

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

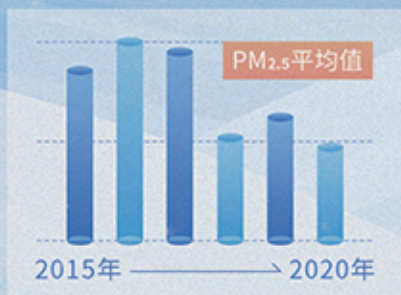
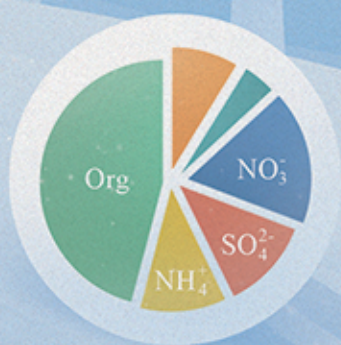
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

北京冬季奥运会历史同期大气PM_{2.5}污染特征分析

刘玥晨, 满睿琪, 裴彦挺, 杨佳炜, 王均睿, 谭瑞, 汤丽姿, 俞颖, 宋锴, 郭松, 陈仕意,
曾立民, 吴志军, 胡敏



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年8月

第43卷 第8期
Vol.43 No.8

目次

北京冬季奥运会历史同期大气 PM _{2.5} 污染特征分析·····	刘玥晨, 满睿琪, 袁彦挺, 杨佳炜, 王均睿, 谭瑞, 汤丽姿, 俞颖, 宋锴, 郭松, 陈仕意, 曾立民, 吴志军, 胡敏 (3895)
天津城区 2019 年 2~3 月气溶胶粒径分布特征观测分析·····	郝团, 蔡子颖, 刘敬乐, 王晓佳, 姚青 (3903)
长江中游地区 PM _{2.5} 重污染过程的典型天气环流分型及区域传输影响·····	王莹, 智协飞, 白永清, 董甫, 张玲 (3913)
滇中典型工矿城市大气干湿沉降重金属等元素特征及健康风险评价·····	范晨子, 刘永兵, 袁继海, 郭威, 孙冬阳, 刘成海 (3923)
典型工业城市夏季 VOCs 污染特征及反应活性·····	秦涛, 李丽明, 王信梧, 杨文, 王晓丽, 徐勃, 耿春梅 (3934)
大连市夏季 VOCs 化学反应活性及来源·····	朱轲欣, 刘立忠, 刘焕武, 罗静期, 高冉冉 (3944)
河南省 18 个城市大气污染物分布特征、区域来源和传输路径·····	刘光瑾, 苏方成, 徐起翔, 张瑞芹, 王克 (3953)
京津冀臭氧污染特征、气象影响及基于神经网络的预报效果评估·····	朱媛媛, 刘冰, 桂海林, 李健军, 汪巍 (3966)
2006~2020 年中国大气本底站 BC 气溶胶的时空分布特征·····	王红磊, 颜雪, 沈利娟, 柳竞先, 赵天良, 管小彬, 赵德龙 (3977)
钢铁生产行业二噁英污染特征变化及其排放因子·····	杨艳艳, 谢丹平, 付建平, 陈晓燕, 尹文华, 韩静磊, 张素坤, 张璐, 肖滔 (3990)
长江流域着生藻类群落结构的格局及其生态评价·····	胡愈忻, 曹亮, 屈仁超, 黄杰, 胡圣, 周正, 王英才, 张静 (3998)
基于蒙特卡洛模拟与 PMF 模型的黄河流域沉积物重金属污染评价及源解析·····	庞阔, 李敏, 刘璐, 杨璐璐, 赵洪军 (4008)
梯级拦河堰对典型山地城市河流重金属元素的滞留效应: 以重庆市梁滩河为例·····	王超, 贾伯阳, 潘成勇, 何文战, 叶秋, 罗杉山, 张夏武 (4018)
基于土壤流失的农业面源 TN 和 TP 排海系数估算·····	王有霄, 黄翀, 刘高焕, 赵忠贺, 李贺, 刘庆生 (4032)
河湟谷地不同时空尺度下土地利用及空间格局对水质的影响·····	李好好, 黄懿梅, 郭威, 侯宏洋, 范梦苑, 齐照平, 贾鹏辉, 郭庆波 (4042)
联合 PMF 模型与稳定同位素的地下水污染溯源·····	张涵, 杜昕宇, 高菲, 曾卓, 程思茜, 许懿 (4054)
江西锦江流域抗生素污染特征与生态风险评价·····	李佳乐, 王萌, 胡发旺, 董一慧, 孙占学, 王瑶, 卫承芳, 燕雯 (4064)
天津市地表水中新型优先污染物筛选与管控对策·····	吴颜岐, 宋帅, 史雅娟, 刘莹, 杨胜杰 (4074)
宁夏第三排水沟中药物和个人护理品 (PPCPs) 的污染特征与生态风险评估·····	李富娟, 高礼, 李凌云, 郑兰香, 马兰, 杨桂钦 (4087)
再生水河道浮游生物多样性季节变化分析: 以北运河为例·····	袁训超, 王敏, 郭道宇, 吴东丽 (4097)
太湖草、藻湖区沉积物 WSOM 组成和分子结构分析·····	杜瑛珣, 戴家如, 张巧颖, 刘静静, 黄秀琳, 安世林, 文帅龙 (4108)
太湖氧化亚氮 (N ₂ O) 排放特征及潜在驱动因素·····	刘朝荣, 朱俊羽, 李宇阳, 俞晓琴, 陈慧敏, 杨艳, 周永强 (4118)
海绵城市生物滞留带重金属污染特征及风险评价·····	雷晓玲, 邱丽娜, 魏泽军, 杨程, 何博 (4127)
玉米芯和稻草秸秆强化潜流人工湿地对低 C/N 污水的处理效果·····	胡曼利, 郝庆菊, 马容真, 陈柯沁, 罗师旭, 江长胜 (4136)
环境 pH 条件下 Fe ²⁺ 活化过二硫酸盐降解有机污染物的效能与影响因素·····	刘颖, 郭依玮, 乔俊莲, 孙远奎 (4146)
新疆沙雅县不同植物类型农田环境中典型农药残留及其风险评价·····	谢宣宣, 艾力江·努尔拉, 买合木提·巴拉提, 仲乃福, 李南鑫 (4154)
宁夏养鸡场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征·····	沈聪, 张俊华, 刘吉利, 韩新宁, 尚天浩, 代金霞 (4166)
宁夏石嘴山市农用地土壤硒的富集因素·····	王莹, 刘海燕, 王泽晶, 张晓东, 王登红 (4179)
地块尺度重金属污染风险耕地安全利用区划方法·····	王锐, 余京, 李瑜, 周蛟, 贾中民, 余飞, 张云逸, 蒋玉莲 (4190)
姜湖贡米产地土壤重金属空间分布、源解析及生态风险评价·····	于林松, 万方, 范海印, 康桂玲, 刘辉, 王东平, 徐佳 (4199)
基于特定源风险评估模型的小麦籽粒铅超标风险预测·····	杨阳, 李艳玲, 牛硕, 陈卫平, 王天齐, 王美娥 (4212)
柳州地源性镉异常区稻米重金属累积效应与健康风险·····	朱亮亮, 王佛鹏, 唐乐斌, 肖乃川, 董心月, 韦美溜, 宋波 (4219)
不同玉米品种 Cd、Pb、Zn 和 As 积累与转运特性·····	任超, 肖建辉, 李竞天, 杜倩倩, 朱利文, 王浩, 朱瑞颖, 赵海洋 (4232)
橡胶草 (TKS) 对铅镉污染农田土壤的修复潜力·····	张恒, 熊明彪, 王乾鑫, 孙博文, 饶逸驰, 程章, 徐小逊, 杨占彪, 鲜骏仁, 朱雪梅, 杨绍平, 杨远祥 (4253)
3 种地被竹对重金属复合污染农田土壤的修复潜力·····	张颖, 赵欣, 张圣虎, 漆丹, 王博, 陈引, 陆建刚 (4262)
连续施肥对双季稻镉硅累积效应的影响·····	彭华, 邓凯, 石宇, 魏维, 柳赛花, 纪雄辉 (4271)
改性壳聚糖负载氧化硅调控水稻对砷吸收与转运的影响·····	杨嘉仪, 孙梦强, 肖羽堂, 韦行, 张建强, 陈志良 (4282)
不同螯合剂和有机酸对苍耳修复镉复合污染土壤的影响·····	张雅睿, 黄益宗, 保琼莉, 魏祥东, 铁柏清, 张盛楠, 韩甘, 黄永春 (4292)
水分管理对稻田土壤铁氧化物形态转化的影响及其与酶活性变化的耦合关系·····	李明远, 张小婷, 刘汉斌, 魏世强 (4301)
外源 Fe 调控根系微生物群落结构和功能对水稻 Cd 积累的影响·····	郑沈, 黄道友, 李波, 马天池, 许超, 朱奇宏, 朱捍华, 张泉 (4313)
不同降水下覆盖与缓释肥减量对油菜土壤微生物群落结构的影响·····	冯军, 石超, Hafiz Athar Hussain, 刘永波, 刘天朋, 李永洪, 刘俊峰, 王龙昌 (4322)
基于高通量测序和代谢组学解析重金属污染对农田微生物群落组成和功能的影响·····	庞发虎, 李晓琦, 段莉阳, 陈彦, 姬明飞, 张浩, 韩辉, 陈兆进 (4333)
汞矿区周边农田土壤微生物群落结构特征及其环境驱动因子·····	陈芬, 余高, 孙约兵, 张红丽, 田霞, 夏蓓 (4342)
岩溶湿地与稻田土壤团聚体细菌群落结构的比较·····	冷蒙, 靳振江, 肖筱怡, 熊丽媛, 李雪松 (4353)
戴云山土壤微生物碳源利用效率的海拔变异规律及影响因素·····	吕坤, 王晶晶, 吴国朋, 林思诺, 苏延桂, 黄刚 (4364)
长期秸秆还田对水稻根系碳矿化与激发效应的影响·····	刘峰, 王云秋, 张昀, 祝贞科, 吴金水, 葛体达, 李宇虹 (4372)
秸秆还田配施生物炭对关中平原夏玉米产量和土壤 N ₂ O 排放的影响·····	白金泽, 刘镇远, 宋佳杰, 李娜, 于琦, 郝嘉琪, 许宏伟, 程博豪, 王兴, 冯永忠 (4379)
聚苯乙烯纳米塑料对大蒜生长生理的影响·····	邱陈陈, 李国新, 李青松, 颜昌宙 (4387)
微塑料对土壤水分入渗和蒸发的影响·····	王志超, 张博文, 倪嘉轩, 杨文焕, 李卫平 (4394)
氢燃料电池汽车动力系统生命周期评价及关键参数对比·····	陈轶嵩, 兰利波, 郝卓, 付佩 (4402)
《环境科学》征订启事 (4211) 《环境科学》征稿简则 (4312) 信息 (3922, 4031, 4107)	

