

目次

2018~2020年北京市大气PM _{2.5} 污染特征及改善原因	刘保献, 李倩, 孙瑞雯, 董瑞, 王书肖, 郝吉明	(2409)
京津冀城市群冬季二次PM _{2.5} 的时空分布特征	姚青, 杨旭, 唐颖潇, 樊文雁, 蔡子颖, 韩素芹	(2421)
COVID-19管控前后不同污染阶段PM _{2.5} 中二次无机离子变化特征	姜楠, 郝雪新, 郝祺, 魏云飞, 张瑜, 吕政卿, 张瑞芹	(2430)
基于在线观测的太原市冬季PM _{2.5} 中金属元素污染水平及来源解析	崔阳, 郭利利, 李宏艳, 李永麒, 李滨, 何秋生, 王新明	(2441)
青藏高原东缘黑碳气溶胶变化特征及其来源	王红磊, 刘思吟, 赵天良, 卢文, 夏俊荣, 施双双	(2450)
湛江市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	虎晓蝶, 高博, 陈来国, 刘明, 陆海涛, 王硕, 赵伟, 梁小雅, 郭送军	(2461)
2021年夏季新乡市城区臭氧超标日污染特征及敏感性	侯墨, 蒋小梅, 赵文鹏, 马琳, 黄皓旻, 范丽雅, 叶代启	(2472)
台风“浪卡”过程对海南岛臭氧污染的影响分析	符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅	(2481)
天津市空气污染的健康影响分析	华琨, 罗忠伟, 贾斌, 薛倩倩, 李亚菲, 肖致美, 吴建会, 张裕芬, 冯银厂	(2492)
2002~2020年中国河流环境质量演变及驱动因子分析	杨传玺, 薛岩, 高畅, 万孜恒, 王小宁, 刘永林, 刘琳, 刘长青, 王炜亮	(2502)
1990~2020年黄河流域典型生态区生态环境质量时空格局及驱动力分析	王芳, 李文慧, 林妍敏, 南雄雄, 胡志瑞	(2518)
长江上游小型水库枯水期水质对景观组成、配置和水库特征的响应	钟泳林, 冉娇娇, 文雯, 张名瑶, 吕明权, 吴胜军	(2528)
宁夏入黄排水沟中典型内分泌干扰物的污染特征与风险评价	李凌云, 高礼, 郑兰香, 李富娟, 陶红, 马兰	(2539)
微塑料及金属在黄浦江地表水环境的赋存特征及与金属抗性基因的相关性分析	陆嘉玮, 徐晨辉, 胡纯, 刘树仁, 李方	(2551)
黄河兰州段城市河道表层沉积物重金属空间分布特征及来源解析	李军, 李旭, 李开明, 焦亮, 臧飞, 毛满萱, 潘文惠, 米璇	(2562)
三峡库区支流库湾消落带土壤磷形态赋存特征及其释放风险	张雪, 朱波	(2574)
霍邱县城湖泊沉积物营养盐分布及污染评价	刘海, 赵国红	(2583)
基于贝叶斯网络的太湖叶绿素a影响因素分析	刘杰, 何云川, 邓建明, 汤祥明	(2592)
河北省顺平县地下水化学特征及其成因分析	刘元晴, 周乐, 吕琳, 李伟, 王新峰, 路小慧, 郑一迪, 孟顺祥	(2601)
饮用水处理过程中全氟化合物的分布、转化及去向	钟婷婷, 林涛, 刘威	(2613)
镍铁氧体@活性炭复合材料去除六价铬的表征、性能及机制	张华, 李荣华, 陈金雄, 曾鸿鹄, 黄海艺, Asfandiyar Shahab	(2622)
纳米核壳Co@NC催化剂活化过氧乙酸降解磺胺甲噁唑	郑婷露, 张龙龙, 陈家斌, 张亚雷, 周雪飞	(2635)
富里酸改性FeMnNi-LDH复合材料对水中砷的吸附性能与机制	何雅馨, 柯心怡, 魏世强, 蒋珍茂	(2646)
富含钙/铝的污泥生物炭复合材料对水溶液中磷酸盐的吸附机制	欧阳铸, 曹露, 王炳乾, 丁丽, 黄海明, 祝采莹, 卞晓彤	(2661)
污泥生物炭掺杂改性及其对水中1,2-二氯乙烷吸附行为和机制	周佳伟, 施维林, 许伟, 魏晨军, 吴建生, 孟宪荣	(2671)
森林生态系统对大气氮沉降降低的响应	谢丹妮, 仰东星, 段雷	(2681)
气候变化和人类活动对我国典型草原区植被恢复的影响	张良侠, 岳笑, 周德成, 樊江文, 李愈哲	(2694)
西南地区陆地植被生态系统NPP时空演变及驱动力分析	徐勇, 黄海艳, 戴强玉, 郭振东, 郑志威, 盘钰春	(2704)
不同碳输入对天山雪岭云杉林土壤化学计量特征的影响	马鑫钰, 贡璐, 朱海强, 张甜, 殷珂洁, 陆星宇	(2715)
氮磷添加对荒漠草原土壤养分含量及生态化学计量特征的影响	刘姝萱, 安慧, 张馨文, 邢彬彬, 文志林, 王波	(2724)
互花米草入侵对杭州湾滨海湿地土壤碳氮磷生态化学计量特征的影响	李文琦, 项琦, 解雪峰, 吴涛, 蒋国俊, 张建珍, 濮励杰, 徐飞	(2735)
黄土旱塬24 a不同秸秆还田土壤碳、氮、磷和胞外酶计量特征	姚志霞, 周怀平, 解文艳, 杨振兴, 陈浩宁, 文永莉, 程曼	(2746)
黄土高原子午岭植被自然恢复下的固碳特征	许小明, 张晓萍, 王浩嘉, 贺洁, 王妙倩, 易海杰, 薛帆, 邹亚东, 田起隆, 何亮	(2756)
短期氮添加对黄土高原人工刺槐林土壤有机碳组分的影响	简俊楠, 刘伟超, 朱玉帆, 李佳欣, 温宇豪, 刘付和, 任成杰, 韩新辉	(2767)
福建省水田土壤有机碳积累对未来温度升高的响应	车燕, 邱龙霞, 吴凌云, 龙军, 毋亭, 李晶, 邢世和, 张黎明	(2775)
中国镉超富集植物的物种、生境特征和筛选建议	赵晓峰, 雷梅, 陈同斌	(2786)
基于地理探测器的土壤重金属空间分异及其影响因素分析研究进展	龚仓, 王顺祥, 陆海川, 陈勇, 刘玖芬	(2799)
河北省土壤化学元素的背景值与基准值	张丽婷, 成杭新, 谢伟明, 齐全强, 谢晓阳, 于文龙, 王俊达	(2817)
非粮化利用下耕地土壤重金属分布特征、生态风险和来源解析	邱乐丰, 祝锦霞, 潘艺, 党云晓, 吴绍华	(2829)
基于乡镇尺度的地质高背景区耕地土壤重金属来源分析与风险评价	余飞, 王佳彬, 王锐, 王宇, 宁墨奂, 张云逸, 苏黎明, 董金秀	(2838)
长株潭地区土壤Cd和Pb固液分配特征与环境风险	李钰滢, 彭驰, 刘乐乐, 张严, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元	(2849)
贵州铅锌矿区土壤和作物重金属生态风险与迁移特征	马宏宏, 张利, 郭飞, 杨峰, 王惠艳, 彭敏, 张富贵	(2856)
贵州省旱地土壤Hg污染状况与玉米安全生产评估	马丽钧, 周浪, 宋波, 王佛鹏, 张云霞, 吴勇	(2868)
山西野生连翘生长地土壤PAHs污染特征及风险评价	郭佳佳, 王琦, 康敏捷, 焦海华, 茹文明, 白志辉	(2879)
P对小麦Cd和As吸收与转运的影响	王云, 赵鹏, 李广鑫, 胡彩霞, 王俊, 刘红恩, 高巍, 秦世玉, 睢福庆, 李畅	(2889)
施硅对水稻铁膜砷固定和体内砷转运的影响	李林峰, 文伟发, 徐梓盛, 陈勇, 李奇, 李义纯	(2899)
广东海丰湿地生态恢复进程中不同生境的土壤微生物特征分析	马姣娇, 高常军, 易小青, 吴琰, 李佳鸿, 曾向武, 蔡坚	(2908)
五台山不同退化程度亚高山草甸土壤微生物群落分类与功能多样性特征	罗正明, 刘晋仙, 胡砚秋, 赫磊, 周妍英, 郑庆荣, 柴宝峰	(2918)
天然高寒草地转变为混播人工草地对土壤微生物群落特征的影响	于皓, 刘悦, 邓晔, 芦光新, 颜琿璘, 王英成	(2928)
紫云英还田与化肥减量施肥对稻田土壤细菌群落组成和功能的影响	张济世, 刘春增, 郑春风, 张琳, 张香凝, 吕玉虎, 曹卫东, 张玉亭	(2936)
长期生草栽培对山核桃人工林土壤真菌群落和酶活性的影响	胡颖榕, 梁辰飞, 金锦, 王潇璇, 叶子豪, 吴家森	(2945)
高密度聚乙烯微塑料胁迫对棉花生长、枯萎病发生和根际细菌群落的影响	张浩, 孙洁, 杨慧颖, 董联政, 滑紫微, 韩辉, 陈兆进	(2955)
菌藻复合体系氮代谢性能及菌群特征	赵志瑞, 吴海森, 马超, 李书缘, 李晴, 袁凯倪, 孟祥源, 刘硕, 方晓峰	(2965)
中国碳排放及影响因素的市域尺度分析	吴健生, 晋雪茹, 王晗, 冯喆, 张丹妮, 李雪尘	(2974)
碳交易政策如何影响工业碳生产率:来自中国省级数据的准自然实验	房琪, 李绍萍	(2983)
垃圾分类对碳减排的影响分析:以青岛市为例	陈纪宏, 卞荣星, 张昕雪, 高晨琦, 孙英杰, 李卫华, 张国栋, 占美丽	(2995)
1950~2019年中国季节平均最高气温时空演变特征及其大气环流影响定量化分析	苏越, 路春燕, 黄雨菲, 苏艳琳, 王自立, 雷依凡	(3003)
《环境科学》征订启事(2480)	《环境科学》征稿简则(2538)	信息(2766, 2798, 2927)

纳米核壳 Co@NC 催化剂活化过氧乙酸降解磺胺甲噁唑

郑婷露, 张龙龙, 陈家斌, 张亚雷, 周雪飞*

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 过氧乙酸[PAA, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$]作为一种新兴的氧化剂,在处理污水中难降解有机污染物中受到了越来越多的关注.通过蚀刻方法制备出纳米核壳Co@NC催化剂,并将其用于活化PAA降解污水中磺胺甲噁唑(SMX).结果表明,当控制催化剂投加量为 $0.02\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PAA浓度为 $0.12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和SMX浓度为 $10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应5 min时SMX的去除率即可达到98%,且降解SMX的速率常数为 0.80 min^{-1} .SMX降解效率随催化剂添加量和PAA浓度提高而显著增加.结果发现核壳Co@NC/PAA体系在近中性条件下(pH 为6.0~8.0)可获得最佳的SMX降解效果,酸性或碱性条件均不利于SMX去除. HCO_3^- 和腐殖酸对该催化体系存在显著抑制,而 Cl^- 抑制作用较弱.此外,通过自由基淬灭实验和电子顺磁共振(EPR)研究发现,乙酰氧自由基($\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$)和乙酰过氧自由基($\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$)为该体系中降解SMX的主要活性氧物种.进一步采用U-HPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS测定了该体系中SMX的降解产物,并提出了SMX可能的降解路径.同时,催化剂循环利用实验表明,纳米核壳Co@NC催化剂具有较好的催化稳定性和重复利用性.

