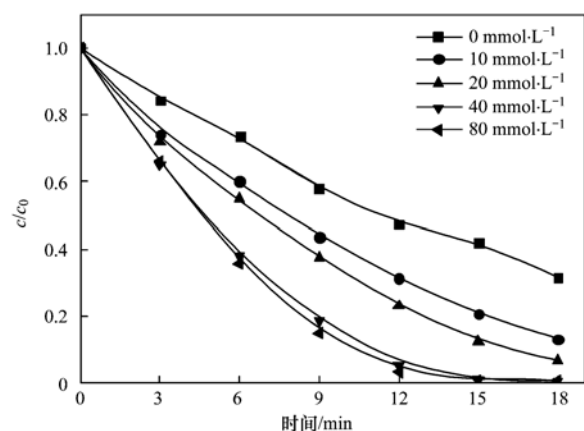
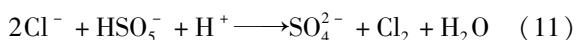
$c(\text{OG}) = 0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{rG-MnFe}_2\text{O}_4) = 0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $n(\text{PMS}):n(\text{OG}) = 40:1$, $c(\text{叔丁醇}) = c(\text{甲醇}) = c(\text{苯酚}) = 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$

图 10 不同自由基抑制剂对 OG 降解的影响

Fig. 10 Effect of different radical scavengers on OG degradation

2.7 Cl^- 的影响

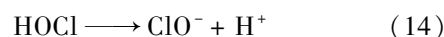
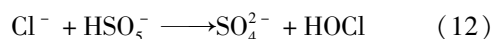
在印染废水中, NaCl 含量高达 15% ~ 20%^[31], 而 Cl^- 对高级氧化过程有较大影响^[32], 既有抑制效果^[33]也有促进作用^[34]. 图 11 显示了不同 Cl^- 浓度对 OG 降解的影响. 可以看出, Cl^- 可促进染料的降解, 而且随着浓度提高, 染料降解效果也不断提高. 当 Cl^- 浓度为 $80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 15 min 时降解率达到 99%, 与不含 Cl^- 相比, 降解率提高了 1.46 倍. 原因可能是 PMS 和 Cl^- 反应生成 HClO 和 Cl_2 , 电离出 ClO^- [见式 (11) ~ (14)]^[35,36], 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 共同氧化降解染料。



$c(\text{OG}) = 0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{rG-MnFe}_2\text{O}_4) = 0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $n(\text{PMS}):n(\text{OG}) = 40:1$, $T = 20^\circ\text{C}$

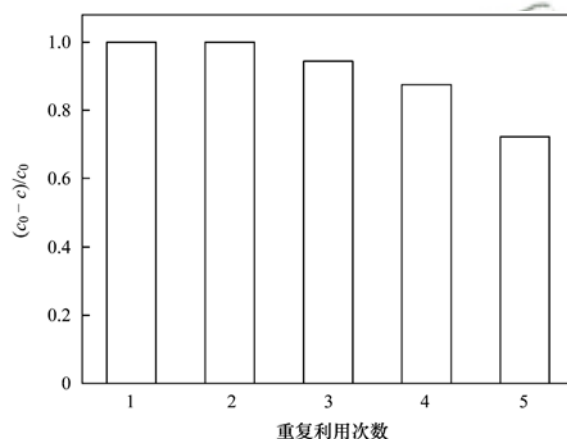
图 11 Cl^- 浓度对 OG 降解的影响

Fig. 11 Effect of Cl^- concentration on OG degradation



2.8 rG-MnFe₂O₄ 重复利用性

活化剂的重复利用性在应用中至关重要, 是衡量其性能的重要指标^[37]. 为了评价 rG-MnFe₂O₄ 的稳定性, 将其回收后继续用于 OG 降解实验, 结果如图 12 所示. 可以看出, rG-MnFe₂O₄ 在实验过程中保持了较高的活化性能, 在重复利用 2 次时, 降解率可以达到 100%, 但重复使用 5 次后, 降解率降低到 72.2%. 原因可能是在重复利用过程中, OG 和反应中间产物吸附在 rG-MnFe₂O₄ 表面, 使 PMS 与活性位点接触的几率降低从而影响降解效果; 另一方面在回收过程中会损失一部分, 影响其重复利用性。