环境 pH 条件下 Fe^{2+} 活化过二硫酸盐降解有机污染物的效能与影响因素

刘颖¹, 郭依玮¹, 乔俊莲^{1*}, 孙远奎²

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 华东师范大学生态与环境科学学院, 上海 200241)

摘要: 利用 Fe^{2+} 活化过二硫酸盐(PDS)产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等高活性氧化物种是去除有机污染物的重要方法. 然而该方法通常只有在酸性条件下才能获得良好的污染物去除效果, 限制了 Fe^{2+} /PDS 体系的实际应用. 为此, 分别从不同 pH 条件下 Fe^{2+} 活化 PDS 降解水中有机污染物的效能、活性氧化物的种类和氧气的影响等角度, 系统分析了中碱性条件下 Fe^{2+} /PDS 体系难以氧化有机污染物的影响因素. 结果发现, 不同 pH 条件下 Fe^{2+} /PDS 体系中均有 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 Fe(IV) 的生成; 中碱性条件下溶解氧可与 PDS 竞争 Fe^{2+} , 但此时仍有可观的 PDS (37.6% ~ 100%) 得到了活化且排除氧气并不能提高污染物的去除效果. 通过改变 Fe^{2+} 的投量发现, 过量的 Fe^{2+} 会显著降低 Fe^{2+} /PDS 体系对卡马西平的去除率, 这表明过量的 Fe^{2+} 对活性氧化物种是无谓消耗, 是导致中碱性条件下 Fe^{2+} /PDS 体系除污效能降低的重要原因. 鉴于此, 进一步探讨了零价铁或硫化零价铁替代 Fe^{2+} 活化 PDS 去除污染物的可行性, 并利用同步辐射技术分析了零价铁的腐蚀情况. 结果为中碱性条件下 PDS 的有效活化和实际应用提供了理论支撑.

关键词: 新型有机污染物; 环境 pH; 过二硫酸盐; 亚铁; 零价铁; 硫化

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)08-4146-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202110029

Investigation of the Performance of Organic Contaminant Degradation by Fe^{2+} /PDS Under Environmentally Relevant pH Conditions

LIU Ying¹, GUO Yi-wei¹, QIAO Jun-lian^{1*}, SUN Yuan-kui²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Ecological and Environmental Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

Abstract: Peroxydisulfate (PDS) activation by Fe^{2+} has proven to be a promising method to abate emerging organic contaminants by generating reactive oxidation species. Nevertheless, this process may only achieve good decontamination performance under acidic conditions, which has markedly limited its application in real practice. To address this issue, we comprehensively investigated the performance of the Fe^{2+} /PDS process toward some probe contaminants at different pH levels and explored the potential change in reactive oxidative species and the influence of oxygen. Both $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and Fe(IV) were identified to be involved in the Fe^{2+} /PDS process, and the types of these oxidative species did not change with varying pH values. Although dissolved oxygen could compete with PDS for Fe^{2+} , especially at high pH values, this competition process was not the major reason for the declined performance of the Fe^{2+} /PDS process, since 37.6%-100% of PDS could also be activated with the presence of oxygen. Instead, the overdosing of Fe^{2+} could greatly inhibit carbamazepine removal, indicating that the nonproductive consumption of reactive oxidants by Fe^{2+} should account for the declined performance of Fe^{2+} /PDS under environmentally relevant pH conditions. Accordingly, the feasibility of applying zero-valent iron and sulfidated zero-valent iron was further evaluated, and the formation of corrosion products was characterized using X-ray absorption fine structure spectroscopy. All these findings will improve our understanding about the Fe^{2+} /PDS process and thus facilitate its application.

Key words: emerging organic contaminants; environmentally relevant pH conditions; peroxydisulfate; ferrous iron; zero-valent iron; sulfidation treatment

自 20 世纪以来, 水中微量有机污染物尤其是内分泌干扰物、药物和个人护理品等新型有机污染物越来越受到人们的关注^[1]. 这类污染物在水中的浓度通常不高, 但由于其在环境中具有持久性的特征而容易通过食物链在人体或其他生物中富集, 进而对人体健康或生态环境造成损害. 更为重要的是, 新型有机污染物浓度低、种类多和性质多样的特点使得其难以被传统的水处理技术去除^[2]. 因此为提高水环境质量, 当前亟待开发可有效控制新型有机污染物的方法.

基于高活性自由基(如 $\text{HO}^{\cdot}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等)的高级氧化技术, 因具有比传统氧化剂更强的氧化能力而越来越受到人们的重视^[3~6]. 以 $\text{HO}^{\cdot}$ 为例, 其氧化还

原电位可达 1.8 ~ 2.7 V^[7], 能够氧化绝大多数有机物且二级反应速率常数高达 $10^9 \sim 10^{10} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 因此基于 $\text{HO}^{\cdot}$ 的高级氧化技术是该领域的研究热点. 然而随着研究的深入, 人们也逐渐意识到 $\text{HO}^{\cdot}$ 在水中的存在寿命短(纳秒级别), 且其氧化污染物的选择性较低, 因此 $\text{HO}^{\cdot}$ 容易被水中共存的碳酸根等阴离子或腐殖酸等有机物所消耗, 进而导致 $\text{HO}^{\cdot}$ 氧化目标污染物的效率不高. 与 $\text{HO}^{\cdot}$ 相

收稿日期: 2021-10-07; 修订日期: 2021-12-16

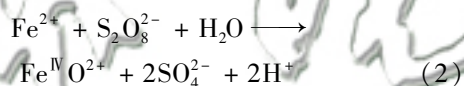
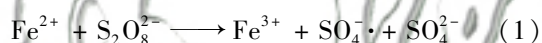
基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1805202); 国家自然科学基金项目(22076143)

作者简介: 刘颖(1997~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为基于过硫酸盐活化的新型有机污染物去除技术, E-mail: 2032856@tongji.edu.cn

* 通信作者, E-mail: qiaojiao@tongji.edu.cn

比, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化还原电位更高(约 2.5 ~ 3.1 V)、寿命更长(半衰期为 30 ~ 40 μs)且选择性更好(不易受水中背景物质的干扰)^[3, 8]. 因此, 近年来越来越多的学者开始关注 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生方法和其氧化降解污染物的效能与机制^[9, 10].

当前, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 主要是通过活化过二硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, PDS)或过一硫酸盐(HSO_5^- , PMS)使其结构中的过氧键断裂而产生, 而常见的活化方法包括能量转移法(如紫外辐照、加热等)和电子转移法(如外加过渡金属离子、碱等)^[3, 11~17]. 其中 Fe^{2+} 因为价格低廉、环境友好且安全无毒, 是最为常用的过硫酸盐活化方法之一^[18~20]. 如式(1)所示, Fe^{2+} 供出的电子可引起 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 中的过氧键断裂, 从而产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 SO_4^{2-} . 除 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 外, 有研究表明, Fe^{2+} 活化 PDS 的过程中还会产生具有较高反应活性的 Fe(IV) [见式(2)], 这一发现进一步加深了人们对 Fe^{2+} /PDS 体系的理解^[21, 22]. 在污染物去除效果方面, Fe^{2+} /PDS 体系已被证明在酸性条件下可有效降解氯四环素^[23]、磺胺嘧啶^[24]和甲氧苄氨嘧啶^[25]等多种有机污染物. 然而随着 pH 值的升高 Fe^{2+} /PDS 技术降解污染物的效果会明显下降, 这一特点大大限制了其在实际水环境中的应用.