关键词: 纳米核壳Co@NC催化剂; 过氧乙酸; 磺胺甲噁唑(SMX); 高级氧化技术; 有机自由基

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2023)05-2635-11 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202205214

Degradation of SMX with Peracetic Acid Activated by Nano Core-shell Co@NC Catalyst

ZHENG Ting-lu, ZHANG Long-long, CHEN Jia-bin, ZHANG Ya-lei, ZHOU Xue-fei*

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Peracetic acid (PAA), as a new oxidant, has attracted increasing attention in the treatment of refractory organic pollution in sewage. In this study, the nano core-shell Co@NC catalyst was prepared via etching and used to activate PAA to degrade sulfamethoxazole (SMX) in sewage. The results indicated that the degradation rate of SMX reached 98%, and its reaction rate constant was 0.80 min^{-1} under optimal conditions (catalyst dosage = $0.02\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, PAA concentration = $0.12\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7$, SMX concentration = $10\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). With the increase in PAA concentration and core-shell Co@NC dosage, the degradation efficiency of SMX increased. The study found that the core-shell Co@NC/PAA system had the best degradation effect on SMX under near-neutral conditions (pH 6.0-8.0), and both acidic and alkaline environments were not conducive to SMX degradation. HCO_3^- and humic acid showed significant inhibition on the degradation of SMX, whereas Cl^- showed weak inhibition. In addition, through a free radical quenching experiment and electron paramagnetic resonance (EPR) detection, acetoxy radical ($\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$) and acetylperoxy radical ($\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$) were the main active species for the degradation of organic pollutants in the system. Transformation products (TPs) of SMX were analyzed by U-HPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS, and a possible degradation path of SMX was proposed. At the same time, the catalyst recycling experiment showed that the nano core-shell Co@NC catalyst had good stability and reusability.

Key words: nanocore-shell Co@NC catalyzer; peracetic acid; sulfamethoxazole (SMX); advanced oxidation process; organic radical

过氧乙酸[PAA, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$]是一种强氧化剂,广泛应用于食品加工、医药、纺织和制浆造纸等行业^[1].近年来,PAA还被作为一种广谱消毒剂 and 氧化剂用于污水消毒和难降解有机污染物去除^[2-4].PAA具有较高的氧化还原电位(1.96 V)^[5],可以直接氧化一些有机污染物,如四环素类抗生素^[6]和吡唑酮类药物^[7]等,但大多难降解有机污染物不能被PAA直接氧化降解.因此,越来越多的研究聚焦于探索活化PAA产生高活性物种[例如 $\cdot\text{OH}$ 和有机自由基($\text{R}-\text{O}\cdot$)]的有效方法.

目前活化PAA的方法主要有过渡金属活化^[8,9]、碳基材料活化^[10]、电化学活化^[11]、热活化^[12]和紫外活化等^[13-16].其中,过渡金属被认为是活化PAA的优良催化剂,因为其催化活性强且运行实施成本低.钴(Co)常被作为活化PAA的高效催

化剂,Wang等^[9]报道了 Co^{2+} 高效活化PAA产生活性物种,可有效降解多种有机污染物.然而,均相 Co^{2+} /PAA体系的主要问题在于毒性较强的 Co^{2+} 引入水体中会带来生态毒性,对人类健康也造成了威胁^[17].因此,由于非均相体系能够有效减少过渡金属离子的浸出而被广泛研究.Wu等^[18]首次将 Co_3O_4 用于活化PAA,该体系能显著降解一些有机污染物,但是 Co_3O_4 活化PAA的活性有待提高.

金属有机骨架(MOF)及其衍生物作为前驱体制备的核壳结构纳米材料因其独特的结构在不同领域有潜在的应用前景,如药物递送^[19]、能量储存^[20]

收稿日期: 2022-05-18; 修订日期: 2022-07-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC3200604)

作者简介: 郑婷露(1998~),女,硕士研究生,主要研究方向为水污染控制高级氧化,E-mail: ztl2032890@tongji.edu.cn

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

和催化^[21]等.当核壳结构纳米材料用作催化剂时,使得大分子物质被截留在壳外,而小分子物质可以穿越壳层进入内部,对多组分污染物的选择性去除具有重要意义^[22].本研究通过蚀刻方法获得核壳Co@NC催化剂,采用了一系列技术来表征核壳Co@NC催化剂的形貌结构.以核壳Co@NC催化剂活化PAA对磺胺甲噁唑(SMX)的降解来评估其性能.同时考察了不同影响因素对该体系降解SMX的影响,包括初始pH值、PAA浓度、催化剂投加量以及水体中常见的阴离子和腐殖酸浓度.通过自由基猝灭实验和电子顺磁共振(EPR)探究了体系中主要的活性物种.并通过检测SMX降解产物分析了SMX的降解路径.进一步测试了该体系对12种新型有机污染物的降解效果,以评估该体系对污染物降解的适用性和选择性.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

过氧乙酸[20% (质量分数,下同)PAA、5% H₂O₂和20%醋酸]购自Sigma-Aldrich(中国上海).2-甲基咪唑(2-MeIm)、六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]、单宁酸(TA)、过氧化氢(H₂O₂)、过一硫酸盐(PMS)、过二硫酸盐(PDS)、甲醇、叔丁醇(TBA)、腐殖酸(HA)、硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)、硫酸(H₂SO₄)和氢氧化钠(NaOH)从Aladdin(中国上海)购买.其他有机化合物包括磺胺甲噁唑(SMX)、对氯苯甲酸(*p*-CBA)、卡马西平(CBZ)、苯酚(phenol)、环丙沙星(CIP)、诺氟沙星(NOR)、恩诺沙星(ENF)、四环素(TTC)、土霉素(OTC)、磺胺嘧啶(SDZ)、磺胺间二甲氧嘧啶(SDM)、罗丹明B(RhB)和亚甲基蓝(MB)购自Sigma-Aldrich(中国上海).5-二乙丙氧基磷酰基-5-甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DIPPMPO)购自Enzo Biochem(美国纽约).所有化学品均至少购买试剂级,使用时无需进一步纯化.

1.2 催化剂制备

1.2.1 ZIF-67 的制备

将6.7g 2-MeIm添加到100 mL去离子水中以550 r·min⁻¹的转速搅拌10 min,使其完全溶解.之后,将含有0.33 g Co(NO₃)₂·6H₂O的50 mL溶液[蒸馏水:乙醇=2:1(体积比)]再添加到上述溶液中搅拌3 h.得到的溶液通过8 000 r·min⁻¹离心10 min收集紫色沉淀,并用甲醇洗涤3次.干燥后,得到ZIF-67.

1.2.2 核壳结构ZIF-67的制备

通过超声5 min将0.3 g ZIF-67粉末分散在75 mL去离子水中,然后将50 mL单宁酸(4.0 g·L⁻¹)

再添加到上述溶液中反应3 min.之后通过离心获得核壳结构ZIF-67.

1.2.3 实心Co@NC催化剂和核壳Co@NC催化剂的制备

将ZIF-67和核壳ZIF-67前驱体在N₂气氛中碳化得到实心Co@NC催化剂和核壳Co@NC催化剂.热解温度为600℃并持续120 min,温度上升速率为5℃·min⁻¹.

1.3 催化剂的表征

使用ASAP 2020容量吸附分析仪在77 K下对催化剂进行N₂吸附/解吸检测,分析催化剂的空隙体积.使用标准BET方法测量所得催化剂的BET比表面积(*S*_{BET}).通过扫描电子显微镜(SEM, ZEISS SUPRA 55,德国)观察样品的形态结构.通过X射线光电谱(XPS, ESCALAB 250Xi, 沙特阿拉伯ThermoFisher Scientific公司)分析催化剂的元素组成和价态.催化剂的Zeta电位使用纳米粒度电位仪(Zetasizer Nano ZS90,英国Malvern公司)测得.

1.4 实验方法

向150 mL的烧杯中加入一定浓度的PAA溶液和SMX溶液,并用稀H₂SO₄和NaOH调节pH至7.0,然后迅速加入核壳Co@NC催化剂,同时置于磁力搅拌器上搅拌.在预定的时间间隔取样,并立即把样品过滤(0.45 μm滤膜)到装有过量Na₂S₂O₃的液相小瓶中,通过高效液相色谱检测SMX浓度.对于循环实验,核壳Co@NC催化剂通过抽滤进行收集,并使用去离子水洗涤3次,然后在40℃真空条件下干燥之后重复使用.

1.5 分析方法

采用*N,N*-二乙基对苯二胺(DPD)比色法测定PAA的浓度^[23].SMX和其它选定有机化合物的浓度均使用高效液相色谱(安捷伦1200 Infinity HPLC,美国)测定,其色谱柱型号为ZorBax SB-C18柱(4.6 mm×250 mm内径,5 μm粒径),具体的测量条件如表1.其中,RhB和MB浓度采用Mapada UV-1600 PC紫外可见分光光度计测定,测定波长分别为554 nm和664 nm.降解SMX的转化产物使用Cleanert S C18固相萃取柱萃取,由Q-Exactive组合型四极杆Orbitrap质谱仪联用超高效液相色谱系统(U-HPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS,美国马塞诸塞州Thermo Fisher Scientific公司)测定.通过电子自旋共振(ESR)以DIPPMPO作为捕获剂鉴别本体系中生成的活性物种.通过Easyspin软件[版本为5.2.28 MATLAB工具箱(美国MathWorks公司)]进行模拟并提取超精细分裂常数(α_p 、 α_N 和 α_H)的值.