$c(\text{OG}) = 0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{rG-MnFe}_2\text{O}_4) = 0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $n(\text{PMS}):n(\text{OG}) = 40:1$, $T = 20^\circ\text{C}$

图 12 rG-MnFe₂O₄ 重复使用对 OG 降解效果

Fig. 12 Degradation of OG with multiple uses of rG-MnFe₂O₄

2.9 OG 降解过程分析

图 13 显示了降解过程中紫外可见光谱的变化. 可以看出 OG 主要有 250 nm, 330 nm 和 479 nm 处有特征吸收峰, 分别代表 OG 的苯环, 萘环结构和发色基团偶氮键^[38]. 随着反应的不进行, OG 在 330 nm 和 479 nm 处的特征峰强度不断下降, 表明 OG 的萘环结构和偶氮键不断被氧化. 图 14 是染料降解过程中 TOC 的变化, 反应终点时 TOC 去除率为 32%. 结果表明, rG-MnFe₂O₄/PMS 体系降解 OG, 不仅有良好的脱色降解效果, 而且还具备一定的矿化能力. 通过 GC/MS 测定 OG 降解过程中的产物, 主要产物是对硝基苯酚和邻苯二甲酸, 其质谱如图 15 所示. 结合紫外可见光谱和文献推测 OG 降解途径可能为: 首先 OG 的偶氮键被氧化并断裂,

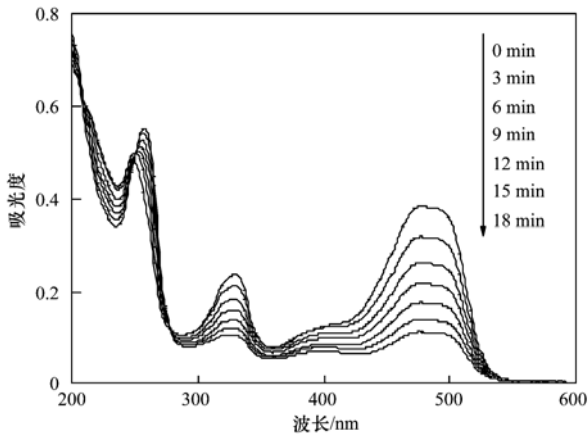
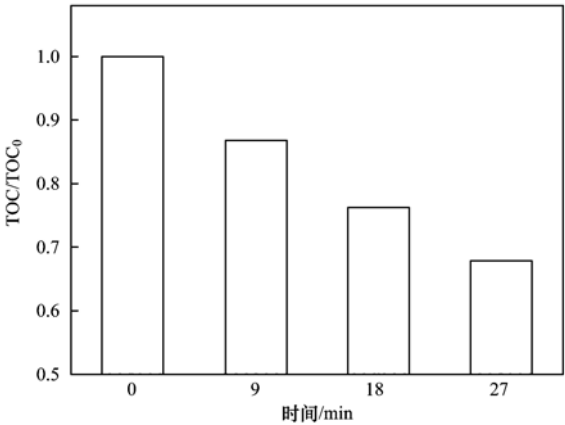


图 13 OG 降解过程紫外可见光谱变化

Fig. 13 UV-vis spectral changes for OG degradation

使染料脱色并生成以苯环为主的芳香族化合物，然后氧化生成有机酸，进一步降解为小分子酸，最后

矿化为 CO_2 和 H_2O ，其历程如图 16 所示.



