

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, 卫晓峰, 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)

淄博市道路尘细粒子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)

苏州古城区域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, 迟苏琳, 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)

流域水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)

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*

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘要: 在基于硫酸根自由基的高级氧化技术中, 热活化被证实是最为有效的过硫酸盐(PS)活化方法之一, 而利用蕴涵巨大热能的太阳能来活化 PS 降解污染物具有十分广阔的应用前景. 对此, 本研究通过构建太阳能集热反应装置, 系统地探究了太阳能热活化 PS 降解典型染料有机物罗丹明 B 的效能及机制, 并深入地探讨了太阳辐照强度、PS 浓度、底物浓度、溶液初始 pH 及背景水质条件对罗丹明 B 降解效率的影响. 结果表明, 太阳能热活化 PS 体系具有十分突出的有机污染物氧化降解性能, 反应 120 min 对于罗丹明 B 的去除率和矿化率分别高达 94% 和 60%. 该系统的处理效率受太阳辐照强度的影响较为明显, 晴天最好, 阴天次之, 雨天最差; 增大 PS 浓度或降低底物初始浓度, 并调节溶液初始 pH 为中性可以显著提高系统的处理效率. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是反应体系中主要存在的活性氧化性物质, 其中 $\cdot\text{OH}$ 在降解过程中起主要作用.

关键词: 太阳能热活化; 过硫酸盐; 罗丹明 B; 高级氧化; 硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)03-1451-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202007187

Degradation of Dye Rhodamine B by Solar Thermally Activated Persulfate

MA Meng, XU Lu, JIN Xin, JIN Peng-kang*

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: In advanced oxidation technology based on sulfate radicals, thermal activation is one of the most effective methods for persulfate (PS) activation, with broad application potential for the use of solar energy to activate PS to degrade pollutants. In this study, the efficiency and mechanism of degradation of rhodamine B by solar thermally activated PS were investigated using a solar collector reactor. The effects of solar irradiation intensity, PS concentration, substrate concentration, initial pH of the solution, and background water quality on the degradation efficiency of rhodamine B were examined. The results show that the solar thermally activated PS system has outstanding oxidation degradation performance with respect to organic pollutants. The removal rate and mineralization rate of rhodamine B reached 94% and 60%, respectively, after a 120 min reaction time. The treatment efficiency of the system was notably affected by the solar radiation intensity, with performance ranked in the order sunny days > cloudy days > rainy days. The treatment efficiency of the system could be significantly improved by increasing the concentration of PS or reducing the initial concentration of the substrate, and by adjusting the initial pH of the solution to neutral. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ are the main active oxidants in the reaction system, and $\cdot\text{OH}$ plays a major role in the degradation process.

Key words: solar thermal activation; persulfate; rhodamine B; advanced oxidation; sulfate radical($\text{SO}_4^{\cdot-}$)

印染废水^[1,2]是难处理工业废水之一, 具有色度高、成分复杂和有机物含量高等特点, 并且含有大量有毒有害污染物, 是造成水生生物毒性的一个重要因素, 其中难降解的多环染料罗丹明 B 是一种以氧杂蒽酮为主体的有机物, 存在于水体中稳定性强, 不易分解^[3]. 过硫酸盐高级氧化技术(SR-AOPs)^[4,5]是一种间接利用氧化过程产生的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)来降解有机物的污水深度处理工艺, 具有高氧化还原电位(Eh 为 2.5~3.1V), 在水处理过程中对 pH 的适应范围广, 能够更大程度地矿化水中的难降解有机污染物. 在硫酸盐高级氧化技术的应用中^[6,7], 由于过硫酸盐(PS)在水溶液中比较稳定, 且常温下很难降解有机物, 需要辅助一些活化手段使其产生氧化性更强的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 来降解污染物, 目前活化 PS 的方式主要是热^[8]、光^[9]和过渡金属^[10]等. 其中热活化是最有效的方法之一, 该方法能够提供充足的活化能使 PS 分子中的过氧键断裂产生

$\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[11]. 例如, Jiang 等^[12]报道了热活化 PS 氧化法可成功降解土壤中的阿特拉津, 且降解效率随活化温度的升高而提高. Liu 等^[13]的研究显示在 30~60℃ 温度范围内, 热激活 PS 引发的布洛芬氧化符合准一级反应动力学. Zhou 等^[14]的研究也发现 PS 氧化体系随着温度越高, 污染物消失动力学的拟一级速率常数越高. 常规热活化方式主要为水浴加热, 但其能耗大和成本高, 更重要的是在实际应用中不易实施. 因此, 开发新型低耗 PS 热活化工艺具有重要的现实意义.

太阳能是清洁的可再生能源, 且蕴含巨大的热能, 而太阳能真空管可以最大限度地吸收太阳辐射

收稿日期: 2020-07-20; 修订日期: 2020-08-21

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51708443); 国家重点研发计划项目(2016YFC0400701); 陕西省教育厅重点项目(18JS057); 陕西高校新型智库项目

作者简介: 马萌(1996~), 女, 硕士, 主要研究方向为水与废水深度处理技术, E-mail: mameng018@163.com

* 通信作者, E-mail: pkjin@hotmail.com

能并转化为热能^[15],因此,利用太阳热能活化 PS 降解有机污染物便成为可能.基于此,本研究通过构建一套由真空管组成的太阳能集热反应装置,以典型染料污染物——罗丹明 B 为目标污染物,系统地分析了太阳能热活化 PS 对于有机物的氧化降解效能及机制,以期热活化 PS 技术在水处理中的实际应用提供新的思路.

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

试剂:本实验所用有罗丹明 B (AR) 和 PS (GR) 均购自天津市科密欧化学试剂有限公司,甲醇、碳酸氢钠和无水乙醇 (AR) 购自天津市天力化学试剂有限公司,腐殖酸购自西格玛奥德里奇公司,其他试剂包括硫酸、亚硝酸钠、氯化钠、碘化钾、氢氧化钠、碳酸氢钠、5,5-二甲基-1-吡啶-*N*-氧 (DMPO) 和叔丁醇均为分析纯以上级别,实验用水均为超纯水.

仪器:主要有美国尤尼柯双光束紫外可见分光光度计 UV-4802,中国雷磁 PHB-4 型 pH 计,中国智博瑞 78-1 磁力加热搅拌器,中国泰仕 TES-1333R 记录型太阳能表,日本岛津 TOC-V_{CPH} 分析仪,日本日立 F-700 型荧光分光光度计,中国优普 UPT-20T 型高纯水制备装置,美国沃特世 UPLC-SQD2 型液相色谱质谱联用仪和德国布鲁克 ZMXmicro-6/1 型电子顺磁共振波谱分析仪.

1.2 实验装置

本实验建立了一套太阳能集热静态小试装置 (图 1),主要由太阳能真空管及其支架组成,真空管长 1.8 m,管径 58 mm,具体数量视实验需要增加或减少,管口处盖有橡胶塞并设置气压平衡通气孔,以确保装置的密闭性,橡胶塞中心留有取样孔;通过温度测量装置实时监测真空管内水温变化.真空管用支架支撑,支架倾斜角可调.集热装置位于周边无遮光建筑的阳光充足区域,设定实验开始时间为每日 10:30,于西安地区 5~7 月进行.