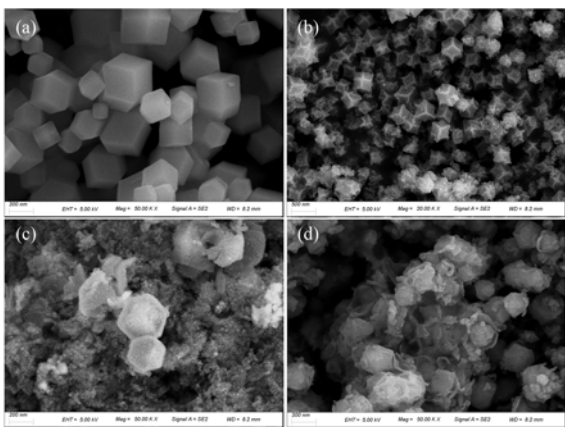
表 1 高效液相色谱洗脱液和检测波长的详细信息		
Table 1 Details of the eluents and detection wavelengths of HPLC		
污染物	洗脱液	波长/nm
磺胺甲噁唑	乙腈:0.1% 乙酸 =55:45	268
对氯苯甲酸	乙腈:0.1% 磷酸 =60:40	234
卡马西平	乙腈:0.1% 乙酸 =60:40	285
苯酚	乙腈:0.1% 乙酸 =55:45	268
环丙沙星	乙腈:0.35% 磷酸 + 三乙胺 (pH = 3.0) =15:85	277
诺氟沙星	乙腈:0.35% 磷酸 + 三乙胺 (pH = 3.0) =15:85	277
恩诺沙星	乙腈:0.35% 磷酸 + 三乙胺 (pH = 3.0) =17:83	277
四环素	乙腈:0.01 mol·L ⁻¹ 草酸 =18:82	280
土霉素	乙腈:0.01 mol·L ⁻¹ 草酸 =18:82	280
磺胺嘧啶	乙腈:0.4% 乙酸 =25:75	262
磺胺二甲氧嘧啶	0.1% 甲酸: 甲醇 =30:70	278

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为催化剂的 SEM 图. 如图 1(a) 所示, 前驱体 ZIF-67 是典型的十二面体结构, 其平均边长约为 164 nm. 从图 1(b) 可以看出, 经过煅烧后得到的实心 Co@NC 催化剂仍然保持了 ZIF-67 的典型结构, 其表面变得粗糙且明显内陷. 而经过刻蚀碳化得到的核壳 Co@NC 催化剂则具有明显的外壳和内核结构 [图 1(c) 和 1(d)].

图 2(a) 显示了实心 Co@NC 催化剂和核壳 Co@NC 催化剂的氮气吸附/解吸等温线. 依据 IUPAC 分类, 实心 Co@NC 催化剂和核壳 Co@NC 催化剂结合了 I 型和 IV 型吸附等温线的特点, 且回滞环为 H4 型, 这表明催化剂有裂隙型的介孔, 属于多级孔复合材料. 由 BET 计算出实心 Co@NC 催化剂和核壳 Co@NC 催化剂的比表面积分别为 169.135 7 m²·g⁻¹ 和 210.318 1 m²·g⁻¹. 使用密度泛函理论 (DFT) 根据氮气吸附/解吸等温线数据得到实心



(a) ZIF-67 的 SEM 图, (b) 实心 Co@NC 材料的 SEM 图, (c) 和 (d) 为核壳 Co@NC 材料的 SEM 图

图 1 ZIF-67, 实心 Co@NC 材料和核壳 Co@NC 材料的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of ZIF-67, solid Co@NC and core-shell Co@NC

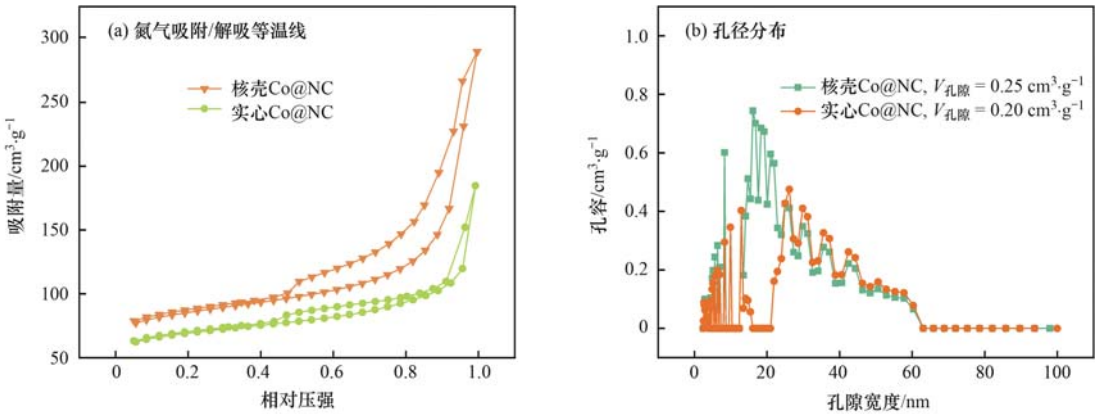
Co@NC 催化剂和核壳 Co@NC 催化剂的孔隙体积分别为 0.20 cm³·g⁻¹ 和 0.25 cm³·g⁻¹ [图 2(b)].

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 进一步研究了核壳 Co@NC 催化剂的元素组成和价态. 如图 3(a) 所示, 在结合能 100 ~ 800 eV 范围内有 4 个明显的峰, 分别对应于 C、N、O 和 Co 的特征峰, 表明核壳 Co@NC 催化剂主要含有 C、N、O 和 Co 这 4 种元素. 由 Co 2p XPS 精细图谱可知 [图 3(b)], 位于 779.9 eV 和 781.3 eV 处出现了特征峰, 对应于 Co²⁺ 2p_{3/2} 峰^[24]. 对 N 1s XPS 精细图谱 [图 3(c)] 拟合得到位于 400.5 eV 和 398.8 eV 处的两个特征峰, 分别对应于吡咯-N 和吡啶-N^[25].

2.2 核壳 Co@NC 催化剂活化 PAA 降解 SMX

2.2.1 不同体系降解 SMX 效果

为了探究合成的实心 Co@NC 催化剂和核壳 Co@NC 催化剂的活化性能与结构之间的关系, 对比了不同催化体系对 SMX 的降解效果. 由图 4(a) 可以看出, 单独 PAA 体系在 15 min 内对 SMX 的去除



孔容: 单位质量多孔催化剂所具有的细孔总容积

图 2 实心 Co@NC 材料和核壳 Co@NC 材料的氮气吸附/解吸等温线和孔径分布

Fig. 2 Nitrogen adsorption/desorption isotherm and pore size distribution of solid Co@NC and core-shell Co@NC

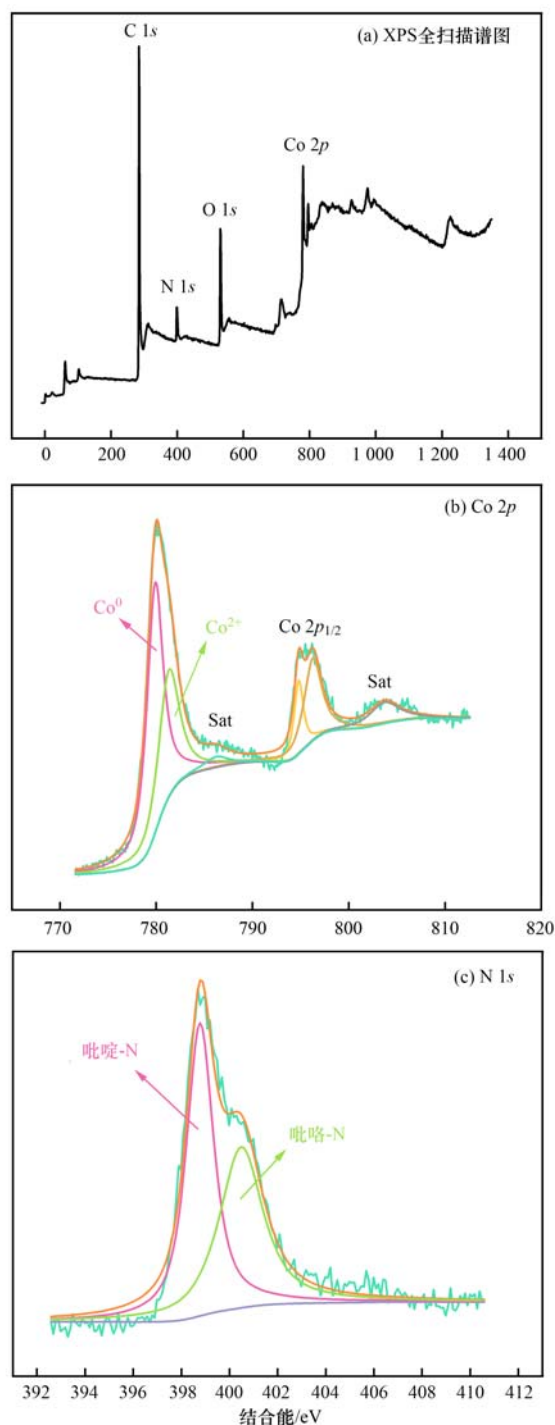


图3 核壳Co@NC材料的XPS图
Fig. 3 XPS image of core-shell Co@NC

率仅为2%,这说明PAA氧化SMX能力较弱.单独的实心Co@NC催化剂和核壳Co@NC催化剂对SMX的吸附量分别仅为3%和9%.然而,PAA在实心Co@NC催化剂和核壳Co@NC催化剂活化下对SMX的去除率在10 min内都达到了100%,这说明本研究制备的两种催化剂可高效活化PAA.实心Co@NC/PAA和核壳Co@NC/PAA体系对SMX的降解曲线均符合伪一级动力学模型,其反应速率常数(k_{obs})分别达到 0.48 min^{-1} 和 0.80 min^{-1} [图4

(b)].由此可见核壳Co@NC催化剂对PAA活化能力显著优于实心Co@NC催化剂,该现象主要归因于两种催化剂的结构不同.首先,核壳Co@NC催化剂表层和核心都具有丰富的活性位点,然而实心Co@NC催化剂只有表面的活性位点发挥活化作用,固体内部活性位点不能被充分利用.此外,核壳Co@NC催化剂壳层有孔道,小分子污染物可以通过而大分子污染物被截留在壳层外面,目标污染物被限制在外壳和内核之间形成的空腔内,有利于选择性地去除目标污染物^[26].因此,核壳Co@NC催化剂丰富的活性位点,以及壳层尺寸排阻和核/壳间限域效应的协同作用使得其具有更佳的活化效果.