$c(\text{OG}) = 0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{rG-MnFe}_2\text{O}_4) = 0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $n(\text{PMS}) : n(\text{OG}) = 40 : 1$, $T = 20^\circ\text{C}$

图 14 TOC 去除率

Fig. 14 TOC removal in OG degradation

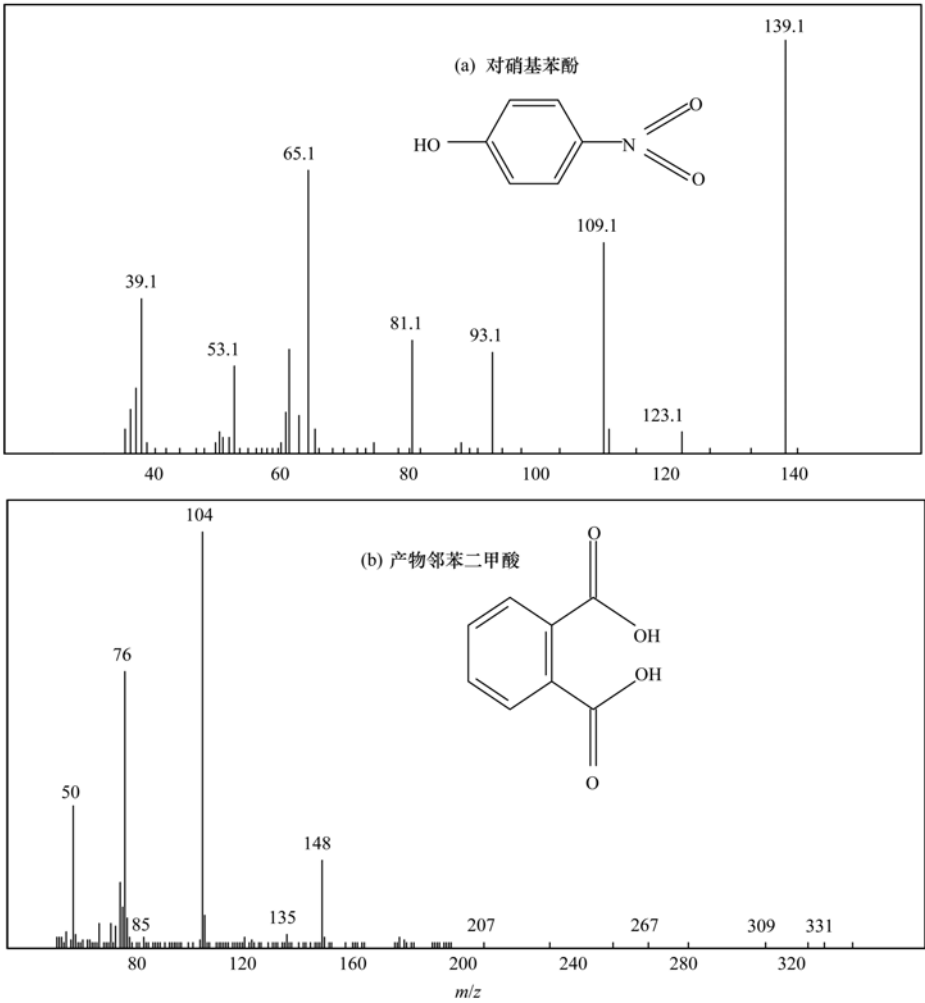


图 15 GC/MS 鉴定的 2 种主要 EI 质谱图

Fig. 15 EI mass spectrum of the main intermediates of OG degradation with GC/MS

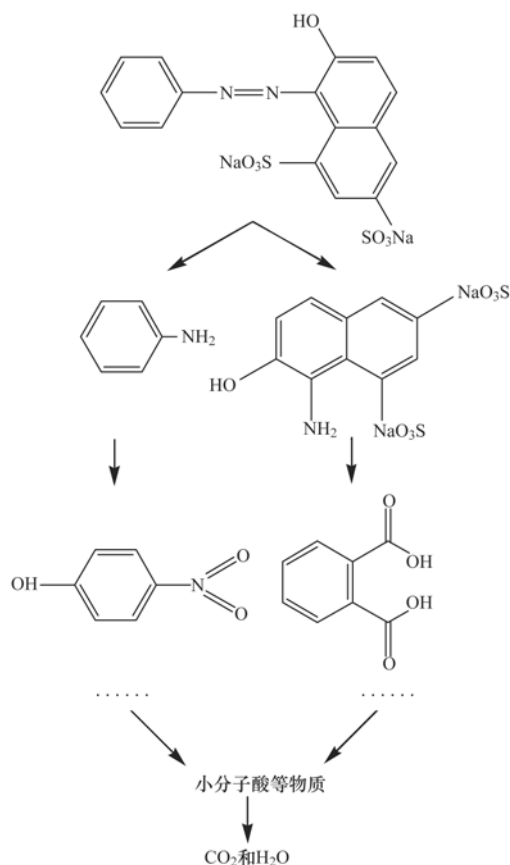


图 16 OG 可能的降解途径

Fig. 16 A possible pathway for OG degradation

3 结论

(1) 通过聚四氟乙烯高压反应釜合成 rG-MnFe₂O₄, 活化 PMS 降解染料 OG 取得良好脱色效果, 并具有一定矿化能力。

(2) OG 降解效果随 PMS 浓度、rG-MnFe₂O₄ 投加量、Cl⁻ 浓度的增加而提高。在 pH = 5.00 时降解效果最好, 强酸及强碱性条件下不利于反应的进行。

(3) 活化过程中产生 SO₄⁻ 和 ·OH, 并主要在催化剂表面发生反应。rG-MnFe₂O₄ 具有良好的重复使用性能, 而且通过紫外可见光谱和 GC/MS 分析可知, OG 降解过程中偶氮键和萘环结构被破坏, 中间产物以苯环为主要结构。

参考文献:

- [1] Zhang F, Feng C P, Li W Q, *et al.* Indirect electrochemical oxidation of dye wastewater containing acid orange 7 using Ti/RuO₂-Pt Electrode[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2014, **9**(2): 943-954.
- [2] Chen J B, Zhang L M, Huang T Y, *et al.* Decolorization of azo dye by peroxymonosulfate activated by carbon nanotube; radical versus non-radical mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **320**: 571-580.
- [3] Oh W D, Dong Z L, Lim T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, **194**: 169-201.
- [4] Saputra E, Muhammad S, Sun H Q, *et al.* Different crystallographic one-dimensional MnO₂ nanomaterials and their superior performance in catalytic phenol degradation [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(11): 5882-5887.
- [5] Yao Y J, Xu C, Yu S M, *et al.* Facile synthesis of Mn₃O₄-reduced graphene oxide hybrids for catalytic decomposition of aqueous organics [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, **52**(10): 3637-3645.
- [6] Yang Q J, Choi H, Al-Abed S R, *et al.* Iron-cobalt mixed oxide nanocatalysts: heterogeneous peroxymonosulfate activation, cobalt leaching, and ferromagnetic properties for environmental applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, **88**(3-4): 462-469.