为了克服上述缺点以拓宽 Fe^{2+} /PDS 技术的适用 pH 范围, 探明高 pH 条件下影响 Fe^{2+} 活化 PDS 降解污染物效果的主要因素至关重要. 理论上来说, 潜在的影响因素包括: ① 因 Fe^{2+} 与 O_2 的反应会随 pH 值升高而加速, 这可能会导致实际用于活化 PDS 的 Fe^{2+} 显著减少, 进而导致体系中活性氧化物种的生成量降低; ② 高 pH 条件下, 大量活性氧化物种被 Fe^{2+} 或 PDS 竞争消耗而不能用于污染物降解; ③ 不同 pH 条件下活性氧化物种类或氧化活性会发生变化. 因此为了明晰上述因素的贡献, 本文将选择卡马西平(CBZ)、苯甲酸(BA)和甲基苯基亚砷(PMSO)等作为指针化合物, 通过改变溶液 pH 值、氧气浓度和 Fe^{2+} 投量等操作条件, 系统探究不同 pH 条件下 Fe^{2+} /PDS 体系降解污染物的效能、反应过程中 PDS 的消耗和活性氧化物种类. 此外, 鉴于零价铁(Fe^0)在水中可腐蚀产生 Fe^{2+} 的特性, 本文还将探讨中碱性 pH 条件下利用 Fe^0 替代 Fe^{2+} 活化 PDS 降解有机污染物的效能, 以及硫化预处理进一步提升 Fe^0 活化 PDS 效能的可行性, 以期为推动 Fe^{2+} /PDS 体系的实际应用提供理论支撑.

1 材料与方法

1.1 试剂

本实验过程中用到的主要试剂过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、卡马西平($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$)、硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、碘化钾(KI)、苯甲酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)、叔丁醇($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$)和硫粉(S)等均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司. 此外, 甲醇(CH_3OH)、乙腈($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$)和甲酸(HCOOH)均为色谱纯, 购自百灵威化学试剂有限公司; 甲基苯基亚砷为色谱纯, 购自西格玛奥德里奇公司. 实验用水均为 Milli-Q 超纯水. 零价铁铁粉购自阿法埃莎(Alfa Aesar)中国化学有限公司, 该铁粉中粒径(D_{50})为 46.2 μm , 比表面积为 0.47 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 为了改善零价铁的反应活性, 本研究采用机械球磨法制备了硫化零价铁(S-ZVI). 其制备方法为: 将 5 g 原始铁粉与 0.143 g 单质硫粉 [$n(\text{S})/n(\text{Fe})$ 约为 0.05] 混合后放入行星式球磨机, 接着在转速 500 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下球磨 4 h 后制得 S-ZVI^[26~28]. 作为对照, 未加硫粉的球磨零价铁(ZVI)也以相同方法进行处理.

1.2 实验方法

本研究采用 500 mL 的广口瓶作为反应器, 并利用机械搅拌器对溶液进行搅拌混合. 实验主要流程为: 将目标污染物与 PDS 加入溶液中后, 通过滴加稀硫酸和氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值至指定值, 然后加入一定量的 Fe^{2+} 或零价铁来启动反应. 在既定的反应时间, 取样并用过量的硫代硫酸钠和甲醇来进行淬灭; 然后采用 0.22 μm 的醋酸纤维滤膜对样品进行过滤后分析. 反应过程中为了保持溶液 pH 值恒定, 在 pH 值 7.0 和 8.0 的溶液中分别加入 5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硼酸/硼酸钠缓冲, 而在 pH 值为 3.0 时, 通过手动滴加稀氢氧化钠溶液来保持 pH 稳定. 在无氧实验中, 利用氮吹仪持续吹脱以保证整个反应过程中溶解氧浓度小于 0.1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在零价铁活化 PDS 的实验结束后, 收集固体样品并冷冻干燥后保存待测.

1.3 分析方法

卡马西平、苯甲酸和 PMSO 等有机物采用 Waters 超高效液相色谱仪进行检测, 其所使用的流动相分别为 50% 水(含 0.1% 甲酸)/50% 甲醇、50% 水(含 0.1% 甲酸)/50% 乙腈和 72% 水(含 0.1% 甲酸)/28% 乙腈. PDS 的浓度采用 Liang 等^[29]开发的快速碘量分光光度法进行测定: 将待测溶液加入到含有 0.1 g 碳酸氢钠和 2.2 g 碘化钾溶液的

比色管中后稀释至 25 mL 摇匀、显色 15 min, 用 1 cm 石英比色皿在波长 352 nm 下进行测定。

反应过程中的自由基利用 5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉(DMPO)捕获后通过电子顺磁共振波谱仪进行检测. 为了表征 Fe^0/PDS 体系中 Fe^0 的腐蚀程度和产物组分, 本文利用同步辐射技术进行了分析. 其中 Fe 的 K 边吸收谱是在上海光源 BL14W1 光束线站采集(透射模式), 测量时储存环电子能量为 3.5 GeV, 流强为 150 ~ 210 mA, 单色器为双平晶 Si(111) 单色器, 室温, 非聚焦模式. Fe^0 的腐蚀情况是采用 Athena 软件对 Fe 近边结构吸收谱(XANES)做线性拟合(LCF)后得出, 用到的参考物质包括 Fe^0 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 等

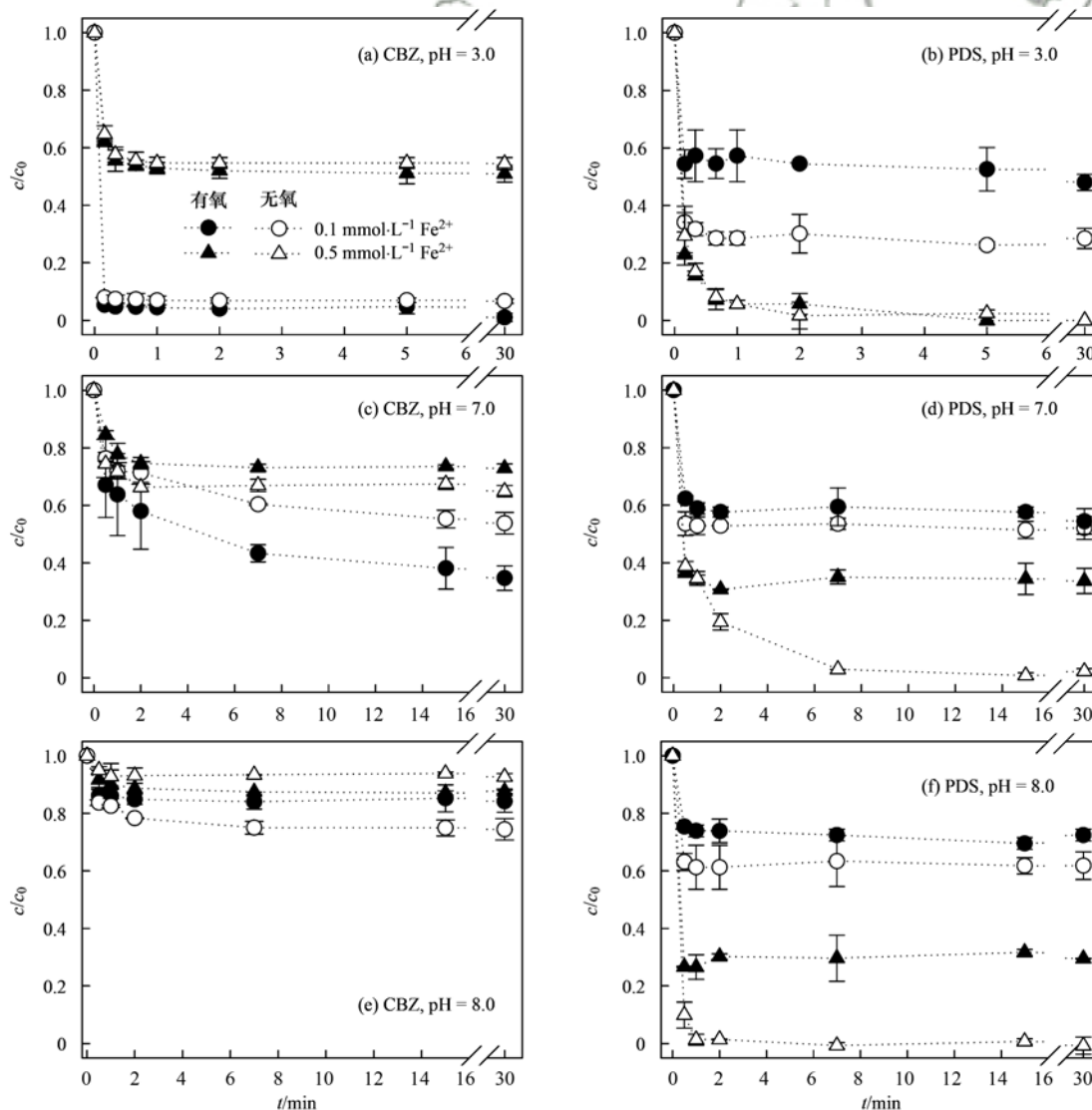
2 结果与讨论

由图 1 可知, 溶液 pH 值对 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 体系去除

污染物的效能有着显著的影响. 具体来说, 在 Fe^{2+} 投加量为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 值为 3.0 的条件下, $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 体系在 30 s 内即可将 CBZ 完全去除. 然而当 Fe^{2+} 投加量不变但 pH 值升高至 7.0 或 8.0 时, $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 体系去除 CBZ 的能力大大降低: 即使反应 30 min 后 CBZ 的去除率也仅达到 7.4% ~ 65.3%.