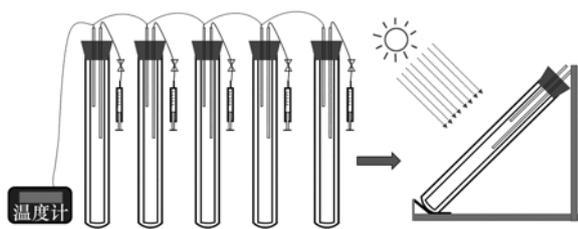


图 1 太阳能热活化 PS 体系反应装置示意

Fig. 1 Reaction device for solar thermal activation PS system

1.3 研究方法

1.3.1 罗丹明 B 的降解实验

罗丹明 B 的降解采用太阳能热活化 PS 工艺体

系,实验配制一定初始浓度的罗丹明 B 反应溶液 2 000 mL,开启磁力搅拌器,迅速用 1 mmol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 和 NaOH 调节溶液 pH,随后加入一定浓度的 PS 溶液混合均匀后,倒入集热装置真空管中,同时开始计时,每隔一定时间取样 12 mL,迅速加 3 mL 甲醇混合淬灭,再置于冰水浴中以保证.反应淬灭完全.取样同时记录溶液温度和太阳辐照度.作为对照,单独热能体系在上述实验过程中未加入 PS 溶液,单独 PS 氧化体系按上述实验配置好溶液后置于室温避光处反应.

测矿化度时试样采用亚硝酸钠溶液作为淬灭剂进行淬灭,并将用于产物分析的样品放置于冰水浴内终止反应.样品测定前需向水样中加入浓硫酸酸化至 pH 小于 3 并用氮气吹脱 3 min,从而去除水中大部分无机碳以保证测定值的准确性.

1.3.2 罗丹明 B 的定量分析

罗丹明 B 的浓度使用紫外分光光度计进行分析,在波长为 554 nm 处测定样品中的吸光度进行定量分析.矿化度分析采用 TOC 仪测定反应前后溶液的总有机碳 (TOC) 计算得到.

1.3.3 荧光特性分析

三维荧光光谱采用荧光分光光度计进行分析.分析采用四面均透光的 1 cm 石英比色皿,发射波长范围为 280~550 nm,间隔为 5 nm,激发波长范围为 220~480 nm,间隔 2 nm.激发及发射光狭缝宽度均为 5 nm,扫描速度为 12 000 nm·min⁻¹.在每次测试之前均用超纯水在同样的条件下进行测定校准,排除水的拉曼峰及其他背景噪声影响.

1.3.4 体系自由基的鉴别

(1) 电子顺磁共振光谱仪鉴定主要自由基

通过电子顺磁共振光谱仪 (EPR) 鉴定体系的主要自由基.体系中产生的自由基 SO₄^{-•} 和 ·OH 用 100 mmol·L⁻¹ 的自由基捕获剂 DMPO 捕获,采用 EPR 进行检测.设置 EPR 的微波功率为 25.18 mW (9.77 GHz).

(2) 自由基淬灭实验

为了识别反应体系中各自由基对于污染物降解贡献的大小,分别加入不同浓度的无水乙醇和叔丁醇作为自由基捕获剂进行自由基淬灭实验,通过对比污染物降解效率的变化情况来鉴别其主要作用的自由基.

1.3.5 降解产物分析

采用液相色谱质谱联用仪 (LC-MS) 测定罗丹明 B 的降解产物,色谱分离柱为 C18 反向柱,流动相为 0.1% 的甲酸溶液、乙腈和水,流速 0.3 mL·min⁻¹ 等梯度洗脱,进样量 5 μL,质谱使用电子

喷雾电离正离子模式. 数据采集使用 m/z 范围为 200 ~ 2 000 下的全扫描模式.

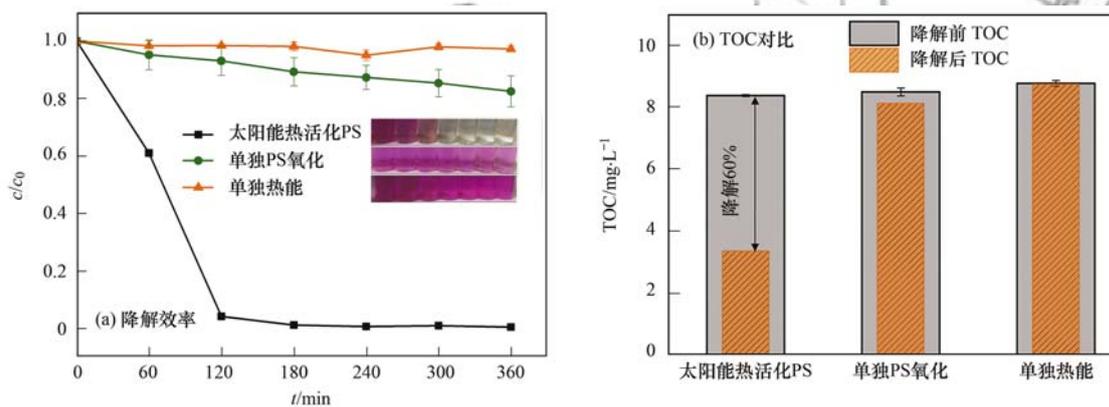
2 结果与讨论

2.1 不同反应体系降解罗丹明 B 的效能对比

为探究太阳能热活化 PS 对罗丹明 B 的降解效果, 实验对比了单独 PS 氧化、单独热能和太阳能热活化 PS 这 3 种体系下对罗丹明 B 的处理效果. 如图 2(a) 所示, 单独热能体系对罗丹明 B 基本无降解效果, 观察按时间顺序所取出的水样, 其颜色前后无差别, 表明罗丹明 B 性质稳定, 单独受热不能降解. 单独 PS 氧化体系中罗丹明 B 的降解效率约为 21%, 所取出水样的颜色逐渐变浅, 说明水样中的罗丹明 B 被逐渐分解, 这是由于 PS 自身具有一定的氧化性所致. 相比之下, 太阳能热活化 PS 体系对于罗丹明 B 的降解效果非常明显, 水样颜色很快由玫瑰红色

变透明, 经过 120 min 的反应, 对于罗丹明 B 的去除率高达 94%, 这说明利用太阳热能可以高效活化 PS 产生氧化性自由基以实现有机物的高效降解.

进一步分析了这 3 种体系下污染物的总有机碳的变化情况, 由图 2(b) 可以看出, 单独热能和单独 PS 氧化体系中, 反应前后溶液的 TOC 值没有发生明显变化, 说明单独热刺激和 PS 在常温条件下无法有效地降解体系中的有机物组分. 相反, 太阳能热活化 PS 体系在反应 120 min 后对罗丹明 B 的矿化度达到 60%, 说明在太阳能热活化 PS 条件下, 有机污染物可以得到有效降解. 导致上述差异的主要原因是, 在常温条件下 PS 很难直接降解罗丹明 B, 而热可以在反应过程中为活化 PS 提供能量, 促使 PS 分子活化产生氧化还原电位更高的活性自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$)^[8], 进而与水中的有机物发生氧化反应从而有效促进有机污染物的降解.