- [7] Ding Y B, Zhu L H, Wang N, *et al.* Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe₂O₄ as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, **129**: 153-162.
- [8] Yao Y J, Xu C, Miao S D, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of Co(OH)₂ nanoflakes on graphene sheets and their fast catalytic oxidation of phenol in liquid phase [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, **402**: 230-236.
- [9] Yao Y J, Yang Z H, Sun H Q, *et al.* Hydrothermal synthesis of Co₃O₄-graphene for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for decomposition of phenol [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, **51**(46): 14958-14965.
- [10] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, **4**(8): 4806-4814.
- [11] Liang C J, Huang C F, Mohanty N, *et al.* A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. Chemosphere, 2008, **73**(9): 1540-1543.
- [12] Zhou Y, Xiao B, Liu S Q, *et al.* Photo-Fenton degradation of ammonia via a manganese-iron double-active component catalyst of graphene-manganese ferrite under visible light[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **283**: 266-275.
- [13] Zhang L S, Yang X J, Han E F, *et al.* Reduced graphene oxide wrapped Fe₃O₄-Co₃O₄ yolk-shell nanostructures for advanced catalytic oxidation based on sulfate radicals[J]. Applied Surface Science, 2017, **396**: 945-954.
- [14] Deng J, Feng S F, Ma X Y, *et al.* Heterogeneous degradation of Orange II with peroxymonosulfate activated by ordered mesoporous MnFe₂O₄ [J]. Separation and Purification Technology, 2016, **167**: 181-189.
- [15] Lu Y, Zhu Z P, Liu Z Y. Catalytic growth of carbon nanotubes through CHNO explosive detonation[J]. Carbon, 2004, **42**(2): 361-370.
- [16] Bai X J, Wang L, Zong R L, *et al.* Performance enhancement of ZnO photocatalyst via synergic effect of surface oxygen defect and graphene hybridization [J]. Langmuir, 2013, **29**(9): 3097-3105.
- [17] Sun H Q, Liu S Z, Zhou G L, *et al.* Reduced graphene oxide for catalytic oxidation of aqueous organic pollutants [J]. ACS