2.1 溶解氧对 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 体系去除有机污染物的影响

作为一种氧化剂, O_2 可能会与 PDS 竞争 Fe^{2+} 供出的电子, 从而导致 PDS 的活化效率降低. 为了明晰溶解氧在不同 pH 条件下所产生的影响, 本文研究了在无氧条件下 Fe^{2+} 活化 PDS 降解 CBZ 的效果, 并与有氧条件下 CBZ 的降解情况进行了对比. 如图 1(a) 所示, 在 pH 为 3.0 时, 有无溶解氧的存在对 CBZ 的降解并无明显影响. 这可能是由于酸性条



反应条件: $[\text{PDS}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{CBZ}] = 1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

图 1 不同 pH 条件下 $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ 体系去除 CBZ 的动力学和反应过程中的 PDS 消耗

Fig. 1 Time profiles of CBZ removal and the corresponding PDS consumption in $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$ system under different conditions

件下, O_2 与 Fe^{2+} 的反应速率较低 [小于 $0.15 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$], 故竞争作用不显著. 有研究显示, 当溶液 pH 值升高至 5.0 ~ 9.0 范围内时, O_2 与 Fe^{2+} 的二级反应速率常数会呈指数增长 [$10 \sim 100 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$]^[30~33], 即在中碱性条件下, Fe^{2+} 很容易被 O_2 氧化. 然而, 如图 1(c) 和 1(e) 所示, 在 pH 值为 7.0 ~ 8.0 时, 尽管溶解氧的消除对 Fe^{2+} 活化 PDS 降解 CBZ 的效果产生了一定的影响, 但总体来说, 排除氧气并未有效提高 Fe^{2+} /PDS 体系去除污染物的效果, 其与酸性条件下的污染物去除效能相差仍较大. 在 pH 为 7.0、 Fe^{2+} 投量为 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 排除氧气后 CBZ 的去除率甚至发生了降低, 从 65.3% 下降至 46.2% [图 1(c)]. 这说明氧气的竞争作用不仅不是造成高 pH 条件下 Fe^{2+} /PDS 体系去除污染物效能变差的主要原因, 相反, 其还能在一定程度上促进 Fe^{2+} /PDS 体系中活性氧化物种的生成. 这与已有报道的 O_2 与 Fe^{2+} 反应会生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, 而 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 PDS 反应又会生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的结果一致^[4,5].

从 O_2 对 PDS 消耗的角度来说, O_2 的存在确实会导致 PDS 的消耗量出现一定程度的增加 [见图 1(b)、1(d) 和 1(f)]. 这说明有氧条件下, 部分 Fe^{2+} 确实会与 O_2 发生反应 (尤其是在中碱性条件下), 然而尽管如此, 被活化的 PDS 的量仍比较可观. 这也就意味着在中碱性条件下即使有 O_2 的竞争, 更多的 Fe^{2+} 还是会与 PDS 反应进而产生活性氧化物种. 因此, 高 pH 值时 Fe^{2+} /PDS 体系去除污染物效能的降低更可能与活性物种的种类或消耗过程有关.

2.2 中碱性条件下 Fe^{2+} /PDS 体系中的活性氧化物种

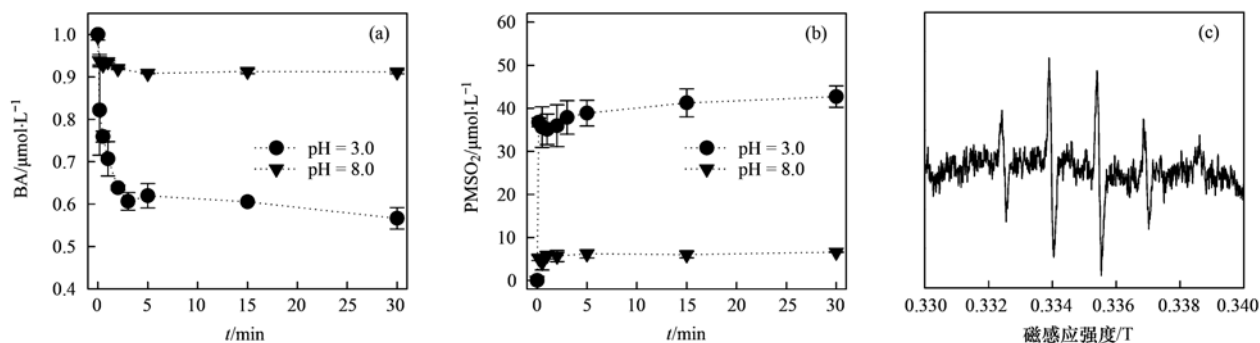
为了探明当溶液 pH 从酸性提高到中碱性时, Fe^{2+} 活化 PDS 产生的活性氧化物种是否发生变化, 本研究分别采用指针化合物和 ESR 表征进行验证. 具体来说, 鉴于亚砷类物质 PMSO 可被 $\text{Fe}(\text{IV})$ 通过双电子转移特异性氧化成砷类物质 PMSO_2 的特

点^[34~36], 本文通过 PMSO_2 的生成来判断 Fe^{2+} /PDS 体系中是否有 $\text{Fe}(\text{IV})$ 生成. 鉴于苯甲酸可以与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ 等自由基快速反应 [二级反应速率常数分别为 $1.2 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $1.1 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$], 但难以与 $\text{Fe}(\text{IV})$ 反应 [$80 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 的特性^[32,37], 因此本文选择苯甲酸的降解作为自由基产生的标志.

如图 2(a) 所示, 在 pH 值为 3.0 和 8.0 时, Fe^{2+} /PDS 体系均能够氧化 BA, 这说明无论是在酸性或碱性条件下, Fe^{2+} 均可活化 PDS 产生自由基. 如图 2(c) 所示, pH 为 8.0 时, 通过向体系中加入捕获剂 DMPO 后测得了 $\text{DMPO}^{\cdot-}\text{HO}$ 加和物的信号 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在碱性条件下易转化为 $\text{HO}^{\cdot}$), 这进一步证明了高 pH 时 Fe^{2+} /PDS 体系可产生自由基. 除自由基外, 最近有研究证明中间价态的 $\text{Fe}(\text{IV})$ 也是酸性条件下 Fe^{2+} /PDS 体系中的重要活性氧化物种. 如图 2(b) 所示, 本研究在 pH 值为 3.0 和 8.0 条件下的确也检测到了 PMSO_2 生成, 即 Fe^{2+} /PDS 体系中有 $\text{Fe}(\text{IV})$ 的产生. 综上, 随着 pH 值的升高, Fe^{2+} /PDS 体系中活性氧化物的种类并没有发生变化; 但不同 pH 条件下 BA 去除量和 PMSO_2 生成量的结果说明可用于有机物降解的活性氧化物的量可能发生了显著下降.