实验条件: 晴天, 太阳辐照 $850 \sim 950 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; 罗丹明 B 浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; PS 浓度 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 为 7

图 2 不同体系下罗丹明 B 的降解效率和 TOC 对比

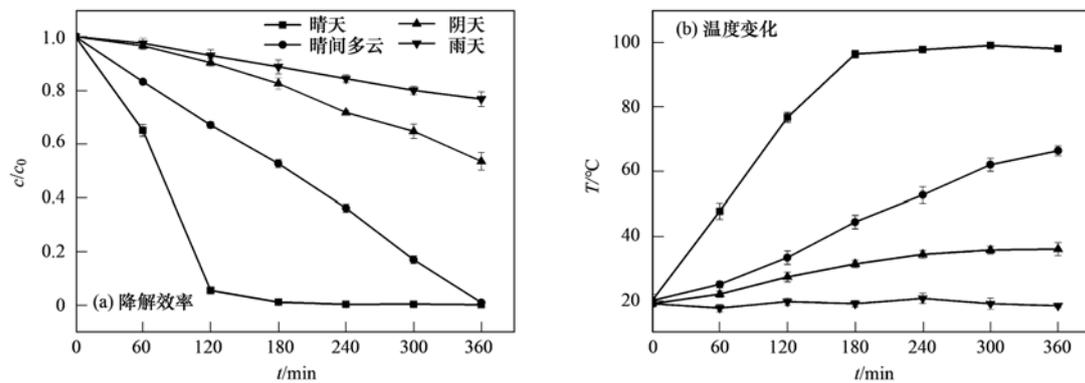
Fig. 2 Comparison of degradation efficiency and TOC of Rhodamine B under different systems

2.2 太阳能热活化反应体系的影响因素研究

2.2.1 太阳辐照强度(天气)的影响

太阳能集热系统主要受太阳辐射强度的影响^[16], 在不同的天气条件下, 太阳辐射能可能不同, 将影响反应系统热能变化, 而热是影响 PS 活化的一个重要参数^[11]. 因此, 本研究分别在晴天、晴间多云、阴天以及雨天这 4 种天气状况下开展降解实验来考察不同天气条件对于太阳能热活化 PS 体系的影响. 其中, 晴天的云量小于 20%, 太阳辐照强度在 $850 \sim 950 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; 晴间多云的云量为 60% ~ 80%, 太阳辐照强度在 $420 \sim 520 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; 阴天的云量大于等于 90%, 太阳辐照强度为 $110 \sim 210 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; 雨天太阳辐照强度仅为 $4 \sim 34 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[17]. 如图 3(a) 所示, 天气条件对于太阳能热活化 PS 体系降解污染物效率的影响较为明显: 晴天条件下, 经过 120 min 的反应, 污染物的降解效率是 94%; 晴间多云条件下在反应 360 min 后, 污染物去除率为 98%; 阴天

条件下, 污染物去除效率低至 46%; 雨天条件下为 20%. 导致上述差异的主要原因是, 不同天气条件下太阳辐照强度的不同, 使得反应装置吸收的热能不同, 进而导致反应器内溶液的温度存在较大差异. 相关研究表明, 热活化 PS 过程中, 当温度在 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 范围内时, PS 的分解效率较低, 产生的自由基数量十分有限, 导致污染物降解效率较低; 当活化温度提高至 60°C 以上时, PS 的分解速率大幅提升, 自由基数量显著增加, 进而使得污染物的降解效率大幅提高^[8]. 如图 3(b) 所示, 晴天条件下, 反应器内的温度在反应 1 h 升高至 48°C , 2 h 到 77°C , 3 h 至 96°C , 随后一直维持在 97°C 以上; 晴间多云条件下, 反应器内的温度在 360 min 持续上升内 66°C ; 阴天条件下温度持续上升了 16°C , 雨天没有明显温度变化. 上述结果说明, 太阳能热活化 PS 体系中罗丹明 B 的降解速率主要受体系温度影响, 在晴天高太阳辐照度下体系温度上升最快, 罗丹明 B 的去除效率最



实验条件: 罗丹明 B 浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; PS 浓度 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 为 7

图 3 太阳能热活化 PS 体系中天气条件对罗丹明 B 的降解效率和体系温度的影响

Fig. 3 Effect of weather conditions in solar thermal activation PS system on degradation of rhodamine B and system temperature

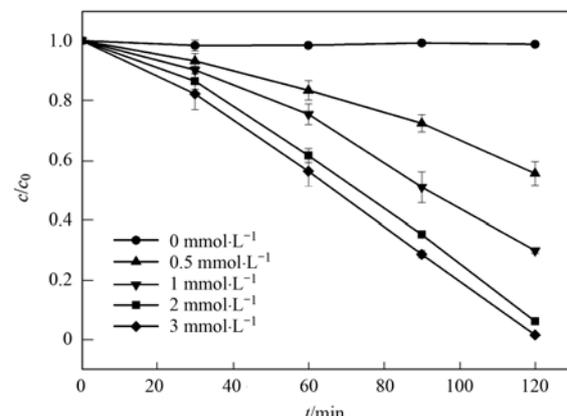
高; 在晴间多云和阴天中低太阳辐照强度下, 虽然对于污染物的降解效率有所降低, 但仍具有明显的去除能力; 而在雨天太阳辐照强度极低的情况下, 对于污染物没有降解能力。

2.2.2 PS 浓度的影响

进一步研究了不同 PS 浓度对太阳能热活化 PS 体系污染物降解的影响, 如图 4 所示, PS 浓度对于太阳能热活化 PS 体系降解罗丹明 B 的影响较为明显, 其降解效率随 PS 浓度的增加而增加。可以看到: 在不加 PS 时, 未发生降解, 说明在没有氧化剂 PS 存在的条件下, 罗丹明 B 不能被降解; 在加入终点浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PS 以后, 罗丹明 B 的降解效率由 0 提高至 44%; 进一步提高 PS 的浓度至 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 罗丹明 B 的降解效率由 44% 分别提高至 70% 和 94%; 而进一步提高 PS 的浓度至 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应体系对于罗丹明 B 降解效率的提升并不明显。上述结果说明, 在一定范围内初始 PS 浓度越高, 罗丹明 B 的降解则越快, 这是因为在污染物罗丹明 B 浓度一定时提高体系中 PS 的初始浓度, 可导致体系中更多的 PS 被活化产生自由基来降解罗丹明 B。又因为 PS 激发的活性点位数目有限, 所以在高 PS 投加下并不一定能有效提高污染物去除率。因此本研究 PS 的最佳浓度是 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2.3 初始 pH 的影响

不同初始 pH 值 (3.5、5、7、10 和 11.5) 也会对罗丹明 B 降解效果有一定的影响, 研究结果如图 5 所示, 在反应 120 min 内, 当 pH 为 7 时罗丹明 B 降解率最大, 降解率高达 94%; pH 为 11.5 时罗丹明 B 降解率最小为 61%, pH 为 3 时降解了 79%, 结果表明, 在中性条件下, PS 获得热能激活后产生强氧化性自由基, 可使罗丹明 B 的降解效果达到最优。



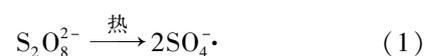
实验条件: 晴天, 太阳辐照 $850 \sim 950 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$;