- Applied Materials & Interfaces, 2012, **4**(10): 5466-5471.
- [18] Ren Y M, Lin L Q, Ma J, *et al.* Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosin MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{and Zn}$) as heterogeneous catalysts in the water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, **165**: 572-578.
- [19] Heckert E G, Seal S, Self W T. Fenton-like reaction catalyzed by the rare earth inner transition metal cerium [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(13): 5014-5019.
- [20] Fronaeus S, Berglund J, Elding L I. Iron-manganese redox processes and synergism in the mechanism for manganese-catalyzed autoxidation of hydrogen sulfite [J]. Inorganic Chemistry, 1998, **37**(19): 4939-4944.
- [21] Lan T, Lei L C, Yang B, *et al.* Kinetics of the Iron(II)-and Manganese(II)-catalyzed oxidation of S(IV) in seawater with acetic buffer; a study of seawater desulfurization process [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, **52**(13): 4740-4746.
- [22] Huang T Y, Chen J B, Wang Z M, *et al.* Excellent performance of cobalt-impregnated activated carbon in peroxymonosulfate activation for acid orange 7 oxidation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(10): 9651-9661.
- [23] Wang G L, Chen S, Quan X, *et al.* Enhanced activation of peroxymonosulfate by nitrogen doped porous carbon for effective removal of organic pollutants [J]. Carbon, 2017, **115**: 730-739.
- [24] Tan C Q, Gao N Y, Fu D F, *et al.* Efficient degradation of paracetamol with nanoscaled magnetic CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate [J]. Separation and Purification Technology, 2017, **175**: 47-57.
- [25] Hu J, Dong H Y, Qu J H, *et al.* Enhanced degradation of iopamidol by peroxymonosulfate catalyzed by two pipe corrosion products (CuO and $\delta\text{-MnO}_2$) [J]. Water Research, 2017, **112**: 1-8.
- [26] Deng L, Shi Z, Zou Z Y, *et al.* Magnetic EDTA functionalized CoFe_2O_4 nanoparticles ($\text{EDTA-CoFe}_2\text{O}_4$) as a novel catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of Orange G [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(12): 11536-11548.
- [27] Guan Y H, Ma J, Ren Y M, *et al.* Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals [J]. Water Research, 2013, **47**(14): 5431-5438.
- [28] Chen J B, Hong W, Huang T Y, *et al.* Activated carbon fiber for heterogeneous activation of persulfate; implication for the decolorization of azo dye [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(18): 18564-18574.
- [29] Liang H Y, Zhang Y Q, Huang S B, *et al.* Oxidative degradation of *p*-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **218**: 384-391.
- [30] Zhang J, Shao X T, Shi C, *et al.* Decolorization of acid orange 7 with peroxymonosulfate oxidation catalyzed by granular activated carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **232**: 259-265.
- [31] Wang Z H, Yuan R X, Guo Y G, *et al.* Effects of chloride ions on bleaching of azo dyes by Co^{2+} /oxone reagent; kinetic analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **190**(1-3): 1083-1087.
- [32] Chan K H, Chu W. Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate; different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process [J]. Water Research, 2009, **43**(9): 2513-2521.
- [33] Lin K Y A, Chen B J. Magnetic carbon-supported cobalt derived from a prussian blue analogue as a heterogeneous catalyst to activate peroxymonosulfate for efficient degradation of caffeine in water [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, **486**: 255-264.
- [34] Liu J, Zhou J H, Ding Z X, *et al.* Ultrasound irradiation enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate with Fe_3O_4 for degradation of azo dye [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, **34**: 953-959.
- [35] Gong F, Wang L, Li D W, *et al.* An effective heterogeneous iron-based catalyst to activate peroxymonosulfate for organic contaminants removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **267**: 102-110.
- [36] Yuan R X, Ramjaun S N, Wang Z H, *et al.* Effects of chloride ion on degradation of acid orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process; implications for formation of chlorinated aromatic compounds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **196**: 173-179.
- [37] Shi P H, Su R J, Wan F Z, *et al.* Co_3O_4 nanocrystals on graphene oxide as a synergistic catalyst for degradation of Orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, **123-124**: 265-272.
- [38] El-Ghenymy A, Centellas F, Garrido J A, *et al.* Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors [J]. Electrochimica Acta, 2014, **130**: 568-576.