2.3 Fe^{2+} 投量对 Fe^{2+} /PDS 体系去除有机污染物的影响

作为一种还原剂, Fe^{2+} 显然不仅可以供出电子活化 PDS, 而且还可以与体系中的活性氧化物 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{Fe}(\text{IV})$ 反应 [见式 (3) 和式 (4)]. 因此, 过量的 Fe^{2+} 虽然能保证更多的 PDS 被活化, 但其也很可能导致 PDS 活化产生的活性氧化物被 Fe^{2+} 无谓消耗. 如图 1(a) 和 1(b) 所示, 在 pH 为 3.0 时, 当 Fe^{2+} 投量从 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高至 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 尽管 PDS 的消耗量变大, 但 CBZ 的去除率却从近 100% 降低至仅 50% 左右, 说明酸性条件下过量的 Fe^{2+} 会

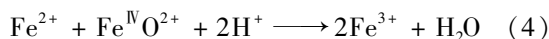
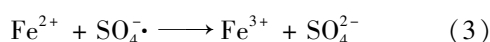


(a) pH 值对 Fe^{2+} /PDS 体系氧化 BA 的影响, (b) pH 值对氧化 PMSO 生成 PMSO_2 的影响, (c) pH 8.0 时的 ESR 谱图

图 2 Fe^{2+} /PDS 体系在不同 pH 条件下的活性氧化物种

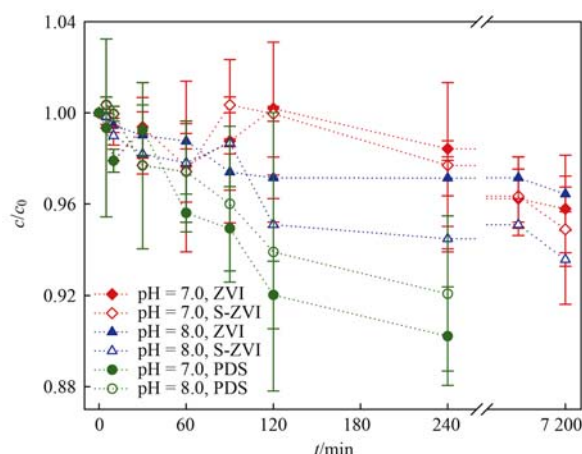
Fig. 2 Identification of the reactive oxidation species generated in Fe^{2+} /PDS system under different pH conditions

与 CBZ 竞争活性氧化物种. 当 pH 值升高至中碱性条件后, 即使 Fe^{2+} 投量保持不变, 但由于 Fe^{2+} 的还原能力显著提高, 其竞争活性氧化物种的能力可能会变得更强, 进而使得污染物的去除效率降低[如图 1(c) 和 1(e)]. 因此 Fe^{2+} 的竞争作用可能是导致环境 pH 条件下 Fe^{2+} /PDS 体系去除污染物效能下降的重要原因. 需要指出的是, 无论是在酸性还是碱性条件下, Fe^{2+} /PDS 体系在反应过程中均会产生铁泥[主要为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$]. 因此尽管高 pH 条件更有利于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的生成, 但其不会成为导致中碱性条件下 Fe^{2+} 活化 PDS 效果变差的根本原因.



2.4 Fe^0 与 Fe^{2+} 活化 PDS 去除有机污染物的对比

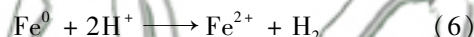
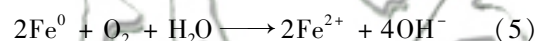
Fe^0 与水接触后会通过吸氧反应[式(5)]或析氢反应[式(6)]持续生成 Fe^{2+} , 因此与直接投加 Fe^{2+} 相比, 投加 Fe^0 也许可以缓解一次性投加 Fe^{2+} 所带来的竞争作用^[38, 39]. 为了验证这一推测, 本文进一步探究了零价铁在中碱性条件下去除污染物的效果. 由图 3 可以看出, 单纯投加 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的零价铁在 pH 为 7.0 ~ 8.0 条件下无法有效去除 CBZ, 尽管此时零价铁可发生明显腐蚀. 从另外一个角度, 图 3 的结果也表明零价铁腐蚀产生的铁(氢)氧化物在上述实验条件下对 CBZ 的吸附作用也较小, 即 CBZ 的吸附去除在本研究中可以忽略.



反应条件: $[\text{ZVI}] = [\text{S-ZVI}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{PDS}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{CBZ}] = 1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

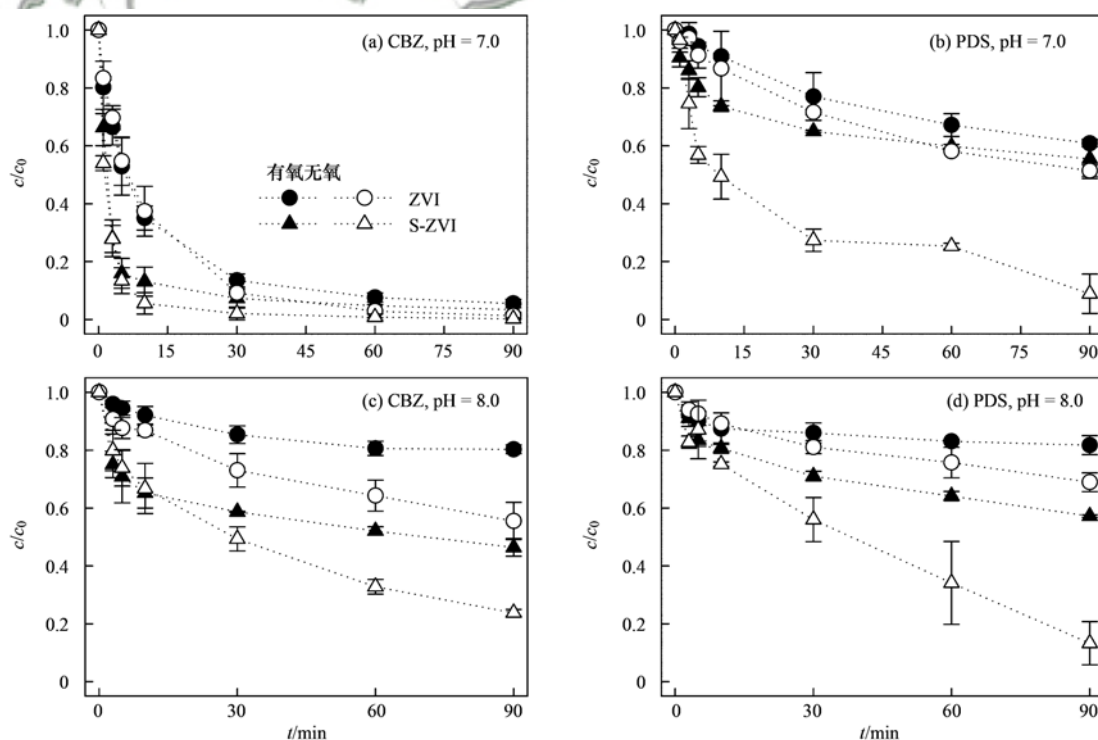
图 3 单独投加 ZVI、S-ZVI 或 PDS 去除 CBZ 的效能

Fig. 3 Time profiles of CBZ removal by ZVI, S-ZVI, and PDS alone, respectively



2.4.1 中碱性条件下 Fe^0 活化 PDS 去除有机污染物的效能

如图 4(a) 所示, 在 pH 值为 7.0 时, 无论溶解氧是否存在, 投加 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的球磨零价铁 (ZVI) 均可有效活化 PDS, 其对 CBZ 的去除率在 30 min 时可达 87% 以上, 远高于相同投量的 Fe^{2+} 活化 PDS 对 CBZ 的去除率[27.1% ~ 35.1%, 图 1(c)]. 类似的,



反应条件: $[\text{ZVI}] = [\text{S-ZVI}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{PDS}] = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{CBZ}] = 1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$

图 4 中碱性条件下零价铁活化 PDS 去除 CBZ 的效能

Fig. 4 Time profiles of CBZ removal and the corresponding PDS consumption in the iron activated PDS system under different conditions

当 pH 值继续升高至 8.0 后, ZVI 活化 PDS 降解 CBZ 的效率虽有所下降, 但总体仍明显优于同等投量下 Fe^{2+} 活化 PDS 对 CBZ 的去除效果. 此外, 与 Fe^{2+} /PDS 体系相比, Fe^0 /PDS 体系的 PDS 消耗量要更小 [图 3(b) 和 3(d)], 这说明在中碱性条件下 Fe^0 /PDS 体系不仅去除污染物的效果更好, 而且 PDS 的利用率更高.