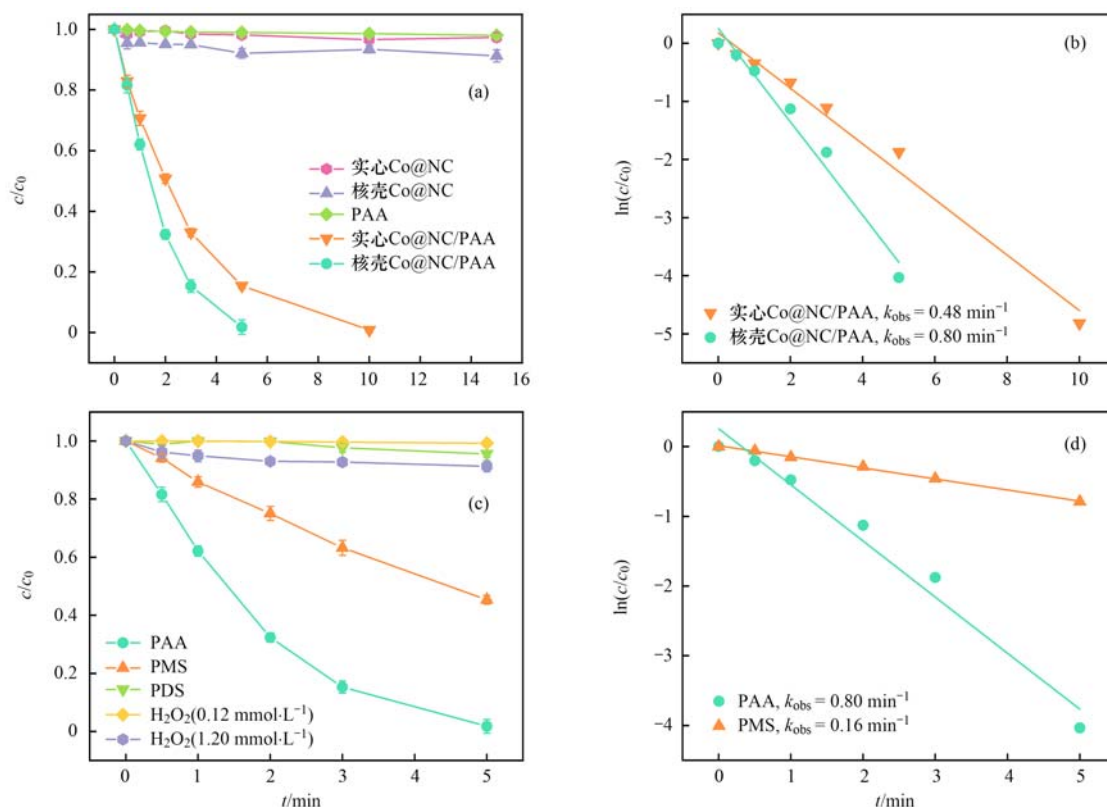
本研究进一步对比了核壳Co@NC催化剂对3种常见氧化剂(H_2O_2 、PMS和PDS)与PAA的活化效果.由图4(c)可见,当氧化剂的浓度均为 $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应时间为5 min时,核壳Co@NC/ H_2O_2 、核壳Co@NC/PDS、核壳Co@NC/PMS和核壳Co@NC/PAA体系对SMX的去除率分别为1%、5%、55%和98%.同时,核壳Co@NC/PAA体系对SMX降解的 k_{obs} 达到了核壳Co@NC/PMS的5倍之多[图4(d)].该实验结果显示,相比于3种常见的氧化剂,核壳Co@NC催化剂活化PAA的效果最佳.本研究所采用的商业化的PAA溶液中同时含有少量 H_2O_2 ($0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的PAA溶液中约含有 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2),而在核壳Co@NC/ H_2O_2 体系中,当 H_2O_2 浓度为 $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,甚至增大至 $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时均不能有效降解SMX,这说明核壳Co@NC/PAA体系中共存的 H_2O_2 对SMX降解所起的作用可以忽略,体系中的活性物种主要由活化PAA产生.

2.2.2 核壳Co@NC催化剂投加量的影响

图5显示了催化剂投加量对SMX降解的影响.当核壳Co@NC催化剂投加量由 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,SMX的降解速率由 0.4 min^{-1} 增加到 2.95 min^{-1} .SMX的降解速率随催化剂投加量增大而加快,其主要原因是核壳Co@NC催化剂投加量的增加使得体系中活性位点增多,PAA与活性位点接触的几率越大,因而可加快活性物种的生成.综合考虑SMX去除效果、环境影响和经济成本等因素,在后续实验中优选的催化剂投加量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2.3 PAA浓度的影响

本研究考察了PAA浓度对SMX降解效果的影响.如图6所示,当PAA的浓度由 $0.03 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大至 $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,SMX的降解速率由 0.09 min^{-1} 显著增至 0.80 min^{-1} .随着PAA浓度增大,可



(a)和(b)为不同催化剂的影响, (b)和(d)为不同氧化剂的影响

图4 不同体系对SMX降解效率和降解动力学的影响

Fig. 4 Effects of different systems on degradation efficiency and degradation kinetics of SMX

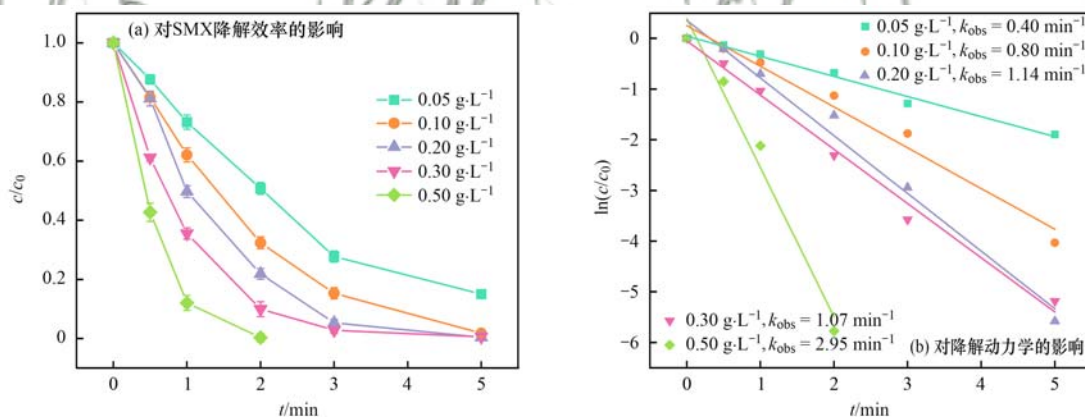


图5 核壳Co@NC投加量对SMX降解效率和降解动力学的影响

Fig. 5 Effects of core-shell Co@NC dosage on degradation efficiency and degradation kinetics of SMX

产生更高浓度的活性物种,从而加速了SMX的降解.然而,当PAA的浓度继续增加至 $0.52 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,SMX的降解速率没有显著增大.其原因是一定量的催化剂只能提供有限的活性位点,同一时刻活化PAA产生的活性物种数量有限.此外,过量的PAA和 H_2O_2 会淬灭部分活性自由基($\text{HO}\cdot$ 和 $\text{R}-\text{O}\cdot$)^[27].因此,单纯地增加PAA浓度并不能持续提高SMX的降解效率,后续实验优选PAA的浓度为 $0.12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2.4 初始pH值的影响

pH值通常是类芬顿催化反应中重要的影响因素

素,本研究考察了在不同初始pH值条件下核壳Co@NC/PAA体系对SMX降解的影响.如图7(a)所示,核壳Co@NC/PAA体系在近中性环境中对SMX的降解效果最佳,当初始pH值为6.0、7.0和8.0时,反应10 min之后SMX的去除率分别达到100%、98%和87%.

在偏碱性条件下对SMX的降解效果不佳,当溶液初始pH值从9.0依次增加到11.0时,SMX去除率从75%降低至10%.一方面,PAA的解离常数($\text{p}K_a$)为8.2,在强碱性条件下主要以 PAA^- 形式存在^[9].测得核壳Co@NC催化剂的等电点(pH_{pzc})为

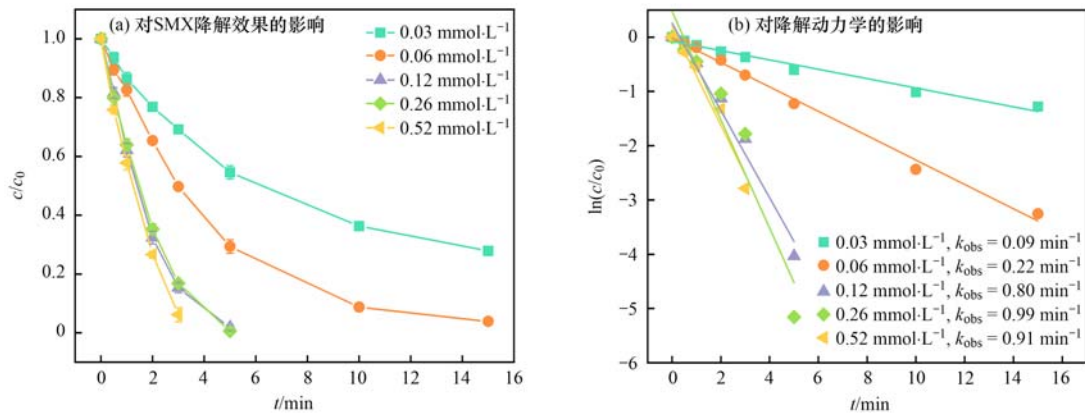


图6 PAA 浓度对 SMX 降解效果和降解动力学的影响

Fig. 6 Effect of PAA concentration on degradation efficiency and degradation kinetics of SMX

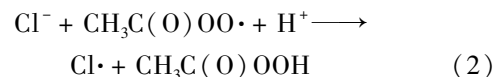
4.2 [图 7(b)], 核壳 Co@NC 催化剂在碱性环境下带负电. 因此, PAA⁻ 和表面带负电荷的催化剂之间存在静电排斥作用, 使得 PAA 活化受阻. 另一方面, 由于强碱性环境会促进核壳 Co@NC 催化剂表面生成氢氧化钴络合物, 使得核壳 Co@NC 催化剂的活性降低. 在酸性条件下也不利于 SMX 降解, 当初始 pH 值从 6.0 依次降至 3.0 时, SMX 的去除率从 100% 降低至 12%. 在酸性环境中 PAA 主要以 PAA⁰ 形式存在, PAA⁰ 比较稳定, 不易于被活化产生活性物种^[12,28].

2.2.5 水体中基质的影响

碳酸氢根 (HCO_3^-) 作为高级氧化体系一种常见的自由基淬灭剂, 本研究特别关注了不同浓度 HCO_3^- 对核壳 Co@NC/PAA 体系降解 SMX 的影响. 如图 8 所示, HCO_3^- 明显抑制了 SMX 的降解, 当 HCO_3^- 浓度从 0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SMX 的去除率从 98% 下降到 21%. SMX 的降解速率由 0.80 min^{-1} 降低到 0.05 min^{-1} . HCO_3^- 是常见的 $\cdot\text{OH}$ 淬灭剂, 然而 HCO_3^- 和 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 之间的反应速率常数非常低^[29]. 由此可知, HCO_3^- 对 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 可能的淬灭作用不是抑制 SMX 降解的主要原因. HCO_3^-

对 SMX 降解的抑制作用可能归因于 HCO_3^- 淬灭了 $\text{HO}\cdot$ 以及 HCO_3^- 与催化剂表面 Co(II) 生成非活性的 $\text{Co(II)}-\text{HCO}_3^-$ 复合物, 使得核壳 Co@NC 催化活性降低^[9].