CONTENTS

Estimation of Fine Particle ($PM_{2.5}$) Emission Inventory from Cooking: Case Study for Shanghai	WANG Hong-li, JING Sheng-ao, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (1971)
Chemical Characterization, Spatial Distribution, and Source Identification of Organic Matter in $PM_{2.5}$ in summertime Shanghai, China	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, JING Sheng-ao, <i>et al.</i> (1978)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Salts in $PM_{2.5}$ in the Southern Suburbs of Beijing	GAO Han-yu, WEI Jing, WANG Yue-si (1987)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust $PM_{2.5}$ During Spring in Tianjin Using the Quadrat Sampling Method	ZHAO Jing-qi, JI Ya-qin, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (1994)
HONO Pollution Characteristics and Nighttime Sources During Autumn in Guangzhou, China	TIAN Zhi-lin, YANG Wen-da, YU Xiao-fang, <i>et al.</i> (2000)
Sulfur Sources and Oxidation Pathways in Summer Aerosols from Nanjing Northern Suburbs Using S and O Isotopes	HAN Xun, REN Jie, CHEN Shan-li, <i>et al.</i> (2010)
Methods for Determining and Applications of High-Resolution Vehicle Emission Inventory at County Scale	FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (2015)
Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emitted from Typical Industrial Biomass Boilers	LIN Yu-jun, BAI Li, WANG Huan-xiang, <i>et al.</i> (2023)
Research of Parameter Uncertainty for the HSPF Model Under Different Temporal Scales	PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, MA Wen-jing (2030)
Contribution of Nitrogen Sources in Water Sources by Combining Nitrogen and Oxygen Isotopes and SIAR	JIN Zan-fang, ZHANG Wen-liao, ZHENG Qi, <i>et al.</i> (2039)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, ZHAO Yong-hui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2048)
Fluorescent Characteristics and Environmental Significance of Particulate Organic Matter in Lake Taihu, China	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua, <i>et al.</i> (2056)
Distribution and Settlement of Microplastics in the Surface Sediment of Yangtze Estuary	ZHU Xiao-tong, YI Jun, QIANG Li-yuan, <i>et al.</i> (2067)
Water Chemistry and Characteristics of Dissolved Organic Carbon During the Wet Season in Wulixia Reservoir, SW China	LU Xiao-xuan, LI Qiang, JIN Zhen-jiang, <i>et al.</i> (2075)
Bioavailability of Dissolved Organic Carbon in Rivers for Typical Vegetation Types in the Permafrost Regions on the Qinghai-Tibet Plateau	MA Xiao-liang, LIU Gui-min, WU Xiao-dong, <i>et al.</i> (2086)
Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) and Relationship with Dissolved Heavy Metals in a Peri-urban and an Urban River	LIANG Meng-qi, SHAO Mei-ling, CAO Chang-li, <i>et al.</i> (2095)
Migration and Transformation of Dissolved Organic Matter in Karst Water Systems and an Analysis of Their Influencing Factors	ZHANG Lian-kai, LIU Peng-yu, QIN Xiao-qun, <i>et al.</i> (2104)
Source and Distribution of Dissolved Metal Ions in the Backwater Area of Pengxi River in Three Gorges Reservoir	ZHAO Xiao-song, YU Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2117)
Differences in Diffusive Fluxes of Nutrients from Sediment Between the Natural River Areas and Reservoirs in the Lancang River Basin	WANG Xue, CHENG Bao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (2126)