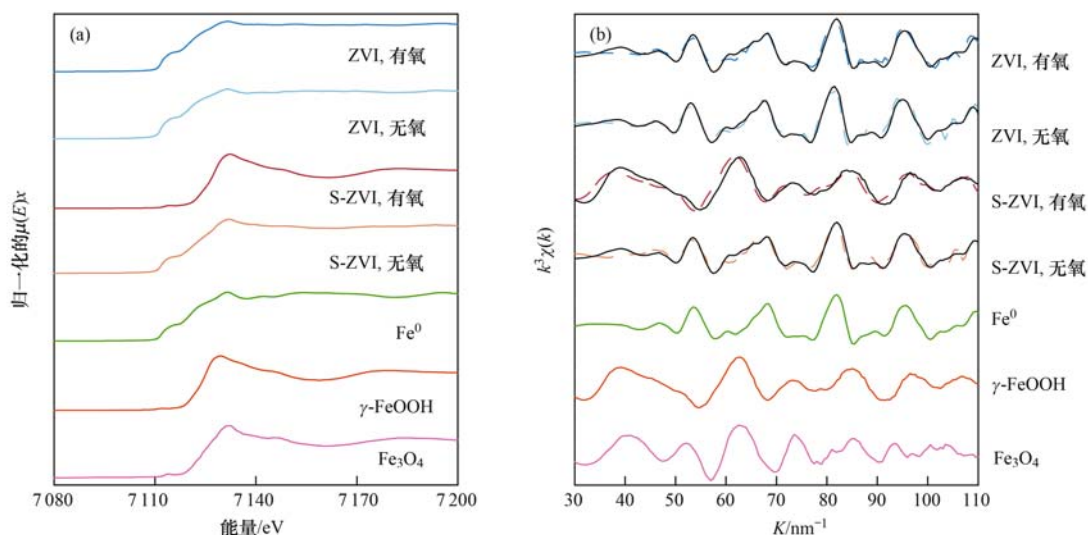
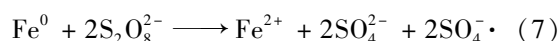
尽管零价铁腐蚀缓释 Fe^{2+} 能大大缓解过量 Fe^{2+} 对活性氧化物种的竞争作用, 但由于零价铁自身的反应活性会随 pH 值的升高而降低, 因此高 pH 条件下零价铁供出的、用于活化 PDS 的 Fe^{2+} 的量可能不足, 而这很可能是导致 pH 值 8.0 时 ZVI 活化 PDS 降解 CBZ 效果变差的重要原因. 为了提高零价铁的反应活性, 本文进一步考察了硫化预处理对零价铁活化 PDS 降解污染物的影响. 所谓硫化是指利用低价态硫与零价铁表面反应形成 FeS_x 壳层的预处理方法^[40~43]. 该方法能有效调控零价铁的腐蚀过程, 被认为是最有应用前景的零价铁强化方法之一^[44~46]. 从图 4 可以看出, 与 ZVI 相比, 硫化零价铁 (S-ZVI) 确实可以在一定程度上提高 PDS 的活化量和相应的 CBZ 去除效率. 如在 pH 8.0 条件下, S-ZVI/PDS 体系在 90 min 内可去除 53.6%~76.3% 的 CBZ, 比 ZVI/PDS 体系对 CBZ 的去除率约提高了 0.7~1.7 倍. 需要指出的是, 尽管硫化可提高零价铁活化 PDS 的效率, 但反应过程中并未检测到显著的溶解态 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 的产生, 这可能是由于零价铁腐蚀产生的 Fe^{2+} 会较快地与氧气或 PDS 反应生成 Fe^{3+} , 而 Fe^{3+} 在中碱性条件下会快速地水解沉淀.

2.4.2 Fe^0 /PDS 体系中固相产物的转化

为了明晰零价铁在活化 PDS 过程中的腐蚀情

况, 本文采用具有高分辨率的同步辐射技术对反应结束后的固体样品进行了表征. 图 5(a) 和图 5(b) 分别表示反应 90 min 后的固相样品中 Fe 的 K 边 XANES 能量谱与波矢空间 k^3 权重扩展边精细结构谱 (EXAFS 谱). 从图 5(a) 中可以看出, 与 S-ZVI 相比, 反应结束后 ZVI 的 Fe 边 XANES 谱线与 Fe^0 谱线更为接近, 这说明硫化确实可以提高零价铁的腐蚀程度. 为了进一步定量分析腐蚀产物的组分, 图 5(b) 对样品的 $k^3\chi(k)$ 谱进行了线性拟合 (LCF). 如图 6 所示, 反应结束后, ZVI/PDS 体系中约有 41.5%~52.6% 的 ZVI 发生了腐蚀, 且腐蚀产物主要为四氧化三铁和纤铁矿; 而在 S-ZVI 体系中约有 55.3%~97.5% 的 S-ZVI 发生了腐蚀, 且有氧条件下的腐蚀产物基本为纤铁矿而无氧条件下的腐蚀产物为四氧化三铁和纤铁矿.

一般来说, 零价铁在无氧条件下的腐蚀速度更慢, 这也与图 6 中的表征结果相一致. 然而仔细观察图 5 中 CBZ 的去除动力学可以发现, 无论是 ZVI 还是 S-ZVI 均能在无氧条件下表现出了更好的活化 PDS 去除 CBZ 的效果. 这一现象表明, 零价铁本身或许也可直接活化 PDS [如式 (7)], 且这一反应更倾向于在无氧条件下发生. 此外, 如式 (7) 所示, 零价铁直接活化 PDS 的过程中会产生 Fe^{2+} . 显然, 此部分缓慢产生的 Fe^{2+} 在无氧条件下可以继续与 PDS 反应产生活性氧化物种, 但在有氧条件下其不可避免会与氧气反应生成 Fe^{3+} , 进而导致零价铁在有氧条件下活化 PDS 的效果较无氧条件下更差.



(a) 零价铁腐蚀产物 Fe 的 K 边 XANES 谱, (b) Fe k^3 -EXAFS 谱

图 5 Fe^0 /PDS 体系中固相腐蚀产物的演变

Fig. 5 Evolution of the solid phase in the Fe^0 /PDS process

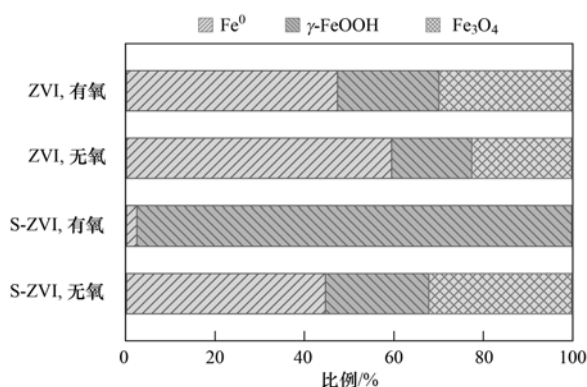


图6 反应结束后零价铁腐蚀产物中不同 Fe 物种的组分

Fig. 6 Fractions of different Fe species in the iron corrosion products after reaction, derived from the LCF of Fe k^3 -weighted EXAFS spectra

3 结论

(1)溶解氧可通过与 PDS 竞争 Fe^{2+} 从而在一定程度上影响 Fe^{2+} /PDS 体系降解有机污染物的效果,但无氧实验的结果表明溶解氧的竞争作用并不是中碱性条件下 PDS 活化效果差的主要原因。

(2)不同 pH 条件下 Fe^{2+} /PDS 体系中的活性氧化物种均主要包括 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{HO}^{\cdot}$ 和 Fe(IV) ,活性物种种类的潜在变化也不是引起高 pH 条件下 Fe^{2+} /PDS 体系去除污染物效果差的主要原因。需要注意的是,不同活性氧化物种尤其是 Fe(IV) 在不同 pH 条件下的氧化活性可能会发生变化,但鉴于当前研究手段的限制,还不能准确检测各活性物种在环境条件下的氧化活性。

(3)过量 Fe^{2+} 可显著竞争 Fe^{2+} /PDS 体系中产生的活性氧化物种,是引起中碱性条件下 Fe^{2+} /PDS 体系去除污染物效果降低的重要原因。鉴于此,通过利用零价铁或硫化零价铁代替直接投加 Fe^{2+} 可大大提高中碱性条件下 PDS 活化去除污染物的效果。

(4)通过利用同步辐射技术对零价铁活化 PDS 反应后的产物进行表征发现,无论有无溶解氧的存在,硫化均可提高零价铁的腐蚀程度,且零价铁腐蚀产物主要为四氧化三铁和纤铁矿。

参考文献:

[1] Schwarzenbach R P, Escher B I, Fenner K, *et al.* The challenge of micropollutants in aquatic systems[J]. *Science*, 2006, **313** (5790): 1072-1077.

[2] Al Aukidy M, Verlicchi P, Jelic A, *et al.* Monitoring release of pharmaceutical compounds: occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **438**: 15-25.

[3] Lee J, von Gunten U, Kim J H. Persulfate-based advanced oxidation: critical assessment of opportunities and roadblocks[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54** (6): 3064-3081.

[4] 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.

[5] Ike I A, Linden K G, Orbell J D, *et al.* Critical review of the science and sustainability of persulfate advanced oxidation processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **338**: 651-669.

[6] 马萌, 许路, 金鑫, 等. 太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能[J]. *环境科学*, 2021, **42** (3): 1451-1460.

Ma M, Xu L, Jin X, *et al.* Degradation of dye rhodamine B by solar thermally activated persulfate[J]. *Environmental Science*, 2021, **42** (3): 1451-1460.

[7] 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.

[8] 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.

[9] 余韵, 陆金鑫, 吕贞, 等. 紫外活化过硫酸盐降解水中三氯蔗糖动力学和机制[J]. *环境科学*, 2020, **41** (10): 4626-4635.

Yu Y, Lu J X, Lü Z, *et al.* Kinetics and mechanism of sucralose degradation in water using UV-activated persulfate process[J]. *Environmental Science*, 2020, **41** (10): 4626-4635.

[10] 张怡晨, 白雪, 石娟, 等. 可见光驱动下罗丹明 B 自活化过硫酸盐降解双酚 A[J]. *环境科学*, 2021, **42** (5): 2353-2359.