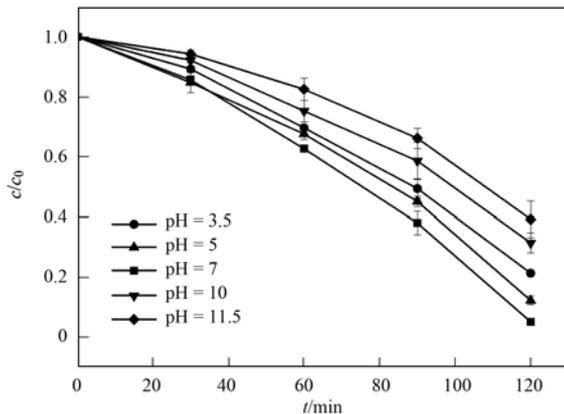
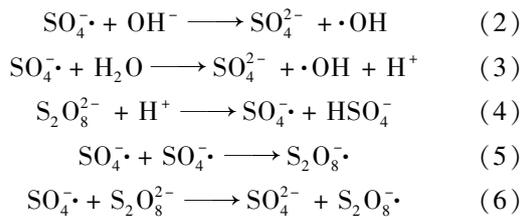
罗丹明 B 浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 为 7

图 4 太阳能热活化体系中 PS 浓度对罗丹明 B 降解效率的影响

Fig. 4 Effect of PS concentration in solar thermal activation PS system on the degradation of rhodamine B

进一步研究溶液为酸性和碱性时罗丹明 B 的降解率, 由图 5 可知, 在酸性条件下, 相同时间内罗丹明 B 的降解率较中性稍有下降, 但仍优于碱性。根据相关研究结果, 溶液中过硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 受热产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [式(1)]^[11], 在碱性条件下, OH^- 和水会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应生成 $\cdot\text{OH}$ [式(2)~(3)], 尽管 $\cdot\text{OH}$ 拥有高氧化还原点位, 但大量 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成可能对 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的活性有抑制作用^[18,19], 从而减弱了活性自由基对罗丹明 B 的降解; 在酸性条件下, PS 不仅可以热分解产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 还可以通过酸催化产生 [式(4)], 当溶液中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 过多时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会结合形成氧化性较低的 $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$ [式(5)], 且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$ 之间的反应也会消耗溶液中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [式(6)] 生成 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ^[20], 因此强酸条件也不利于罗丹明 B 的降解。该结果表明, 在不同的 pH 条件下, 反应体系中自由基的种类和活性不同, 因而造成对罗丹明 B 差异性的降解效果。





实验条件:晴天,太阳辐照 $850 \sim 950 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$;

罗丹明 B 浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; PS 浓度 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 5 太阳能热活化 PS 体系中 pH 值对罗丹明 B 降解效率的影响

Fig. 5 Effect of pH in solar thermal activation PS system on the degradation of rhodamine B

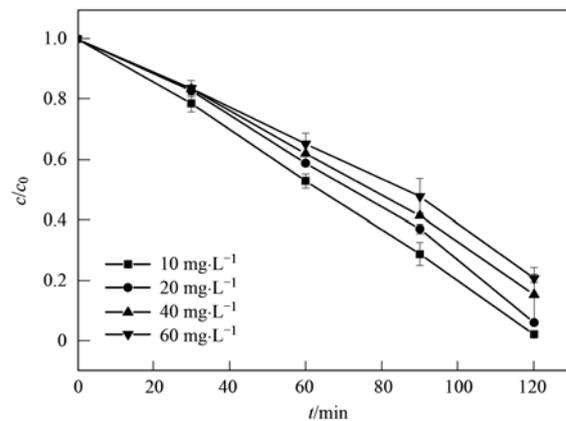
2.2.4 污染物罗丹明 B 浓度的影响

污染物罗丹明 B 初始浓度对罗丹明 B 降解率的影响,如图 6 所示,罗丹明 B 的降解效率随着其浓度的增加而降低.当罗丹明 B 的初始浓度分别为 10 、 20 、 40 和 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应 120 min 内罗丹明 B 的降解效率分别为 97% 、 94% 、 84% 和 79% .这是因为当体系的过硫酸盐初始浓度一定时,在热活化过程中产生的自由基总数量理论上是一定的,随着罗丹明 B 浓度的增加,每个自由基分子平均降解罗丹明 B 的总量就会增加,所以会导致罗丹明 B 的降解率的下降.

2.3 太阳能热活化反应体系中活性物质识别

2.3.1 自由基 EPR 鉴定

通过向体系中添加自由基自旋捕获剂 DMPO 并测定 EPR 光谱,可检测出太阳能热活化 PS 体系中自由基的类别. DMPO 可与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 结合形成不同的自旋加成产物,不同自旋加成产物具有特定的检测峰,DMPO 分别与 $\cdot\text{OH}$ 结合形成峰高为 $1:2:2:1$ 的四重峰,与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 结合形成峰高为 $1:1:1:1:1:1$ 的六重峰^[11,21],由图 7 可知,太阳能热活化 PS 体系有 $\text{DMPO}\text{-SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{DMPO}\text{-}\cdot\text{OH}$ 产生,证明太阳能热活化 PS 体系中主要的自由基是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$. 相比在太阳能热活化 PS 体系中检测到 $\text{DMPO}\text{-SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{DMPO}\text{-}\cdot\text{OH}$ 的强烈信号,在单独 PS 体系中仅有非常微弱的自旋信号,说明太阳能热活化 PS 体系可以有效地激

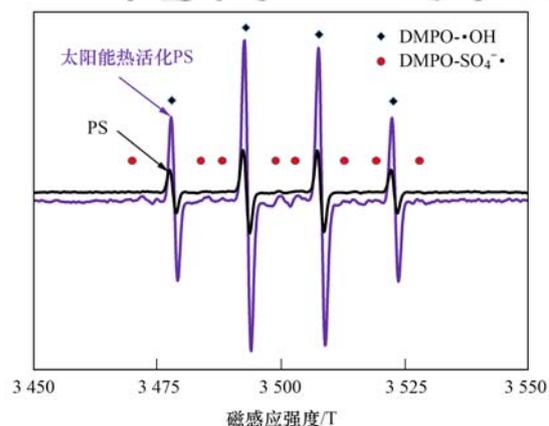


实验条件:晴天,太阳辐照 $850 \sim 950 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$;

PS 浓度 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 为 7

图 6 太阳能热活化 PS 体系中罗丹明 B 浓度对罗丹明 B 降解效率的影响

Fig. 6 Effect of rhodamine B concentration in solar thermal activation PS system on the degradation of rhodamine B



实验条件:晴天,太阳辐照 $850 \sim 950 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$;

罗丹明 B 浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; PS 浓度 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 为 7