Nutrient Distribution Characteristics of the Sediment-water System in the Xiangxi River During the Impoundment of TGR	SU Qing-qing, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2135)
Effects of Submerged Macrophytes on Different Phosphorus Fractions in Overlying Water and Interstitial Water	YANG Wen-bin, GAO Shun-feng, WAN Rui, <i>et al.</i> (2145)
Distribution Characteristics and Fluxes of Nitrogen and Phosphorus at the Sediment-water Interface of Yuqiao Reservoir	WEN Shuai-long, GONG Wan-qing, WU Tao, <i>et al.</i> (2154)
Distribution of Phosphorus Fractions in Surface Sediments of Minjiang Mainstreams	YANG Geng, QIN Yan-wen, HAN Chao-nan, <i>et al.</i> (2165)
Nitrate Uptake Kinetics and Correlation Analysis in an Agricultural Drainage Ditch	LI Ru-zhong, YIN Qi-he, GAO Su-di, <i>et al.</i> (2174)
Influencing Factors for Phosphorus Removal by Modified Bio-ceramic Substrates Coated with ZnAl-LDHs Synthesized by Different Modification Conditions	XIANG Yang, ZHANG Xiang-ling, LEI Yu, <i>et al.</i> (2184)
Removal of Odorants in Drinking Water Using VUV/Persulfate	SUN Xin, SHI Lu-xiao, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (2195)
Degradation of OG with Peroxymonosulfate Activated by a $MnFe_2O_4$ -graphene Hybrid	XIA Wen-jun, LIU Feng, HAO Shang-bin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism of As(V) Removal from Water by Lanthanum and Cerium Modified Biochars	LI Jin, ZU Yan-qun, LI Gang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption of Dissolved Organic Matter with Different Relative Molecular Masses on Inorganic Minerals and Its Influence on Carbamazepine Adsorption Behavior	LIANG Yu, HE Jiang-tao, ZHANG Si (2219)
Pollution Characteristics of Organophosphorus Flame Retardants in a Wastewater Treatment Plant	SUN Jia-wei, DING Wei-nan, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (2230)
Enhanced Coagulation as a Pretreatment for Low Temperature Wastewater	LIU Hai-long, REN Yu-xia, ZHANG Zhong-min (2239)
Operating Characteristics and Fouling Characteristics of a RO Membrane System for Desalination of Dyeing Wastewater	TAN Yu-jun, ZHANG Ze-tian, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (2249)
Optimization of the Nitrogen Removal Performance on the CANON Process in a Biofilm Reactor: From FBBR to MBBR	FU Kun-ming, LI Hui, ZHOU Hou-tian, <i>et al.</i> (2256)
Microbial Community Dynamics During Two Sludge Granulation Processes	GAO Jing-feng, ZHANG Li-fang, ZHANG Shu-jun, <i>et al.</i> (2265)
Sludge Conditioning Performance of Polyaluminum, Polyferric, and Titanium Xerogel Coagulants	WANG Xiao-meng, WANG Xin, YANG Ming-hui, <i>et al.</i> (2274)
Effects of Heat and Heat-alkaline Treatments on Disintegration and Dissolved Organic Matter in Sludge	DAI Qin, ZHANG Wen-zhe, YU Pan-fen, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Formation of Partial Nitrification Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (2289)
Spatial and Temporal Variation of Mercury in Municipal Sewage Sludge in China	WANG Ning, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (2296)
Characteristics of N_2O Release and Influencing Factors in Grass-type and Algae-type Zones of Taihu Lake During Summer	ZHENG Xiao-lan, WEN Shuai-long, LI Xin, <i>et al.</i> (2306)
Analysis of Greenhouse Gas Emission Characteristics and Their Influencing Factors in the Algae Zone of Lake Taihu	JIA Lei, PU Yi-ni, YANG Shi-jun, <i>et al.</i> (2316)