水环境存在的氯离子 (Cl^-) 也是高级氧化体系中常见的影响因素. 图 9 为不同浓度 Cl^- 对核壳 Co@NC/PAA 体系中 SMX 降解效果的影响, 当 Cl^- 浓度从 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SMX 的降解速率由 0.80 min^{-1} 降低到 0.44 min^{-1} , 表明体系中存在的 Cl^- 对 SMX 的降解有一定的抑制作用. 其原因可能是 Cl^- 与 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 反应生成了以氯为中心的自由基 ($\text{ClOH}\cdot$ 和 $\text{Cl}\cdot$) [见式 (1) ~ (3)]^[29,30], 然而以氯为中心的自由基氧化 SMX 能力较弱^[31]. 有研究报道^[31], 在 Fe^{2+} -zeolite/PAA 体系中观察到 Cl^- 对 SMX 降解效果有显著的负面影响, 这与本研究的结果一致.



腐殖酸是自然水体中典型的有机基质, 本研究

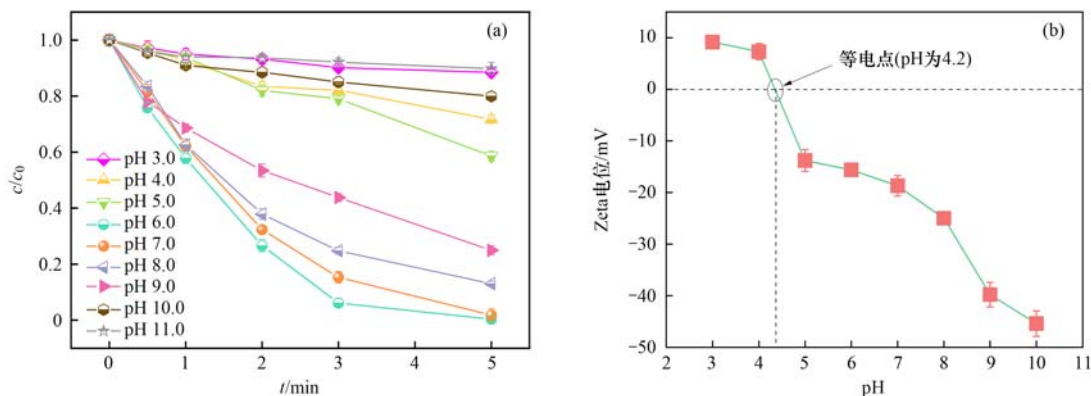
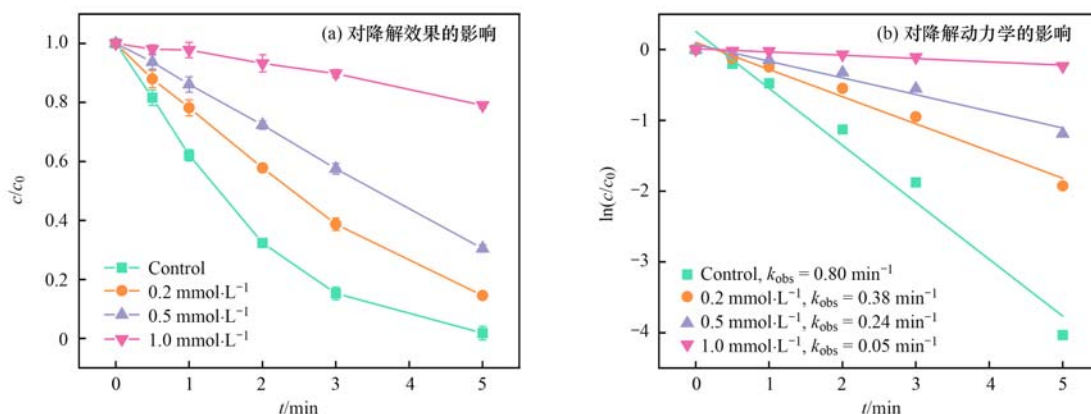
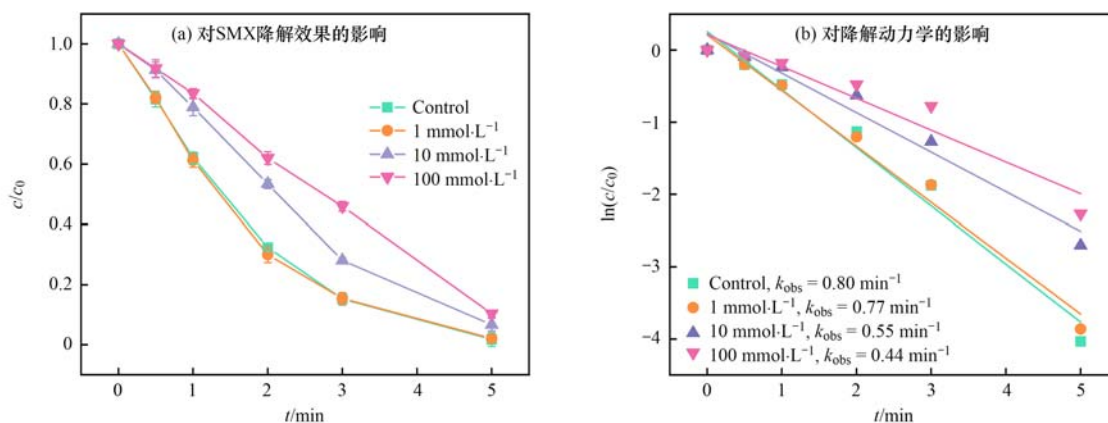


图7 pH 值对 SMX 降解效果的影响和核壳 Co@NC 材料的 Zeta 电位

Fig. 7 Effect of pH value on SMX degradation efficiency and Zeta potential of core-shell Co@NC

图8 不同浓度 HCO_3^- 对 SMX 降解效果和降解动力学的影响Fig. 8 Effects of HCO_3^- concentrations on degradation efficiency and degradation kinetics of SMX图9 不同浓度 Cl^- 对 SMX 降解效果和降解动力学的影响Fig. 9 Effects of Cl^- concentrations on degradation efficiency and degradation kinetics of SMX

选用腐殖酸作为水体中有机基质的代表考察其对核壳Co@NC/PAA体系降解SMX的影响. 图10为不同腐殖酸浓度下SMX的降解效率, 当腐殖酸的浓度由0.001 g·L⁻¹增加到0.005 g·L⁻¹时, SMX的去除率由98%降低到28%, SMX的降解速率由0.80 min⁻¹降低至0.06 min⁻¹. 由此可知, 腐殖酸对SMX降解有明显的抑制作用. 有研究表明腐殖酸可淬灭HO·和R—O·, 其与HO·和R—O·反应的二级速

率常数分别达到了 $2.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{s})^{-1}$ 和 $5.76 \times 10^4 \text{ L} \cdot (\text{mg} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[30]. 此外, 腐殖酸与PAA会竞争催化剂表面的活性位点, 从而不利于活化PAA产生活性自由基.

2.3 核壳Co@NC催化剂活化PAA的机制分析

2.3.1 核壳Co@NC/PAA体系中活性物种鉴别

为了解核壳Co@NC/PAA体系中SMX降解的机制, 本研究通过自由基猝灭实验鉴别了该体系中

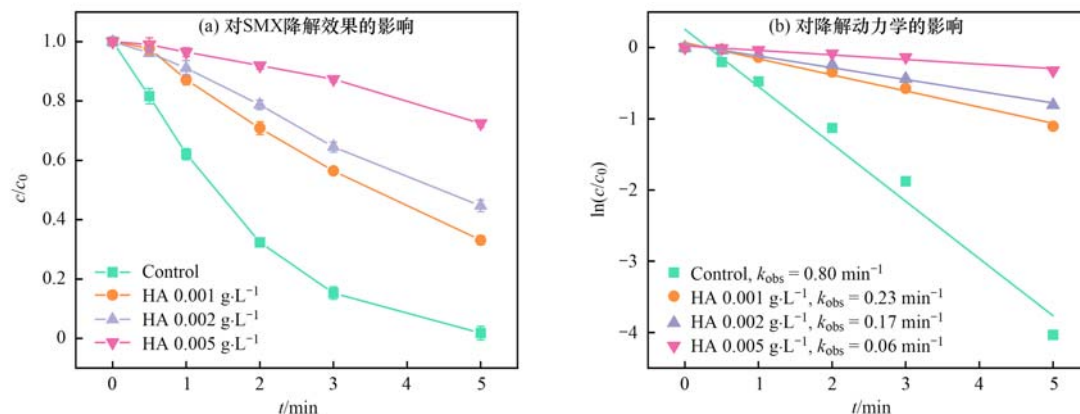


图10 不同浓度 HA 对 SMX 降解效果和降解动力学的影响

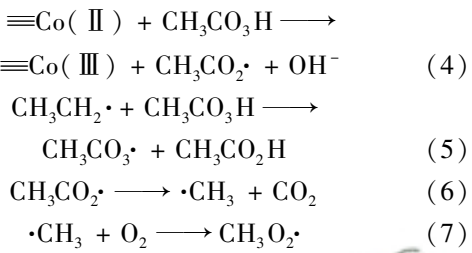
Fig. 10 Effect of HA concentrations on degradation efficiency and degradation kinetics of SMX

主要的活性物种. 有研究表明基于 PAA 的高级氧化体系可能会产生单线态氧 ($^1\text{O}_2$)、 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{R}-\text{O}\cdot$. 其中 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 主要包括乙酰氧自由基 ($\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$)、乙酰过氧自由基 ($\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$)、甲基自由基 ($\text{CH}_3\cdot$) 和甲氧基自由基 ($\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$)^[5].

$^1\text{O}_2$ 可以由 PAA 的自分解过程产生^[5,32]. 叠氮化钠常被作为 $^1\text{O}_2$ 的淬灭剂, 两者反应的速率常数为 $2 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[33]. 如图 11(a) 所示, NaN_3 对 SMX 的降解几乎没有影响, 表明 $^1\text{O}_2$ 对 SMX 的降解贡献可以忽略不计. 添加过量 TBA 常被用于评估 PAA 高级氧化体系中 $\text{HO}\cdot$ 对污染物降解的贡献, 因为 TBA 可快速淬灭 $\text{HO}\cdot$ [k 介于 $(3.8 \sim 7.6) \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 之间]^[33], 但对 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 没有影响. 如图 11(a) 所示, 加入 TBA 之后在 5 min 内 SMX 的去除率从 98% 轻微降到 91%, TBA 对 SMX 的降解表现出微弱的抑制作用, 说明 $\text{HO}\cdot$ 在 SMX 降解中起作用较小.