Zhang Y C, Bai X, Shi J, *et al.* Activation of permonosulfate by rhodamine B for bpa degradation under visible light irradiation[J]. *Environmental Science*, 2021, **42** (5): 2353-2359.

[11] Guan Y H, Ma J, Liu D K, *et al.* Insight into chloride effect on the UV/persulfate process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **352**: 477-489.

[12] Yang P Z, Ji Y F, Lu J H, *et al.* Formation of nitrophenolic byproducts during heat-activated peroxydisulfate oxidation in the presence of natural organic matter and nitrite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53** (8): 4255-4264.

[13] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44** (16): 6423-6428.

[14] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38** (13): 3705-3712.

[15] 蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 等. 热活化过硫酸盐降解三氯生[J]. *环境科学*, 2018, **39** (4): 1661-1667.

Jiang M D, Zhang Q Y, Ji Y F, *et al.* Degradation of triclosan by heat activated persulfate oxidation[J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (4): 1661-1667.

[16] 雷倩, 许路, 艾伟, 等. CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs[J]. *环境科学*, 2021, **42** (6): 2885-2895.

Lei Q, Xu L, Ai W, *et al.* CDs-BOC Nanophotocatalyst activating persulfate under visible light for the efficient degradation of typical PPCPs[J]. *Environmental Science*, 2021, **42** (6): 2885-2895.

[17] 孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 等. 超声活化过硫酸盐降解水中典型嗅味[J]. *环境科学*, 2019, **40** (4): 1811-1818.

- Sun X, Sun J, Li P F, *et al.* Ultrasonically activated persulfate degrades typical odors in water [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1811-1818.
- [18] Ahn S, Peterson T D, Righter J, *et al.* Disinfection of ballast water with iron activated persulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(20): 11717-11725.
- [19] Waclawek S, Lutze H V, Grübel K, *et al.* Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **330**: 44-62.
- [20] Kim C, Ahn J Y, Kim T Y, *et al.* Activation of persulfate by nanosized zero-valent iron (NZVI): mechanisms and transformation products of NZVI [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(6): 3625-3633.
- [21] Wang Z, Jiang J, Pang S Y, *et al.* Is sulfate radical really generated from peroxydisulfate activated by iron (II) for environmental decontamination? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(19): 11276-11284.
- [22] Wang Z, Qiu W, Pang S Y, *et al.* Relative contribution of ferryl ion species (Fe(IV)) and sulfate radical formed in nanoscale zero valent iron activated peroxydisulfate and peroxymonosulfate processes [J]. *Water Research*, 2020, **172**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115504.
- [23] Pulicharla R, Drouinaud R, Brar S K, *et al.* Activation of persulfate by homogeneous and heterogeneous iron catalyst to degrade chlortetracycline in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2018, **207**: 543-551.
- [24] Yang H, Zhuang S, Hu Q, *et al.* Competitive reactions of hydroxyl and sulfate radicals with sulfonamides in $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system: reaction kinetics, degradation mechanism and acute toxicity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **339**: 32-41.
- [25] Wang S Z, Wang J L. Trimethoprim degradation by fenton and Fe(II) -activated persulfate processes [J]. *Chemosphere*, 2018, **191**: 97-105.
- [26] Gu Y W, Wang B B, He F, *et al.* Mechanochemically sulfidated microscale zero valent iron: pathways, kinetics, mechanism, and efficiency of trichloroethylene dechlorination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(21): 12653-12662.
- [27] Guan X H, Yang H Y, Sun Y K, *et al.* Enhanced immobilization of chromium (VI) in soil using sulfidated zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2019, **228**: 370-376.
- [28] 黄丹维, 何佳, 谷亚威, 等. 球磨微米硫化零价铁活化双氧水降解有机污染物的研究 [J]. *化学学报*, 2017, **75**(9): 866-872.
- Huang D W, He J, Gu Y W, *et al.* Mechanochemically sulfidated zero valent iron as an efficient Fenton-like catalyst for degradation of organic contaminants [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2017, **75**(9): 866-872.
- [29] 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.
- [30] Wordofa D N, Walker S L, Liu H Z. Sulfate radical-induced disinfection of pathogenic *Escherichia coli* O157: H7 via iron-activated persulfate [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, **4**(4): 154-160.
- [31] Jones A M, Griffin P J, Waite T D. Ferrous iron oxidation by molecular oxygen under acidic conditions: the effect of citrate, edta and fulvic acid [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, **160**: 117-131.
- [32] Jacobsen F, Holcman J, Sehested K. Reactions of the ferryl ion with some compounds found in cloud water [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1998, **30**(3): 215-221.
- [33] Jones A M, Griffin P J, Collins R N, *et al.* Ferrous iron oxidation under acidic conditions-The effect of ferric oxide surfaces [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, **145**: 1-12.
- [34] Bataineh H, Pestovsky O, Bakac A. pH-induced mechanistic changeover from hydroxyl radicals to iron (IV) in the Fenton reaction [J]. *Chemical Science*, 2012, **3**(5): 1594-1599.
- [35] Pestovsky O, Bakac A. Aqueous ferryl (IV) ion; kinetics of oxygen atom transfer to substrates and oxo exchange with solvent water [J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, **45**(2): 814-820.
- [36] Dong H Y, Li Y, Wang S C, *et al.* Both Fe(IV) and radicals are active oxidants in the Fe(II) /peroxydisulfate process [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, **7**(3): 219-224.
- [37] Neta P, Madhavan V, Zemel H, *et al.* Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, **99**(1): 163-164.
- [38] Guan X H, Sun Y K, Qin H J, *et al.* The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014) [J]. *Water Research*, 2015, **75**: 224-248.
- [39] Sun Y K, Li J X, Huang T L, *et al.* The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: a review [J]. *Water Research*, 2016, **100**: 277-295.
- [40] Fan D M, Lan Y, Tratnyek P G, *et al.* Sulfidation of iron-based materials: a review of processes and implications for water treatment and remediation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(22): 13070-13085.
- [41] Xu C H, Zhang B L, Wang Y H, *et al.* Effects of sulfidation, magnetization, and oxygenation on azo dye reduction by zerovalent iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(21): 11879-11887.
- [42] Xu J, Cao Z, Zhou H, *et al.* Sulfur dose and sulfidation time affect reactivity and selectivity of post-sulfidized nanoscale zerovalent iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(22): 13344-13352.
- [43] 孙秋楠, 张荣斌, 邓曼君, 等. 高炉水渣负载硫化纳米零价铁对水中土霉素的去除 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(2): 867-873.
- Sun Q N, Zhang R B, Deng M J, *et al.* Removal of oxytetracycline from water using blast furnace slag loaded sulfide nanoscale zero-valent iron [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 867-873.
- [44] Garcia A N, Zhang Y Y, Ghoshal S, *et al.* Recent advances in sulfidated zerovalent iron for contaminant transformation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(13): 8464-8483.
- [45] Xu J, Li H, Lowry G V. Sulfidized nanoscale zero-valent iron: tuning the properties of this complex material for efficient groundwater remediation [J]. *Accounts of Materials Research*, 2021, **2**(6): 420-431.
- [46] Fan P, Li L N, Sun Y K, *et al.* Selenate removal by Fe^0 coupled with ferrous iron, hydrogen peroxide, sulfidation, and weak magnetic field: a comparative study [J]. *Water Research*, 2019, **159**: 375-384.