Dynamics of CO_2 and N_2O in Seasonal Frozen Soil Profiles for a Typical Steppe in Inner Mongolia	LI Jin-bo, YAO Nan, LI Xiu, <i>et al.</i> (2330)
Characteristics of CO_2 Flux in a Mature Apple (<i>Malus domestica</i>) Orchard Ecosystem on the Loess Plateau	YANG Jian-feng, YANG Xiao-ni, WANG Jun-hua, <i>et al.</i> (2339)
Effects of Biochar Application Rates on Greenhouse Gas Emissions in the Purple Paddy Soil	QI Le, GAO Ming, GUO Xiao-min, <i>et al.</i> (2351)
Short-Term Effects of Different Fertilization Treatments on Greenhouse Gas Emissions from Northeast Black Soil	LI Ping, LANG Man, LI Miao, <i>et al.</i> (2360)
Eukaryotic Micro-plankton Community Diversity and Characteristics of Regional Distribution in the Yellow Sea by ITS High-throughput Sequencing	ZHANG Li, LIN Jia-ning, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (2368)
Influence of Different Patterns of Discharge on Microbial Diffusion in Municipal Treated Wastewater	LANG Xiu-lu, SONG Zhi-wen, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (2380)
Impact of Tourism on Bacterial Communities of Karst Underground River: A Case Study from Two Caves in Fengdu, Chongqing	LÜ Xian-fu, HE Qiu-fang, WANG Feng-kang, <i>et al.</i> (2389)
Diversity of the Microbial Community in Rice Paddy Soil with Biogas Slurry Irrigation Analyzed by Illumina Sequencing Technology	ZHU Jin-shan, ZHANG Hui, MA Lian-jie, <i>et al.</i> (2400)
Effect of Biochar Amendment on Physicochemical Properties and Fungal Community Structures of Cinnamon Soil	YAN Hai-tao, YIN Quan-yu, DING Song-shuang, <i>et al.</i> (2412)
Carbon Metabolism Characteristics of the Karst Soil Microbial Community for Pb-Zn Mine Tailings	FANG Jun-jia, LI Qiang, LIU Chang, <i>et al.</i> (2420)
Denitrification Characteristics and Community Structure of Aerobic Denitrifiers from Lake and Reservoir Sediments	KANG Peng-liang, ZHANG Hai-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (2431)
Investigation of the Coupling Mechanism between Naphthalene Degradation and Denitrification of a Naphthalene Degraded Bacterial Consortium Under Denitrification	ZHANG Ze-yu, WANG Ming-xia, CHENG Yong-yi, <i>et al.</i> (2438)
Spatial Distribution Study and Pollution Assessment of Pb in Soils in the Xijiang River Drainage of Guangxi	ZHANG Yun-xia, SONG Bo, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2446)
Effects of Agricultural Activities on Soil Mercury Changes in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	CHEN Qiu-yu, SUN Song, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2456)
Screening and Identification of Arsenic-resistant Endophytic Bacteria from Different Rice Tissues (<i>Oryza sativa</i> L.) in Different Growth Stages	WANG Bo-xun, WANG Xue-dong, DUAN Gui-lan (2464)
Characteristics of Mercury Transformation in Soil and Accumulation in Rice Plants in an Acidic Purple Paddy Soil Area	LI Yu-qin, SUN Tao, DENG Han, <i>et al.</i> (2472)
Life Cycle Environmental Impact Assessment on Different Modes of Greenhouse Vegetable Production in the North China Plain	XU Qiang, HU Ke-lin, LI Ji, <i>et al.</i> (2480)
Health Effects of $PM_{2.5}$ Based on Bacterial Toxicity Test and Transcriptional Analysis in Lungs of Mice	SONG Peng-cheng, LU Shu-yu, WEI Yong-jie, <i>et al.</i> (2489)
Socio-economic Factors Influencing the Spatial Distribution of $PM_{2.5}$ Concentrations in China: An Exploratory Analysis	DUAN Jie-xiong, ZHAI Wei-xin, CHENG Cheng-qi, <i>et al.</i> (2498)