图 7 单独 PS 及太阳能热活化体系与 DMPO 的 EPR 图谱

Fig. 7 EPR spectra for PS and solar thermal activation PS system with DMPO

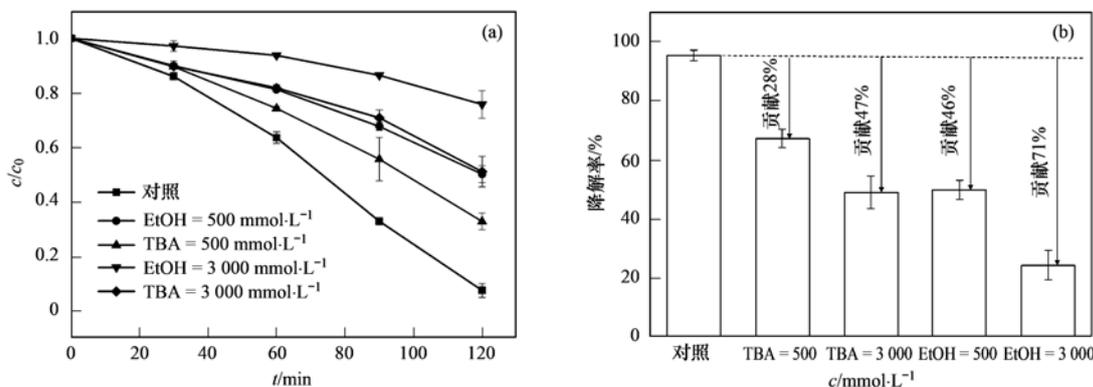
活 PS 产生大量 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 其进一步与水反应生成 $\cdot\text{OH}$ ^[18,22], 进而氧化降解罗丹明 B.

2.3.2 自由基淬灭法鉴定

在太阳能热活化 PS 体系中存在自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 为了鉴定罗丹明 B 降解过程中起主要作用的自由基,本研究利用自由基与无水乙醇 (EtOH) 和叔丁醇 (TBA) 的反应速率差异进行鉴别. 乙醇与 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率均较高,分别为 $1.2 \times 10^9 \sim 2.8 \times 10^9 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $1.6 \times 10^7 \sim 7.7 \times 10^7 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$; 叔丁醇与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率较高为 $3.8 \times 10^9 \sim 7.6 \times 10^9 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$, 而与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率为 $4.0 \times 10^5 \sim 8.1 \times 10^5 \text{ mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[23,24]. 因此,可采用乙醇和叔丁醇进行淬灭实验判断不同自由基在太阳能热活化 PS 体系中的贡献率.

由图 8(a) 可知,乙醇和叔丁醇浓度均为 500 mmol·L⁻¹时,相同反应时间内,罗丹明 B 降解明显受到抑制,其中 SO₄⁻·和 ·OH 总贡献率为 46%,其中 SO₄⁻·占 39%,·OH 占 61%。乙醇和叔丁醇浓度继续升

至 3000 mmol·L⁻¹时,罗丹明 B 的去除率分别为 23% 和 47%,两种自由基总贡献率达到 71%,其中 ·OH 占 66%,SO₄⁻·占 34%,说明体系中的 ·OH 和 SO₄⁻·对罗丹明 B 的降解均起重要作用,但 ·OH 更为主要。



实验条件:晴天,太阳辐照 850 ~ 950 W·m⁻²; 罗丹明 B 浓度 20 mg·L⁻¹; PS 浓度 2 mmol·L⁻¹; pH 为 7

图 8 乙醇和叔丁醇作为自由基抑制剂对罗丹明 B 降解效率的影响

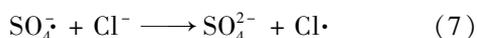
Fig. 8 Effects of ethanol and tert butyl alcohol as radical scavengers on the degradation rate of rhodamine B

2.4 模拟实际废水组分的性能分析

2.4.1 无机阴离子的影响

实际废水中包含多种无机阴离子,它们对过硫酸盐高级氧化降解污染物的过程会产生一定影响^[25],因此,本研究基于罗丹明 B 的降解过程,选用氯离子(Cl⁻)和碳酸氢根(HCO₃⁻),探究无机阴离子在过硫酸盐高级氧化降解污染物中的作用。

(1) 氯离子的影响 在太阳能热活化 PS 降解罗丹明 B 的体系中加入不同浓度的 Cl⁻,罗丹明 B 随时间的降解率如图 9(a) 所示,从中可知,Cl⁻ 的加入对罗丹明 B 降解的影响较小,当 Cl⁻ 浓度在 0.4 ~ 10 mmol·L⁻¹ 的范围内时,对 PS 氧化降解罗丹明 B 起到了微弱的促进作用;而当 Cl⁻ 的浓度再继续升高,则会对罗丹明 B 的降解起抑制作用。根据相关研究,SO₄⁻·氧化还原电位较高(Eh 为 2.5 ~ 3.1 V),可将 Cl⁻ 氧化为 Cl·[式(7)],而 Cl·也具有较弱的氧化能力(Eh 为 2.41 V),可促进罗丹明 B 的降解;而随着 Cl⁻ 浓度的继续增高,Cl·会与 Cl⁻ 反应生成 Cl₂⁻·[式(8)],而 Cl₂⁻·的氧化能力相对较弱,从而导致罗丹明 B 的降解率降低^[26]。本研究结果表明,在实际废水中,低浓度的 Cl⁻ (0.4 ~ 10 mmol·L⁻¹) 对于污染物质的去除有一定的促进作用;而 Cl⁻ 浓度较高时,则不利于废水的净化。



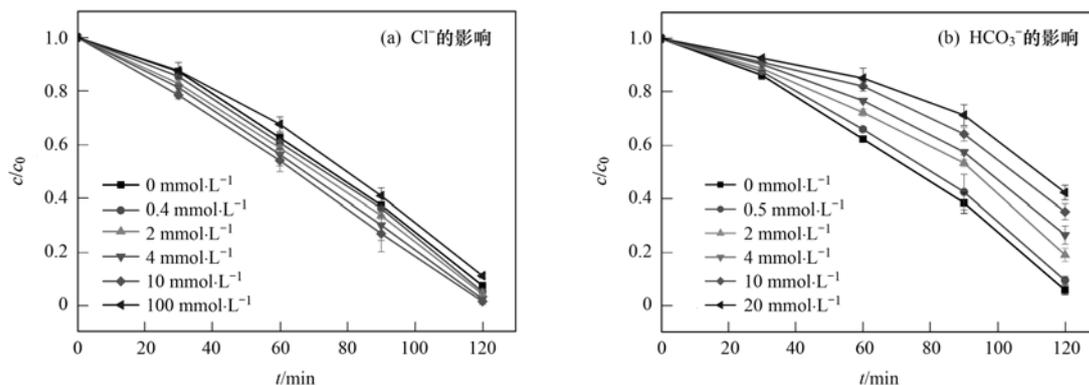
(2) 碳酸氢根的影响 在太阳能热活化 PS 降解罗丹明 B 的体系中加入不同浓度的 HCO₃⁻,罗丹明 B 随时间的降解率如图 9(b) 所示,从中可知,随着 HCO₃⁻ 浓度的增大,对罗丹明 B 降解的抑制作用