CONTENTS

Characteristics of PM _{2.5} Pollution in Beijing During the Historical Period of the 2022 Olympic Winter Games	LIU Yue-chen, MAN Rui-qi, QIU Yan-ting, <i>et al.</i>	(3895)
Observation Analyses of Aerosol Size Distribution Properties from February to March, 2019 in Tianjin Urban Area	HAO Jian, CAI Zi-ying, LIU Jing-le, <i>et al.</i>	(3903)
Analysis of Typical Weather Circulation Patterns of Heavy PM _{2.5} Pollution and the Transport Pattern in the Yangtze River Middle Basin	WANG Ying, ZHI Xie-fei, BAI Yong-qing, <i>et al.</i>	(3913)
Characteristics of Heavy Metals and Other Elements in Atmospheric Dry and Wet Deposition and Health Risk Assessment of a Typical Industrial and Mining City in Central Yunnan	FAN Chen-zi, LIU Yong-bing, YUAN Ji-hai, <i>et al.</i>	(3923)
Characteristics and Reactivity of VOCs in a Typical Industrial City in Summer	QIN Tao, LI Li-ming, WANG Xin-wu, <i>et al.</i>	(3934)
Chemical Reaction Activity and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Summer in Dalian	ZHU Ke-xin, LIU Li-zhong, LIU Huan-wu, <i>et al.</i>	(3944)
One-year Simulation of Air Pollution in Central China, Characteristics, Distribution, Inner Region Cross-transmission, and Pathway Research in 18 Cities	LIU Guang-jin, SU Fang-cheng, XU Qi-xiang, <i>et al.</i>	(3953)
Characteristics of Ozone Pollution, Meteorological Impact, and Evaluation of Forecasting Results Based on a Neural Network Model in Beijing-Tianjin-Hebei Region	ZHU Yuan-yuan, LIU Bing, GUI Hai-lin, <i>et al.</i>	(3966)
Temporal and Spatial Variations in Black Carbon Aerosol in Different Atmospheric Background Stations in China from 2006 to 2020	WANG Hong-lei, YAN Xue, SHEN Li-juan, <i>et al.</i>	(3977)
Pollution Characteristics and Emission Factors of PCDD/Fs from Iron and Steel Industry	YANG Yan-yan, XIE Dan-ping, FU Jian-ping, <i>et al.</i>	(3990)
Community Composition and Assessment of the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae in the Yangtze River Basin	HU Yu-xin, CAO Liang, QU Ren-chao, <i>et al.</i>	(3998)
Evaluation and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Sediments of the Yellow River Basin Based on Monte Carlo Simulation and PMF Model	PANG Kuo, LI Min, LIU Lu, <i>et al.</i>	(4008)
Retention Effect of Heavy Metals in Rivers of a Typical Mountainous City by Cascade Weirs; A Case Study of Liangtan River in Chongqing	WANG Chao, JIA Bo-yang, PAN Cheng-yong, <i>et al.</i>	(4018)
Estimation of Agricultural Non-point Source TN and TP Export Coefficients Based on Soil Loss	WANG You-xiao, HUANG Chong, LIU Gao-huan, <i>et al.</i>	(4032)
Influence of Land Use and Land Cover Patterns on Water Quality at Different Spatio-temporal Scales in Hehuang Valley	LI Hao-hao, HUANG Yi-mei, GUO Wei, <i>et al.</i>	(4042)
Groundwater Pollution Source Identification by Combination of PMF Model and Stable Isotope Technology	ZHANG Han, DU Xin-yu, GAO Fei, <i>et al.</i>	(4054)
Antibiotic Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment in Jinjiang River Basin, Jiangxi Province	LI Jia-le, WANG Meng, HU Fa-wang, <i>et al.</i>	(4064)
Screening and Control Measures for New Priority Pollutants in Surface Water of Tianjin	WU Yan-qi, SONG Shuai, SHI Ya-juan, <i>et al.</i>	(4074)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Third Drain of Ningxia	LI Fu-juan, GAO Li, LI Ling-yun, <i>et al.</i>	(4087)
Analysis of the Seasonal Changes in Planktonic Microbial Diversity in Urban River Supplied with Reclaimed Water: A Case Study of the North Canal River	YUAN Xun-chao, WANG Min, GUO Xiao-yu, <i>et al.</i>	(4097)
Spectroscopic and Molecular Characterization of Water Soluble Organic Matter from Sediments in the Macrophyte-dominated and Algae-dominated Zones of Taihu Lake	DU Ying-xun, DAI Jia-ru, ZHANG Qiao-ying, <i>et al.</i>	(4108)
Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) from Lake Taihu and the Corresponding Potential Driving Factors	LIU Chao-rong, ZHU Jun-yu, LI Yu-yang, <i>et al.</i>	(4118)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Bioretention Systems of Sponge Cities	LEI Xiao-ling, QIU Li-na, WEI Ze-jun, <i>et al.</i>	(4127)
Treatment Effect of Corncob and Rice Straw Enhanced Subsurface Flow Constructed Wetland on Low C/N Ratio Wastewater	HU Man-li, HAO Qing-ju, MA Rong-zhen, <i>et al.</i>	(4136)
Investigation of the Performance of Organic Contaminant Degradation by Fe ²⁺ /PDS Under Environmentally Relevant pH Conditions	LIU Ying, GUO Yi-wei, QIAO Jun-lian, <i>et al.</i>	(4146)
Typical Pesticide Residues and Their Risk Assessment in Farmland Environment of Different Plant Types in Shay County, Xinjiang	XIE Xuan-xuan, NUERLA Ailijiang, BALATI Maihemuti, <i>et al.</i>	(4154)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Poultry Farm in Ningxia	SHEN Cong, ZHANG Jun-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i>	(4166)
Enrichment Factors of Soil-Se in the Farmland in Shizuishan City, Ningxia	WANG Ying, LIU Hai-yan, WANG Ze-jing, <i>et al.</i>	(4179)
Zoning and Safe Utilization Method of Heavy Metal Contaminated Cultivated Land at Block Scale	WANG Rui, YU Jing, LI Yu, <i>et al.</i>	(4190)
Spatial Distribution, Source Apportionment, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Jianghugongmi Producing Area, Shandong Province	YU Lin-song, WAN Fang, FAN Hai-yin, <i>et al.</i>	(4199)
Assessing the Lead Accumulation Risks of Wheat Grain by Developing a Source-Specific Accumulation Risk Assessment Model	YANG Yang, LI Yan-ling, NIU Shuo, <i>et al.</i>	(4212)
Accumulation Effects and Health Risks of Heavy Metals in Rice in Location-based Cadmium Anomaly Area in Liuzhou	ZHU Liang-liang, WANG Fu-peng, TANG Le-bin, <i>et al.</i>	(4219)
Accumulation and Transport Characteristics of Cd, Pb, Zn, and As in Different Maize Varieties	REN Chao, XIAO Jian-hui, LI Jing-tian, <i>et al.</i>	(4232)
Remediation Potential of <i>Taraxacum kok-saghyz</i> Rodin on Lead and Cadmium Contaminated Farmland Soil	ZHANG Heng, XIONG Ming-biao, WANG Qian-xin, <i>et al.</i>	(4253)
Remediation Potential of Three Dwarf Bamboos on Farmland Soils Contaminated with Mixed Heavy Metals	ZHANG Ying, ZHAO Xin, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i>	(4262)
Impacts of Uptake and Accumulation of Cd on Double Rice-Paddy Soil by Silicon Fertilizer Continuous Application	PENG Hua, DENG Kai, SHI Yu, <i>et al.</i>	(4271)
Effect of Modified Chitosan Loaded with Silica on Arsenic Uptake and Transport in Rice	YANG Jia-yi, SUN Meng-qiang, XIAO Yu-tang, <i>et al.</i>	(4282)
Effect of Chelating Agents and Organic Acids on Remediation of Cadmium and Arsenic Complex Contaminated Soil Using <i>Xanthium sibiricum</i>	ZHANG Ya-rui, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i>	(4292)
Effects of Water Management on the Transformation of Iron Oxide Forms in Paddy Soils and Its Coupling with Changes in Cadmium Activity	LI Ming-yuan, ZHANG Xiao-ting, LIU Han-yi, <i>et al.</i>	(4301)
Effects of Iron Intensity-regulated Root Microbial Community Structure and Function on Cadmium Accumulation in Rice	ZHENG Shen, HUANG Dao-you, LI Bo, <i>et al.</i>	(4313)
Effects of Mulching and Slow-release Fertilizer Application Reduction on Soil Microbial Community Structure in Rapeseed Field Under Two Different Rainfall Conditions	FENG Jun, SHI Chao, Hafiz Athar Hussain, <i>et al.</i>	(4322)
High-Throughput Sequencing Combined with Metabonomics to Analyze the Effect of Heavy Metal Contamination on Farmland Soil Microbial Community and Function	PANG Fa-hu, LI Xiao-qi, DUAN Li-yang, <i>et al.</i>	(4333)
Characteristics of Microbial Community Structure in the Surrounding Farmlands of a Mercury Mining Area and Its Environmental Driving Factors	CHEN Fen, YU Gao, SUN Yue-bing, <i>et al.</i>	(4342)
Comparison of Bacterial Community Structure in Soil Aggregates Between Natural Karst Wetland and Paddy Field	LENG Meng, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i>	(4353)
Elevational Pattern and Control Factors of Soil Microbial Carbon Use Efficiency in the Daiyun Mountain	LÜ Kun, WANG Jing-jing, WU Guo-peng, <i>et al.</i>	(4364)
Effect of Long-term Straw Returning on the Mineralization and Priming Effect of Rice Root-carbon	LIU Feng, WANG Yun-qi, ZHANG Yun, <i>et al.</i>	(4372)
Effects of Straw Returning and Biochar Application on Summer Maize Yield and Soil N ₂ O Emission in Guanzhong Plain	BAI Jin-ze, LIU Zhen-yuan, SONG Jia-jie, <i>et al.</i>	(4379)
Effects of Polystyrene Nanoplastics (PS-NPs) on the Physiology of <i>Allium sativum</i> L.	QIU Chen-chen, LI Guo-xin, LI Qing-song, <i>et al.</i>	(4387)
Effect of Microplastics on Soil Water Infiltration and Evaporation	WANG Zhi-chao, ZHANG Bo-wen, NI Jia-xuan, <i>et al.</i>	(4394)
Life Cycle Assessment and Key Parameter Comparison of Hydrogen Fuel Cell Vehicles Power Systems	CHEN Yi-song, LAN Li-bo, HAO Zhuo, <i>et al.</i>	(4402)