基于上述结果, $^1\text{O}_2$ 和 $\text{HO}\cdot$ 对 SMX 的降解贡献较小, 因而该体系中 $\text{R}-\text{O}\cdot$ (例如 $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$) 最有可能是关键的活性物种. 为了证明这一推论, 进一步采用甲醇作为淬灭剂来评估 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 所起的作用, 因为甲醇可同时有效淬灭 $\text{HO}\cdot$ [k 为 $6.0 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 和 $\text{R}-\text{O}\cdot$ ^[9]. 如图 11(a) 所示, 加入甲醇之后显著抑制了体系中 SMX 的降解, 该实验结果证明 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 是降解 SMX 的主要活性物质. 在多种 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 中,

$\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ 作为活化 PAA 直接生成的一种一级自由基 [式 (4)], 可以进一步与 PAA 反应生成 $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ [式 (5)]. 此外, $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ 也会快速自分解生成 $\text{CH}_3\cdot$ [式 (6)]^[34]. 生成的 $\text{CH}_3\cdot$ 极易与体系中氧气反应生成 $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ [式 (7)]^[3,17], 其氧化能力远低于 $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$. 因此, $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ 是核壳 Co@NC/PAA 体系降解 SMX 的主要活性物种.



为了直接证明核壳 Co@NC/PAA 体系中有上述自由基生成, 本研究进一步通过 EPR 检测技术, 以 DIPPMPPO 作为 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 的捕获剂, 对核壳 Co@NC/PAA 体系中自由基种类进行鉴别. 对 EPR 谱图进行了拟合, 获得了拟合 EPR 图谱 [图 11(b)] 和超精细分裂常数 (表 2). 超精细分裂常数直接表明该体系中存在 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$. 此外, 通过拟合 EPR 图谱 [图 11(b)] 也可以清楚地观察到 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ 与捕获剂的加合物, 它们分别具有典型的 8、12 和 12 线. 由于 $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ 的高度不稳定性及拟合数据的缺失, 从拟合 EPR 图谱中没有获得 $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ 的捕获物信息.

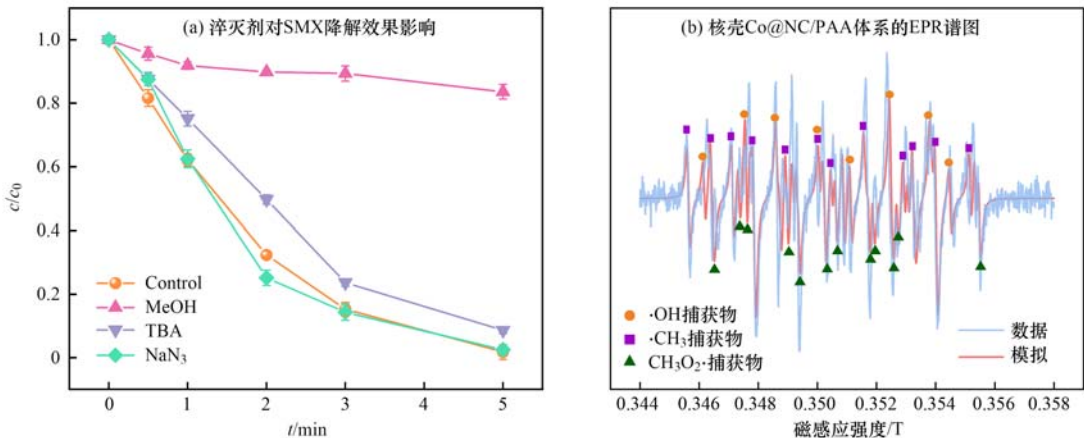


图 11 淬灭剂对 SMX 降解效果的影响和核壳 Co@NC/PAA 体系的 EPR 谱图

Fig. 11 Effect of quencher on SMX degradation efficiency and EPR spectrum of core-shell Co@NC/PAA system

表 2 核壳 Co@NC/PAA 体系的 ESR 参数

Table 2 ESR parameters of core-shell Co@NC/PAA system

自由基	$\alpha_{\text{N}} \times 10^{-5}/\text{T}$		$\alpha_{\text{H}} \times 10^{-5}/\text{T}$		$\alpha_{\text{p}} \times 10^{-5}/\text{T}$	
	本研究	文献[32]	本研究	文献[32]	本研究	文献[32]
$\text{HO}\cdot$	1.44	1.41	1.33	1.32	4.73	4.66
$\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$	1.12	1.03	1.35	1.37	5.12	5.09
$\text{CH}_3\cdot$	1.50	1.51	2.25	2.26	4.62	4.71
$\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$	1.42	1.41	1.19	1.11	4.32	4.67

2.3.2 SMX 的降解路径分析

如图 12 所示, SMX 经核壳Co@NC/PAA 体系降解后, 通过 U-HPLC-Q-Exactive Orbitrap HRMS 共检测出了 4 种主要的转化产物, 包括 TP-269、TP-283、TP-347 和 TP-518. 基于检测到的产物, 推测出核壳Co@NC/PAA 体系中 SMX 的降解路径, 主要有以下 3 种不同路径.

在途径 I 中, SMX 苯胺环上的 $-NH_2$ 基团易受 $R-O\cdot$ 攻击, 被氧化生成 nitroso-SMX, 之后进一步

转化为 nitro-SMX (TP-283)^[9]; 在途径 II 中, 由于 SMX 的苯胺环上 $-NH_2$ 基团的氢原子比较活跃, $R-O\cdot$ 与苯胺环上 $-NH_2$ 基团发生脱氢反应生成以氮为中心的自由基, 该自由基与 hydroxyl-SMX 发生偶联反应生成 azo-SMX (TP-518)^[9]; 此外, SMX 的 S—N 键断裂生成的另一种以氮为中心的自由基与 SMX 偶联反应生成 TP-347^[31]; 在途径 III 中, SMX 的苯胺环上发生了羟基化反应得到 hydroxyl-SMX (TP-269)^[9,12,35].

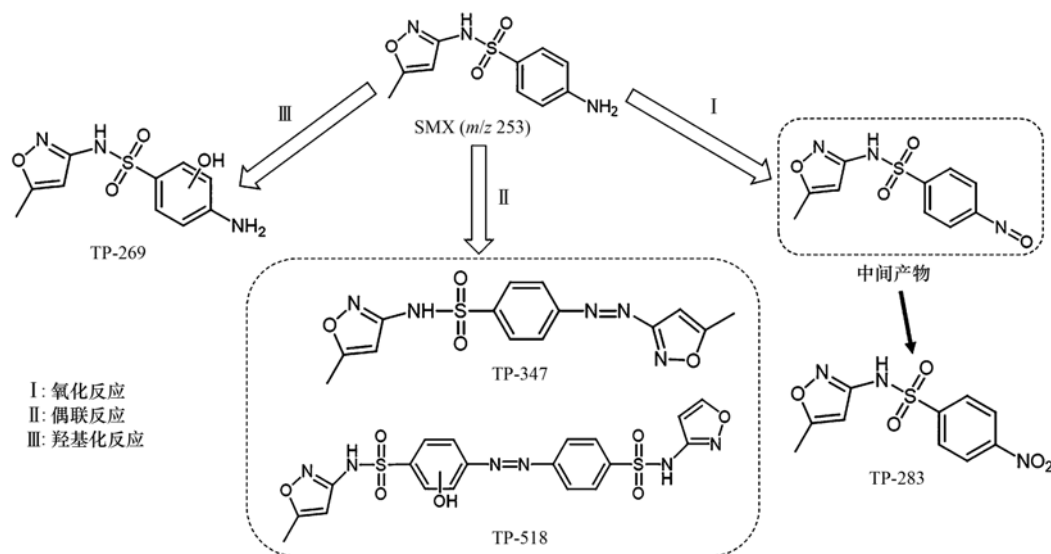


图 12 SMX 可能的降解路径

Fig. 12 Possible degradation paths of SMX

2.4 核壳Co@NC/PAA 体系降解多种有机污染物

本文进一步研究了核壳Co@NC/PAA 体系对 12 种新型有机污染物的降解效果, 包括 *p*-CBA、CBZ、苯酚、CIP、NOR、ENF、TTC、OTC、SDZ、SDM、RhB 和 MB. 如图 13 所示, 核壳Co@NC/PAA 体系对苯酚、CBZ 和 *p*-CBA 的降解效率有限, 反应 15 min 后其去除率分别为 68%、60% 和 16%, 表明 $R-O\cdot$ 对这些化合物的反应活性较低. 然而核壳Co@NC/PAA 体系可显著降解氟喹诺酮类 (CIP、ENF、NOR)、四环素类 (TTC、OTC)、磺胺类 (SDZ、SDM) 抗生素和染料 (RhB、MB). 更具体地说, 在 5 min 内 TTC、OTC、SDM 和 RhB 去除率达到了 95% 以上, 在 10 min 时 SDZ 的去除率达到了 99%, 在 15 min 时 CIP、ENF、NOR 和 MB 去除率达到了 97% 以上. $R-O\cdot$ 对富电子的官能团表现出高活性^[17], 上述有机化合物中含有富电子的官能团 (如伯胺基团和仲胺基团), 因此核壳Co@NC/PAA 体系能高效降解这 9 种有机污染物.

2.5 核壳Co@NC催化剂的循环稳定性

催化剂的可重复利用性是实际应用中必须要考虑的关键因素, 是衡量其性能的重要指标之一. 本研

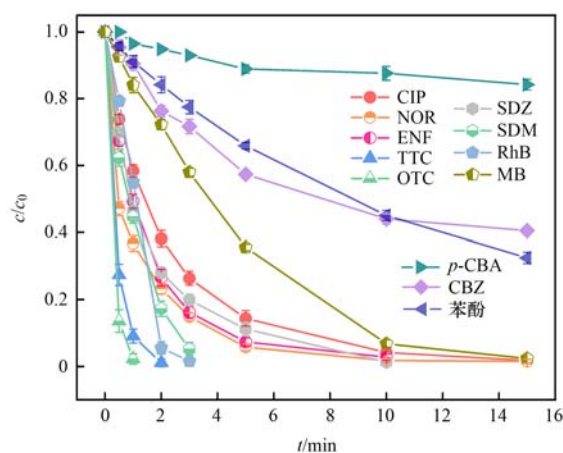


图 13 12 种有机污染物的降解效果

Fig. 13 Degradation efficiency of 12 emerging organic pollutants

究通过循环利用实验来评估核壳Co@NC催化剂活化 PAA 的可重复利用性. 如图 14 所示, 进行 4 次循环实验后, SMX 的去除率仅由 100% 降低到 92.5%, 表明核壳Co@NC在循环实验过程中保持了较好的活化性能, 具有良好的重复利用性能. 核壳Co@NC 催化性能的略微降低可能是由于 SMX 降解的中间产物吸附在核壳Co@NC催化剂表面, 不利于 PAA 与活性位点接触. 此外, 由于核壳Co@NC催化剂具