逐渐增强。在相同反应时间内,反应体系中没有 HCO₃⁻ 时,罗丹明 B 的降解率为 94%;当 HCO₃⁻ 浓度从 0.5 mmol·L⁻¹ 增大到 20 mmol·L⁻¹ 时,罗丹明 B 的降解率从 90% 降低到 58%,该结果表明,HCO₃⁻ 在太阳能热活化 PS 体系抑制了罗丹明 B 的降解。结合相关研究^[27],部分 HCO₃⁻ 在溶液中转化 CO₃²⁻,HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 在有氧化性物质 SO₄⁻·的溶液中不稳定,进一步发生反应生成氧化性更弱的 HCO₃⁻·和 CO₃⁻·[式(9) ~ (11)],从而减弱了罗丹明 B 的降解;而且溶液中加入 HCO₃⁻ 后,增大了反应体系的碱性,进一步降低了罗丹明 B 的降解效率。因此,在实际应用过硫酸盐高级氧化降解污染物的过程中,需要对体系中 HCO₃⁻ 加以去除,从而获得较好的污染物去除效果。



2.4.2 腐殖质的影响

腐殖质是废水中广泛存在的有机物。在太阳能热活化 PS 降解罗丹明 B 体系中加入不同浓度腐殖质(0、0.5、5 和 10 mg·L⁻¹),罗丹明 B 降解率如图 10 所示,从中可知,未添加腐殖质时,120 min 内罗丹明 B 的降解率为 94%;当腐殖质的浓度从 0.5 mg·L⁻¹ 升至 10 mg·L⁻¹ 时,罗丹明 B 的降解率从 88% 减少到 62%。该结果表明,加入腐殖质对罗丹明 B 的降解有抑制作用,并且随着腐殖质浓度的增大,对罗丹明 B 降解的抑制作用逐渐增强,这是因为 HA 分子中含有羟基和胺基等活性基团^[28],它们

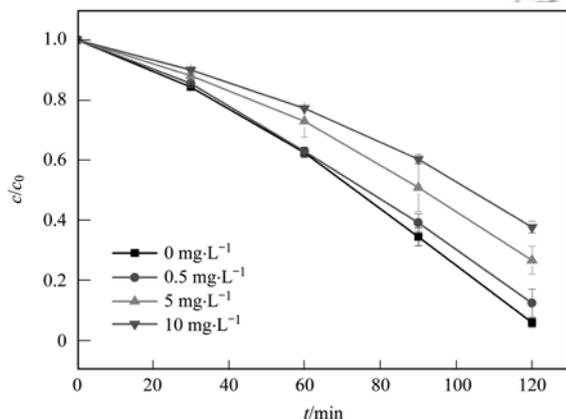


实验条件:晴天,太阳辐照 $850 \sim 950 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; 罗丹明 B 浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; PS 浓度 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 为 7

图 9 太阳能热活化 PS 体系中无机阴离子对罗丹明 B 去除的影响

Fig. 9 Effect of inorganic anions in solar thermal activation PS system on the degradation of rhodamine B

会和罗丹明 B 竞争溶液中的自由基而导致罗丹明 B 的降解受到抑制。因此,腐殖质对于过硫酸盐高级氧化降解污染物是一种竞争性的抑制剂,在应用该项技术中需对腐殖质进行预处理。



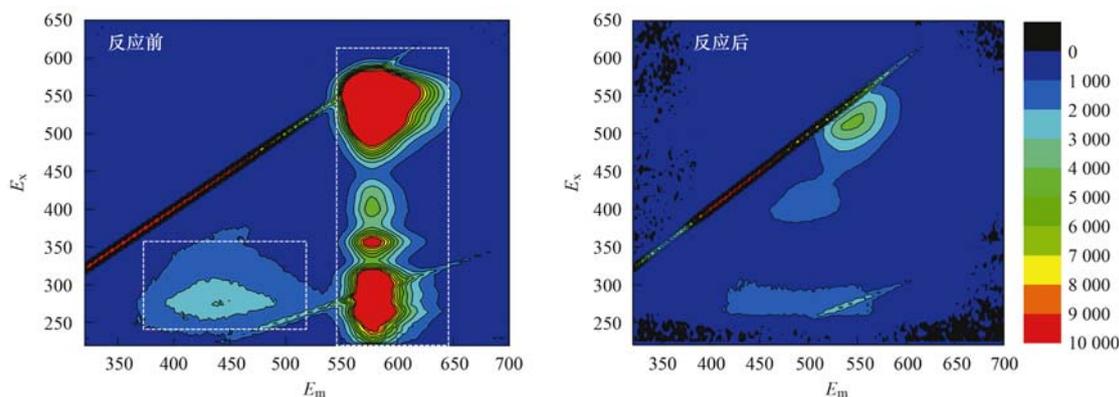
实验条件:晴天,太阳辐照 $850 \sim 950 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$;

罗丹明 B 浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; PS 浓度 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 为 7

图 10 太阳能热活化 PS 体系中腐殖质对罗丹明 B 降解的影响

Fig. 10 Effect of humus in solar thermal activation PS system on the degradation of rhodamine B

在太阳能热活化 PS 降解罗丹明 B 的体系中加入 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的腐殖质,采用三维荧光光谱技术,进



实验条件:晴天,太阳辐照 $850 \sim 950 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$; 罗丹明 B 浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; PS 浓度 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 为 7

图 11 太阳能热活化 PS 体系中腐殖质和罗丹明 B 反应前后的 EEM 谱图

Fig. 11 EEM spectra of humus and rhodamine B before and after reaction in the solar thermally activated PS system

一步对体系中荧光性物质的特性进行了研究,结果如图 11 所示,从中可见,反应前原水中特征峰中心位置分别出现在 $E_x/E_m = 270/438 \text{ nm}$ 和 $E_x/E_m = 510/582 \text{ nm}$ 处。根据相关研究,这两处荧光峰分别位于区域 B 为罗丹明 B 类有机物^[3]和区域 A 为腐殖质类物质^[29]。经降解反应 120 min 后,各荧光峰强度均明显降低。这是因为 PS 在热活化下生成了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 并与体系中的有机物发生反应,有机物的荧光基团结构被破坏,使 EEM 图谱中荧光峰强度降低,同时由于自由基氧化能力较强,体系内未生成新的荧光中间产物。该结果表明,太阳能热活化 PS 体系对水中的荧光性物质比如类腐殖酸和染料罗丹明 B 均具有良好的降解效果。

2.5 太阳能热活化 PS 降解罗丹明 B 的途径分析

为了探明罗丹明 B 在太阳能热活化 PS 体系中的降解路径,使用 LC-MS 对其降解产物进行了分析。在该反应体系中共检测到 8 种罗丹明 B 的降解中间产物,其对应的质荷比、分子式、名称以及结构式如表 1 所示。根据这些中间产物同时结合文献报道的相关分析^[30~32],进一步推测出了罗丹明 B 在太阳能热活化 PS 体系中可能的降解路

径. 如图 12 所示, 罗丹明 B 先后经历 *N*-脱乙基化、生色团的裂解、开环反应和深度矿化这 4 个步骤被逐步降解. 首先, 母体罗丹明 B 上的

乙基化反应形成 *N*-脱乙基产物, 之后 *N*-脱乙基产物被自由基进一步氧化断键分解成苯环类物质, 然后被氧化开环生成小分子类有机物, 最终被进一步矿化成 H_2O 和 CO_2 .