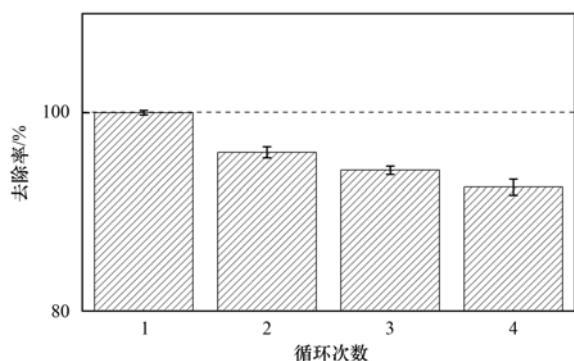


图 14 核壳Co@NC重复使用对 SMX 的去除效果

Fig. 14 Degradation efficiency of SMX with uses of core-shell Co@NC

有磁性,便于在实际应用中回收利用。

3 结论

(1)核壳Co@NC催化剂能高效活化 PAA 产生活性物种,归因于该催化剂具有丰富的活性位点,以及壳层尺寸排阻和核/壳间限域效应的协同作用。

(2)核壳Co@NC/PAA 体系在近中性环境中对 SMX 的降解效果最佳,酸性和碱性环境都不利于 SMX 降解;水体中常见阴离子(HCO_3^- 、 Cl^-)和腐殖酸对 SMX 降解有抑制作用。

(3) $\text{CH}_3\text{CO}_2\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{CO}_3\cdot$ 是核壳 Co@NC/PAA 体系中降解 SMX 的主要活性物种,而 $\text{HO}\cdot$ 所起作用较小。

(4)核壳Co@NC/PAA 体系可高效降解氟喹诺酮类(CIP、ENF 和 NOR)、四环素类(TTC 和 OTC)和磺胺类(SDZ 和 SDM)等抗生素和染料(RhB 和 MB)。

(5)循环利用实验表明,核壳Co@NC催化剂在活化 PAA 过程中表现出良好的重复利用性,循环 4 次 SMX 的去除率仅由 100% 降低到 92.5%。

参考文献:

- [1] Domínguez Henao L, Turolla A, Antonelli M. Disinfection by-products formation and ecotoxicological effects of effluents treated with peracetic acid: a review[J]. Chemosphere, 2018, **213**: 25-40.
- [2] Zhang L L, Chen J B, Zhang Y L, et al. Activation of peracetic acid with cobalt anchored on 2D sandwich-like MXenes (Co@MXenes) for organic contaminant degradation: high efficiency and contribution of acetylperoxyl radicals[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, **297**, doi: 10.1016/j.apcath.2021.120475.
- [3] Zhang L L, Chen J B, Zhang Y L, et al. Highly efficient activation of peracetic acid by nano-CuO for carbamazepine degradation in wastewater: the significant role of H_2O_2 and evidence of acetylperoxy radical contribution [J]. Water Research, 2022, **216**, doi: 10.1016/j.watres.2022.118322.
- [4] Peng B Y, Su Y M, Chen Z B, et al. Biodegradation of polystyrene by dark (*Tenebrio obscurus*) and yellow (*Tenebrio molitor*) mealworms (Coleoptera: Tenebrionidae) [J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53** (9): 5256-5265.
- [5] Ao X W, Eloranta J, Huang C H, et al. Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: a review[J]. Water Research, 2021, **188**, doi: 10.1016/j.watres.2020.116479.
- [6] Chen J B, Xu J, Liu T C, et al. Oxidation of tetracycline antibiotics by peracetic acid: reaction kinetics, mechanism, and antibacterial activity change[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **431**, doi: 10.1016/j.cej.2021.134190.
- [7] Dong S Q, Liu Y Z, Feng L, et al. Oxidation of pyrazolone pharmaceuticals by peracetic acid: kinetics, mechanism and genetic toxicity variations[J]. Chemosphere, 2022, **291**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132947.
- [8] Wang Z R, Fu Y S, Peng Y L, et al. $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ enhanced degradation of diclofenac by Cu(II)-activated peracetic acid: efficiency and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2021, **277**, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119434.
- [9] Wang Z P, Wang J W, Xiong B, et al. Application of cobalt/peracetic acid to degrade sulfamethoxazole at neutral condition: efficiency and mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(1): 464-475.
- [10] Zhou F Y, Lu C, Yao Y Y, et al. Activated carbon fibers as an effective metal-free catalyst for peracetic acid activation: implications for the removal of organic pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **281**: 953-960.
- [11] Yuan D L, Yang K, Pan S Y, et al. Peracetic acid enhanced electrochemical advanced oxidation for organic pollutant elimination[J]. Separation and Purification Technology, 2021, **276**, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119317.
- [12] Wang J W, Wan Y, Ding J Q, et al. Thermal activation of peracetic acid in aquatic solution: the mechanism and application to degrade sulfamethoxazole [J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(22): 14635-14645.
- [13] Hassaballah A H, Bhatt T, Nyitrai J, et al. Inactivation of *E. coli*, *Enterococcus* spp., somatic coliphage, and *Cryptosporidium parvum* in wastewater by peracetic acid (PAA), sodium hypochlorite, and combined PAA-ultraviolet disinfection [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2020, **6** (1): 197-209.
- [14] Hollman J, Dominic J A, Achari G. Degradation of pharmaceutical mixtures in aqueous solutions using UV/peracetic acid process: kinetics, degradation pathways and comparison with UV/ H_2O_2 [J]. Chemosphere, 2020, **248**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.125911.
- [15] Rizzo L, Agovino T, Nahim-Granados S, et al. Tertiary treatment of urban wastewater by solar and UV-C driven advanced oxidation with peracetic acid: effect on contaminants of emerging concern and antibiotic resistance[J]. Water Research, 2019, **149**: 272-281.
- [16] Zhang T Q, Huang C H. Modeling the kinetics of UV/peracetic acid advanced oxidation process[J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(12): 7579-7590.
- [17] Kim J, Du P H, Liu W, et al. Cobalt/peracetic acid: advanced oxidation of aromatic organic compounds by acetylperoxyl radicals [J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54** (8): 5268-5278.
- [18] Wu W, Tian D, Liu T C, et al. Degradation of organic compounds by peracetic acid activated with Co_3O_4 : a novel advanced oxidation process and organic radical contribution[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **394**, doi: 10.1016/j.cej.

- 2020, 124938.
- [19] Chen L Y, Wang J F, Shen X S, *et al.* ZIF-67@ Co-LDH yolk-shell spheres with micro-/meso-porous structures as vehicles for drug delivery[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, **6**(11): 3140-3145.
- [20] Lin H, Liu Y C, Ye W Y, *et al.* Controlled synthesis of nitrogen-doped yolk-shell carbon nanospheres; tailoring yolk size for lithium-sulfur batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, **5**(7): 9514-9522.
- [21] Wang C H, Wang H Y, Na J, *et al.* 0D- 1D hybrid nanoarchitectonics; tailored design of FeCo @ N-C yolk-shell nanoreactors with dual sites for excellent Fenton-like catalysis [J]. *Chemical Science*, 2021, **12**(46): 15418-15422.
- [22] Wang G H, Chen K, Engelhardt J, *et al.* Scalable one-pot synthesis of yolk-shell carbon nanospheres with yolk-supported Pd nanoparticles for size-selective catalysis [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, **30**(8): 2483-2487.
- [23] Domínguez-Henao L, Turolla A, Monticelli D, *et al.* Assessment of a colorimetric method for the measurement of low concentrations of peracetic acid and hydrogen peroxide in water [J]. *Talanta*, 2018, **183**: 209-215.
- [24] Wei L, Dong X L, Yang Y M, *et al.* Co-O-P composite nanocatalysts for hydrogen generation from the hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**(18): 10745-10753.
- [25] Yi L H, Peng X Q, Meng Y, *et al.* N-Doped carbon-coated Co₂P-supported Au nanocomposite as the anode catalyst for borohydride electrooxidation [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, **45**(32): 14779-14788.
- [26] Xia Y Y, Xu L. Fabrication and catalytic property of an Ag@ poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) yolk/shell structure [J]. *Synthetic Metals*, 2010, **160**(7-8): 545-548.
- [27] Kim J, Zhang T Q, Liu W, *et al.* Advanced oxidation process with peracetic acid and Fe(II) for contaminant degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(22): 13312-13322.
- [28] Dai Y H, Qi C D, Cao H, *et al.* Enhanced degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated peracetic acid under alkaline condition: influencing factors and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, **288**, doi: 10.1016/j.seppur.2022.120716.
- [29] Chen S A, Cai M Q, Liu Y Z, *et al.* Effects of water matrices on the degradation of naproxen by reactive radicals in the UV/peracetic acid process [J]. *Water Research*, 2019, **150**: 153-161.
- [30] Yuan D L, Yang K, Zhu E Y, *et al.* Peracetic acid activated with electro-Fe²⁺ process for dye removal in water[J]. *Coatings*, 2022, **12**(4), doi: 10.3390/coatings12040466.
- [31] Wang S X, Wang H B, Liu Y Q, *et al.* Effective degradation of sulfamethoxazole with Fe²⁺-zeolite/peracetic acid [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, **233**, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115973.
- [32] Wang J W, Wang Z P, Cheng Y J, *et al.* Molybdenum disulfide (MoS₂): A novel activator of peracetic acid for the degradation of sulfonamide antibiotics [J]. *Water Research*, 2021, **201**, doi: 10.1016/j.watres.2021.117291.
- [33] Yin R L, Guo W Q, Wang H Z, *et al.* Selective degradation of sulfonamide antibiotics by peroxymonosulfate alone: direct oxidation and nonradical mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **334**: 2539-2546.
- [34] Zhou X F, Wu H W, Zhang L L, *et al.* Activation of peracetic acid with lanthanum cobaltite perovskite for sulfamethoxazole degradation under a neutral pH: the contribution of organic radicals [J]. *Molecules*, 2020, **25**(12), doi: 10.3390/molecules25122725.
- [35] Wang J W, Xiong B, Miao L, *et al.* Applying a novel advanced oxidation process of activated peracetic acid by CoFe₂O₄ to efficiently degrade sulfamethoxazole [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **280**, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119422.