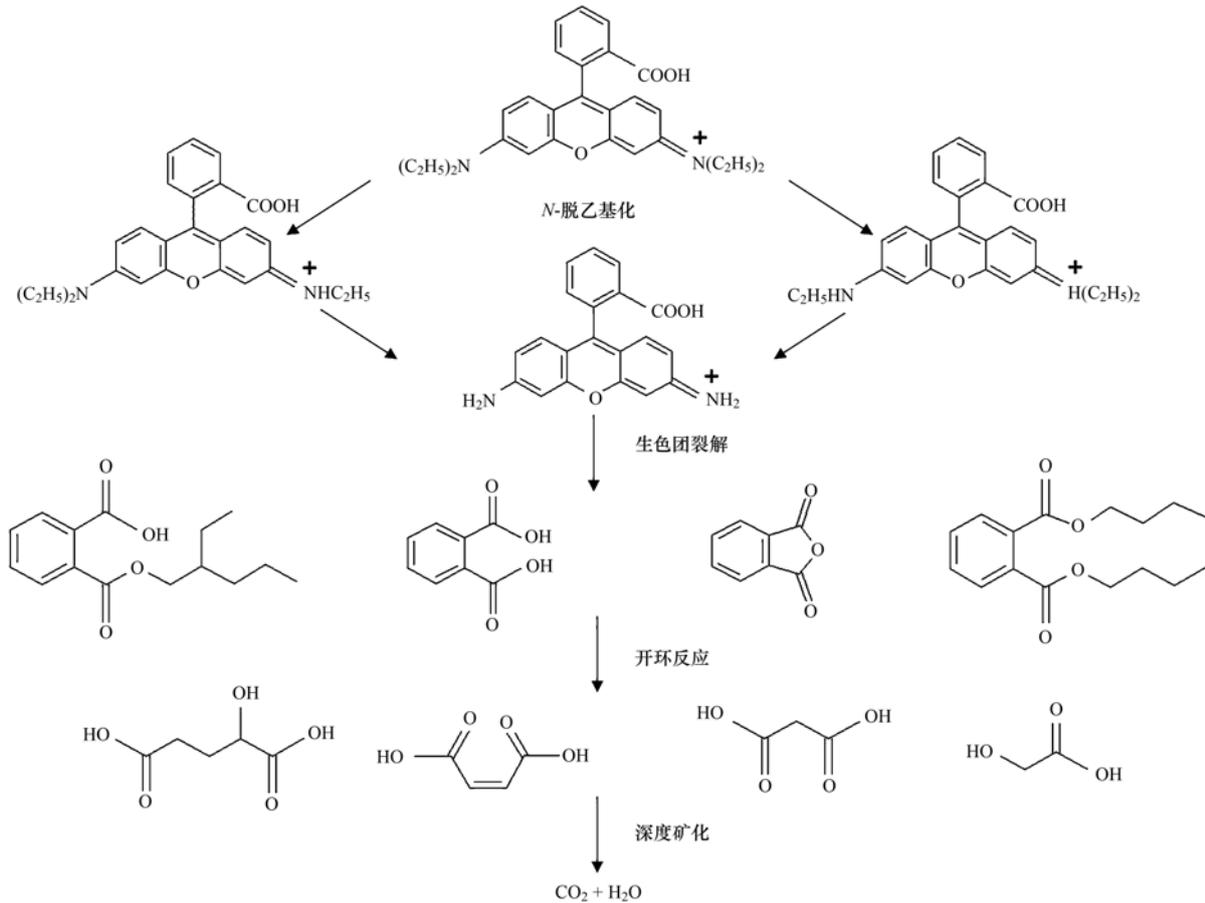


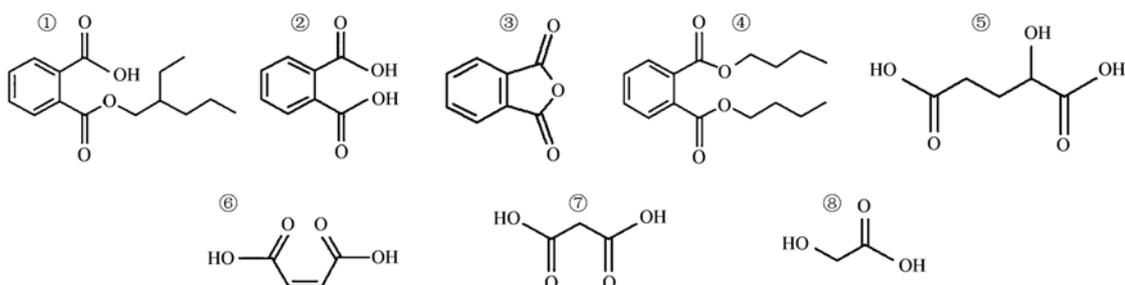
图 12 太阳能热活化 PS 降解罗丹明 B 的降解路径

Fig. 12 Degradation pathway of rhodamine B by solar thermally activated PS

表 1 太阳能热活化 PS 降解罗丹明 B 的中间产物

Table 1 Intermediate products of rhodamine B degradation by solar thermally activated PS

序号	<i>m/z</i>	分子式	名称	化学结构
1	278	$C_{16}H_{22}O_4$	2-乙基己基邻-苯二甲酸单酯	①
2	166	$C_8H_6O_4$	邻-苯二甲酸	②
3	148	$C_8H_4O_3$	邻-苯二甲酸酐	③
4	278	$C_{16}H_{22}O_4$	邻-苯二甲酸二丁酯	④
5	148	$C_5H_8O_5$	2-羟基戊二酸	⑤
6	116	$C_4H_4O_4$	丁烯二酸	⑥
7	104	$C_3H_4O_4$	丙二酸	⑦
8	76	$C_2H_4O_3$	2-羧基乙酸	⑧



3 结论

(1) 本研究构建了一套太阳能集热小试装置, 验证了利用太阳能热活化 PS 降解有机物的可行性, 研究表明太阳能热活化 PS 体系能够实现污染物的高效降解与矿化。

(2) 太阳能热活化 PS 体系的处理效率受天气条件的影响比较明显, 太阳辐照强度越高, 体系的处理效率越高。同时, 适当增大 PS 浓度, 调节体系为中性, 控制污染物初始浓度, 也能够显著提高反应体系的处理效率。