CONTENTS

Pollution Characteristics and Factors Influencing the Reduction in Ambient PM _{2.5} in Beijing from 2018 to 2020	LIU Bao-xian, LI Qian, SUN Rui-wen, <i>et al.</i>	(2409)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of Secondary Aerosol in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration in Winter	YAO Qing, YANG Xu, TANG Ying-xiao, <i>et al.</i>	(2421)
Changes in Secondary Inorganic Ions in PM _{2.5} at Different Pollution Stages Before and After COVID-19 Control	JIANG Nan, HAO Xue-xin, HAO Qi, <i>et al.</i>	(2430)
On-line Measurement of Trace Elements in PM _{2.5} in Winter in Urban Taiyuan, China: Levels and Source Apportionment	CUI Yang, GUO Li-li, LI Hong-yan, <i>et al.</i>	(2441)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon Over the Eastern Tibetan Plateau	WANG Hong-lei, LIU Si-han, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i>	(2450)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds in Zhanjiang in Summer	PANG Xiao-die, GAO Bo, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i>	(2461)
Ozone Pollution Characteristics and Sensitivity During the Ozone Pollution Days in Summer 2021 of Xinxiang City	HOU Mo, JIANG Xiao-mei, ZHAO Wen-peng, <i>et al.</i>	(2472)
Influence of Typhoon Nangka Process on Ozone Pollution in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i>	(2481)
Health Impacts of Air Pollution in Tianjin	HUA Kun, LUO Zhong-wei, JIA Bin, <i>et al.</i>	(2492)
Analysis of Change and Driving Factors of River Environmental Quality in China from 2002 to 2020	YANG Chuan-xi, XUE Yan, GAO Chang, <i>et al.</i>	(2502)
Spatiotemporal Pattern and Driving Force Analysis of Ecological Environmental Quality in Typical Ecological Areas of the Yellow River Basin from 1990 to 2020	WANG Fang, LI Wen-hui, LIN Yan-min, <i>et al.</i>	(2518)
Response of Water Quality in Small Reservoirs to Landscape Composition, Landscape Configuration, and Reservoir Characteristics in the Upper Reaches of the Yangtze River During Dry Season	ZHONG Yong-lin, RAN Jiao-jiao, WEN Wen, <i>et al.</i>	(2528)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Endocrine Disrupting Chemicals in Drains Flowing into the Yellow River of Ningxia	LI Ling-yun, GAO Li, ZHENG Lan-xiang, <i>et al.</i>	(2539)
Occurrence Characteristics of Microplastics and Metal Elements in the Surface Water of Huangpu River and Their Associations with Metal Resistance Genes	LU Jia-wei, XU Chen-ye, HU Chun, <i>et al.</i>	(2551)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Urban River Surface Sediments from the Lanzhou Reach of the Yellow River	LI Jun, LI Xu, LI Kai-ming, <i>et al.</i>	(2562)
Distribution and Release Potential of Soil Phosphorus Fractions in Water-level Fluctuation Zone of the Tributary Bay, Three Gorges Reservoir	ZHANG Xue, ZHU Bo, <i>et al.</i>	(2574)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of Lake in Huoqiu County	LIU Hai, ZHAO Guo-hong, <i>et al.</i>	(2583)
Analysis of Influencing Factors of Chlorophyll-a in Lake Taihu Based on Bayesian Network	LIU Jie, HE Yun-chuan, DENG Jian-ming, <i>et al.</i>	(2592)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Shunping County, Hebei Province	LIU Yuan-qing, ZHOU Le, LÜ Lin, <i>et al.</i>	(2601)
Distribution, Transformation, and Fate of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water Treatment	ZHONG Ting-ting, LIN Tao, LIU Wei, <i>et al.</i>	(2613)
Removal of Cr(VI) via a Nickel Ferrite/Activated Carbon Composite Under Batch Experiments: Study of Characterization, Performance, and Mechanism	ZHANG Hua, LI Rong-hua, CHEN Jin-xiong, <i>et al.</i>	(2622)
Degradation of SMX with Peracetic Acid Activated by Nano Core-shell Co@NC Catalyst	ZHENG Ting-lu, ZHANG Long-long, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i>	(2635)
Adsorption Characteristics of Arsenic and Cadmium by FeMnNi-LDH Composite Modified by Fulvic Acid and Its Mechanisms	HE Ya-xin, KE Xin-yi, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i>	(2646)
Adsorption Mechanism for Phosphate in Aqueous Solutions of Calcium/Aluminum-rich Sludge Biochar Composite	OUYANG Zhu, CAO Lu, WANG Bing-qian, <i>et al.</i>	(2661)
Sludge Biochar Modified by B-doped and Its Adsorption Behavior and Mechanism of 1,2-DCA in Water	ZHOU Jia-wei, SHI Wei-lin, XU Wei, <i>et al.</i>	(2671)
Response of Forest Ecosystems to Decreasing Atmospheric Nitrogen Deposition	XIE Dan-ni, YANG Dong-xing, DUAN Lei, <i>et al.</i>	(2681)
Impacts of Climate Change and Human Activities on Vegetation Restoration in Typical Grasslands of China	ZHANG Liang-xia, YUE Xiao, ZHOU De-cheng, <i>et al.</i>	(2694)
Spatial-temporal Variation in Net Primary Productivity in Terrestrial Vegetation Ecosystems and Its Driving Forces in Southwest China	XU Yong, HUANG Hai-yan, DAI Qiang-yu, <i>et al.</i>	(2704)
Effects of Different Carbon Inputs on Soil Stoichiometry in Tianshan Mountains	MA Xin-yu, GONG Lu, ZHU Hai-qiang, <i>et al.</i>	(2715)
Effects of Nitrogen and Phosphorus Addition on Soil Nutrient Content and Stoichiometry in Desert Grassland	LIU Shu-xuan, AN Hui, ZHANG Xin-wen, <i>et al.</i>	(2724)
Effect of <i>Spartina alterniflora</i> Invasion on Soil C:N:P Stoichiometry in Coastal Wetland of Hangzhou Bay	LI Wen-qi, XIANG Qi, XIE Xue-feng, <i>et al.</i>	(2735)
Effects of 24 Years Different Straw Return on Soil Carbon, Nitrogen, Phosphorus, and Extracellular Enzymatic Stoichiometry in Dryland of the Loess Plateau, China	YAO Zhi-xia, ZHOU Huai-ping, XIE Wen-yan, <i>et al.</i>	(2746)
Carbon Sequestration Characteristics Under Natural Vegetation Restoration in Ziwlun Area of the Loess Plateau	XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, WANG Hao-jia, <i>et al.</i>	(2756)
Effects of Short-term Nitrogen Addition on Soil Organic Carbon Components in <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Plantation	JIAN Jun-nan, LIU Wei-chao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i>	(2767)
Response of Soil Organic Carbon Accumulation in Paddy Fields in Fujian Province to Future Temperature Increases	CHE Yan, QIU Long-xia, WU Ling-yun, <i>et al.</i>	(2775)
Species, Habitat Characteristics, and Screening Suggestions of Cadmium Hyperaccumulators in China	ZHAO Xiao-feng, LEI Mei, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i>	(2786)
Research Progress on Spatial Differentiation and Influencing Factors of Soil Heavy Metals Based on Geographical Detector	GONG Cang, WANG Shun-xiang, LU Hai-chuan, <i>et al.</i>	(2799)
Geochemical Background and Baseline Value of Soil Chemical Elements in Hebei Province	ZHANG Li-ting, CHENG Hang-xin, XIE Wei-ming, <i>et al.</i>	(2817)
Distribution Characteristics, Ecological Risks, and Source Identification of Heavy Metals in Cultivated Land Under Non-grain Production	QIU Le-feng, ZHU Jin-xia, PAN Yi, <i>et al.</i>	(2829)
Source Analysis and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Arable Soil at the Geological High Background, Based on the Township Scale	YU Fei, WANG Jia-bin, WANG Rui, <i>et al.</i>	(2838)
Solid-solution Partitioning Coefficients and Environmental Risk of Cd and Pb in Soil in Chang-Zhu-Tan Area	LI Yu-ying, PENG Chi, LIU Le-le, <i>et al.</i>	(2849)
Ecological Risk and Migration Patterns of Heavy Metals in Soil and Crops in the Lead-Zinc Mining Area in Guizhou, China	MA Hong-hong, ZHANG Li, GUO Fei, <i>et al.</i>	(2856)
Mercury Pollution in Dryland Soil and Evaluation of Maize Safety Production in Guizhou Province	MA Li-jun, ZHOU Lang, SONG Bo, <i>et al.</i>	(2868)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs in the Soil of Wild <i>Forsythia Suspensa</i> in Shanxi	GUO Jia-jia, WANG Qi, KANG Min-jie, <i>et al.</i>	(2879)
Effects of P on the Uptake and Transport of Cd and As in Wheat Seedlings	WANG Yun, ZHAO Peng, LI Guang-xin, <i>et al.</i>	(2889)
Effects of Silicon Application on Arsenic Sequestration in Iron Plaque and Arsenic Translocation in Rice	LI Lin-feng, WEN Wei-fa, XU Zi-sheng, <i>et al.</i>	(2899)
Characteristics of Soil Microbial Community in Different Habitats in the Process of Ecological Restoration of Haifeng Wetland in Guangdong	MA Jiao-jiao, GAO Chang-jun, YI Xiao-qing, <i>et al.</i>	(2908)
Taxonomic and Functional Diversity of Soil Microbial Communities in Subalpine Meadow with Different Degradation Degrees in Mount Wutai	LUO Zheng-ming, LIU Jin-xian, HU Yan-qiu, <i>et al.</i>	(2918)
Effects of the Transformation from Natural Alpine Grassland to Mixed Artificial Grassland on the Characteristics of Soil Microbial Community	YU Hao, LIU Yue, DENG Ye, <i>et al.</i>	(2928)
Effects of Chinese Milk Vetch Returning Incorporated with Chemical Fertilizer Reduction on the Composition and Function of Soil Bacterial Communities in Paddy Fields	ZHANG Ji-shi, LIU Chun-zeng, ZHENG Chun-feng, <i>et al.</i>	(2936)
Effects of Long-term Sod Cultivation on Chinese Hickory Plantation Soil Fungal Community and Enzyme Activities	HU Ying-bing, LIANG Chen-fei, JIN Jin, <i>et al.</i>	(2945)
Effects of Microplastic High-density Polyethylene on Cotton Growth, Occurrence of <i>Fusarium</i> wilt, and Rhizosphere Soil Bacterial Community	ZHANG Hao, SUN Jie, YANG Hui-ying, <i>et al.</i>	(2955)
Nitrogen Metabolism and Flora Characteristics of Bacteria Algae Complex System	ZHAO Zhi-rui, WU Hai-miao, MA Chao, <i>et al.</i>	(2965)
Analysis of Carbon Emissions and Influencing Factors in China Based on City Scale	WU Jian-sheng, JIN Xue-ru, WANG Han, <i>et al.</i>	(2974)
How Do Carbon Trading Policies Affect Industrial Carbon Productivity: Quasi-natural Experiments from Chinese Provincial Data	FANG Qi, LI Shao-ping, <i>et al.</i>	(2983)
Influence of the Classification of Municipal Solid Wastes on the Reduction of Greenhouse Gas Emissions: A Case Study of Qingdao City, China	CHEN Ji-hong, BIAN Rong-xing, ZHANG Ting-xue, <i>et al.</i>	(2995)
Quantitative Analysis of Spatio-temporal Evolution Characteristics of Seasonal Average Maximum Temperature and Its Influence by Atmospheric Circulation in China from 1950 to 2019	SU Yue, LU Chun-yan, HUANG Yu-fei, <i>et al.</i>	(3003)