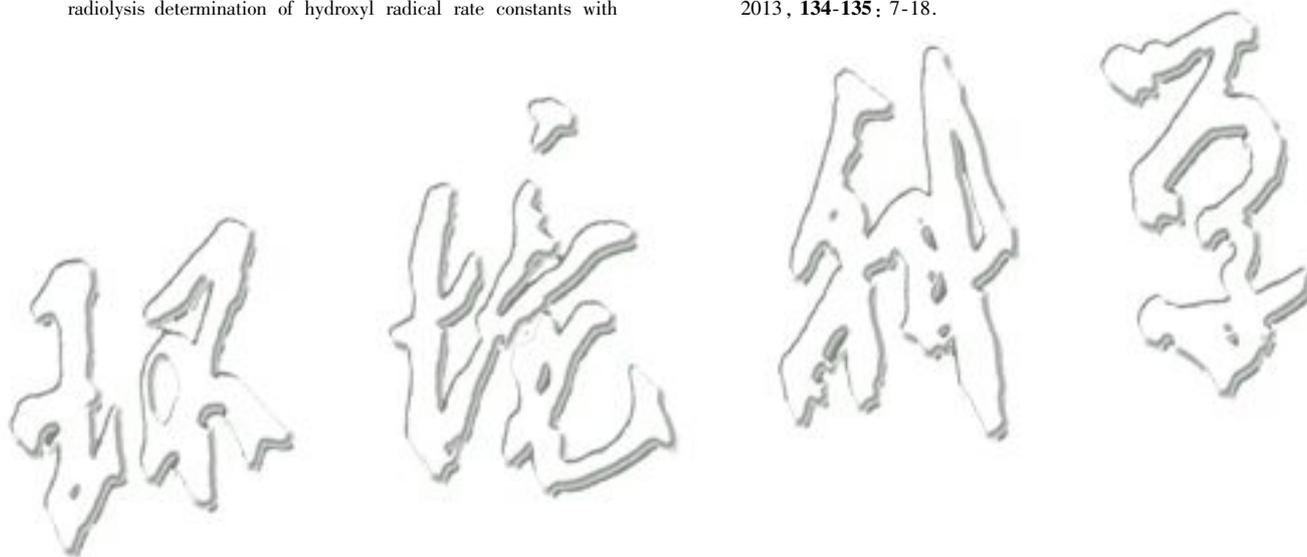
(3) $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是该反应体系中主要的活性氧化性物质, 其中 $\cdot\text{OH}$ 对于有机物降解的贡献率达到 60% 以上。

(4) 太阳能热活化 PS 降解污染物质的过程中, 无机阴离子和类腐殖质类物质会与目标污染物竞争消耗体系中的活性氧化性物质, 进而会对系统的处理效率产生负面影响。

参考文献:

- [1] Tigrini V, Giansanti P, Mangiavillano A, *et al.* Evaluation of toxicity, genotoxicity and environmental risk of simulated textile and tannery wastewaters with a battery of biotests [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, **74** (4): 866-873.
- [2] 刘路. 纺织印染废水处理技术研究现状及进展 [J]. 上海工程技术大学学报, 2017, **31** (2): 174-177, 182.
Liu L. Research state and progress of textile printing and dyeing wastewater treatment technologies [J]. *Journal of Shanghai University of Engineering Science*, 2017, **31** (2): 174-177, 182.
- [3] 黄保军, 李建军, 屈凌波. 罗丹明 B 荧光光谱机理的研究 [J]. 天津师范大学学报 (自然科学版), 2005, **25** (3): 8-10.
Huang B J, Li J J, Qu L B. Study on the mechanism of RhB by fluorescence spectroscopy [J]. *Journal of Tianjin Normal University (Natural Science Edition)*, 2005, **25** (3): 8-10.
- [4] Wang J, Zhang Y. Overview of advanced oxidation technology based on sulfate radical in water treatment [J]. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 2020, **768**, doi: 10.1088/1757-899X/768/2/022017.
- [5] Zhou Y Y, Xiang Y J, He Y Z, *et al.* Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **359**: 396-407.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Deng J, Shao Y S, Gao N Y, *et al.* Thermally activated persulfate (TAP) oxidation of antiepileptic drug carbamazepine in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **228**: 765-771.
- [9] Yang L, Xu L, Bai X, *et al.* Enhanced visible-light activation of persulfate by Ti^{3+} self-doped TiO_2 /graphene nanocomposite for the rapid and efficient degradation of micropollutants in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **365**: 107-117.
- [10] Wu J, Zhang H, Qiu J J. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/ Fe^{2+} /persoxydisulfate process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **215-216**: 138-145.
- [11] Wang Q, Lu X H, Cao Y, *et al.* Degradation of bisphenol S by heat activated persulfate: kinetics study, transformation pathways and influences of co-existing chemicals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **328**: 236-245.
- [12] Jiang C L, Yang Y, Zhang L, *et al.* Degradation of Atrazine, Simazine and Ametryn in an arable soil using thermal-activated persulfate oxidation process: optimization, kinetics, and degradation pathway [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **400**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123201.
- [13] Liu Y K, Wang S Y, Wu Y L, *et al.* Degradation of ibuprofen by thermally activated persulfate in soil systems [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **356**: 799-810.
- [14] Zhou R, Li T T, Su Y, *et al.* Removal of sulfanilic acid from wastewater by thermally activated persulfate process: oxidation performance and kinetic modeling [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2019, **94** (10): 3208-3216.
- [15] Kalogirou S A. Solar thermal collectors and applications [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2004, **30** (3): 231-295.
- [16] 田玉兰, 朱坚, 李超. 太阳日辐照量对太阳能热水系统热性能检测影响研究 [J]. 中国测试, 2015, **41** (5): 107-111.
Tian Y L, Zhu J, Li C. Study on daily solar radiation effect of the thermal performance testing for solar water heating system [J]. *China Measurement & Test*, 2015, **41** (5): 107-111.
- [17] 董妍, 杨艳超, 李星敏, 等. 秋季西安地区紫外太阳辐射特征及模拟 [A]. 见: 第 32 届中国气象学会年会 S10 大气物理学与大气环境 [C]. 天津: 中国气象学会, 2015.
- [18] Boczkaj G, Fernandes A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **320**: 608-633.
- [19] Matzek L W, Carter K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: a review [J]. *Chemosphere*, 2016, **151**: 178-188.
- [20] 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.
- [21] Shao P H, Duan X G, Xu J, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by amorphous boron for degradation of bisphenol S [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **322**: 532-539.
- [22] Xie P C, Ma J, Liu W, *et al.* Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: contributions of hydroxyl and sulfate radicals [J]. *Water Research*, 2015, **69**: 223-233.
- [23] Xu L, Fu B R, Sun Y, *et al.* Degradation of organic pollutants by Fe/N co-doped biochar via peroxymonosulfate activation: synthesis, performance, mechanism and its potential for practical application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **400**, doi: 10.1016/j.cej.2020.125870.
- [24] Wang Y X, Ao Z M, Sun H Q, *et al.* Activation of

- peroxymonosulfate by carbonaceous oxygen groups; experimental and density functional theory calculations[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **198**: 295-302.
- [25] Lutze H V, Bircher S, Rapp I, *et al.* Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(3): 1673-1680.
- [26] Fang C L, Lou X Y, Huang Y, *et al.* Monochlorophenols degradation by UV/persulfate is immune to the presence of chloride: illusion or reality? [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **323**: 124-133.
- [27] 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.
- [28] Westerhoff P, Mezyk S P, Cooper W J, *et al.* Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee River Fulvic acid and other dissolved organic matter isolates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(13): 4640-4646.
- [29] Zhang T, Lu J F, Ma J, *et al.* Fluorescence spectroscopic characterization of DOM fractions isolated from a filtered river water after ozonation and catalytic ozonation[J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(5): 911-921.
- [30] He Z, Yang S G, Ju Y M, *et al.* Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO₂ supported on activated carbon; mechanism implication [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(2): 268-272.
- [31] Jiang L L, Zhang Y, Zhou M H, *et al.* Oxidation of Rhodamine B by persulfate activated with porous carbon aerogel through a non-radical mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **358**: 53-61.
- [32] Hu L X, Yang F, Lu W C, *et al.* Heterogeneous activation of oxone with CoMg/SBA-15 for the degradation of dye Rhodamine B in aqueous solution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **134-135**: 7-18.



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 elatinooides</i> 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)