

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

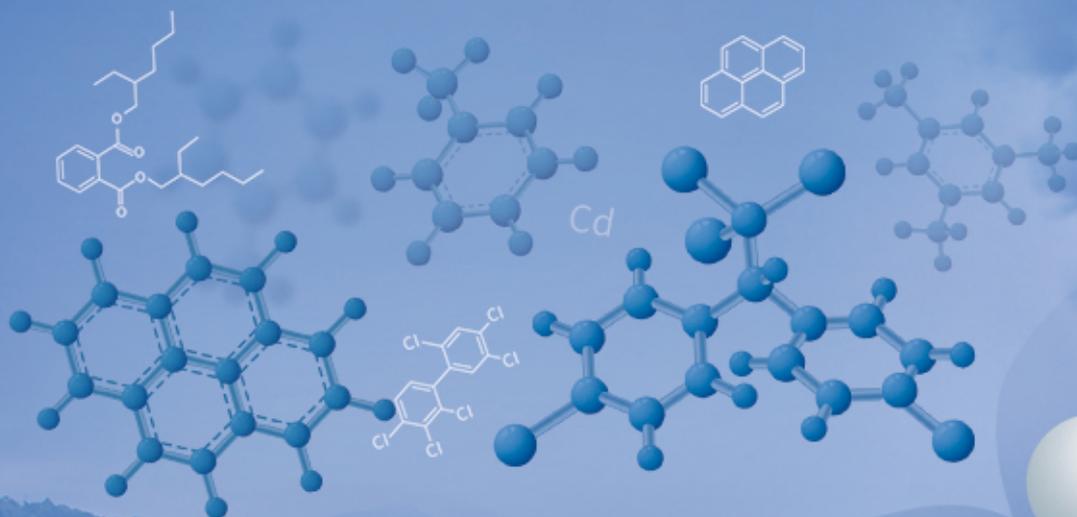
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

升金湖水体优先污染物筛选与风险评价

龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华



PAHs

VOCs

HMs

PCBs

PAEs

OCPs

ANTs

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2021年10月

第42卷 第10期

Vol.42 No.10



目次

PM_{2.5}化学组分连续观测在污染事件源解析中的应用 蔡凡涛, 尚玥, 戴维, 谢鸣捷 (4575)

汾渭平原 PM_{2.5}空间分布的地形效应 黄小刚, 赵景波, 孙从建, 汤慧玲, 梁旭琦 (4582)

华中地区冬季灰霾天气下 PM_{2.5}中重金属污染特征及健康风险评价: 以湖北黄冈为例
..... 李星谕, 毛瑶, 陈展乐, 刘威杰, 程铖, 石明明, 许安, 苏业旺, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (4593)

华北区域大气中羰基化合物体积分数水平及化学反应活性 黄禹, 陈曦, 王迎红, 刘子锐, 唐贵谦, 李杏茹 (4602)

成都市春季 O₃ 污染特征及关键前体物识别 韩丽, 陈军辉, 姜涛, 徐晨曦, 李英杰, 王成辉, 王波, 钱骏, 刘政 (4611)

基于边界观测的长三角某工业区 O₃ 来源特征 黄晴, 黄银芝, 张珊, 金丹, 高松, 修光利 (4621)

廊坊开发区 8~9月 O₃ 污染过程 VOCs 污染特征及来源分析 张敬巧, 王宏亮, 方小云, 刘锐泽, 丁文文, 凌德印, 王淑兰 (4632)

广东省家具行业基于涂料类型的 VOCs 排放特征及其环境影响
..... 曾春玲, 邵霞, 刘锐源, 姚懿娟, 李银松, 侯墨, 刘洋, 范丽雅, 叶代启 (4641)

厦门湾空气质量对新冠疫情管控的响应 徐超, 吴水平, 刘怡靖, 钟雪芬 (4650)

北京平原和延庆地区山谷风异同及对污染的影响 吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 韩婷婷, 邱雨露, 马小会, 李颖芳, 朱晓婉 (4660)

两湖盆地冬季区域大气颗粒物污染特征及独特的风场和下垫面影响
..... 朱燕, 赵天良, 白永清, 徐家平, 孙晓芸, 胡未央, 常嘉成, 杨婕, 朱从祯 (4669)

燃煤电厂颗粒物中硫酸根与硝酸根离子的转化规律 杨柳, 何晴, 盛重义 (4678)

长江流域主要干/支流化学特征及外源酸的影响 王琪, 于爽, 蒋萍萍, 孙平安 (4687)

土地利用对太湖入流河道营养盐的影响 连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 康丽娟, 朱梦圆, 许海 (4698)

基于 eDNA 技术的渭河浮游动物多样性及关键种生态位特征
..... 梁东, 夏军, 宋进喜, 常剑波, 吴琼, 程丹东, 张怡暄, 孔飞鹤, 任源鑫 (4708)

三亚市水体中 PPCPs 的污染水平、分布特征及生态风险评价 任丙南, 耿静 (4717)

升金湖水体优先污染物筛选与风险评价 龚雄虎, 丁琪琪, 金苗, 薛滨, 张路, 姚书春, 王兆德, 卢少勇, 赵中华 (4727)

天目湖沙河水库水生态安全状况长期变化及影响因素 杨文斌, 段文秀, 崔扬, 朱广伟, 吴天浩, 许海, 朱梦圆 (4739)

华中地区供水水库抗生素抗性基因的季节变化及影响因素 张凯, 辛蕊, 李观家, 王倩, 王亚南, 许智恒, 崔向超, 魏巍 (4753)

快速城镇化进程中珠江三角洲硝酸型地下水赋存特征及驱动因素 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 朱亮, 张玉玺 (4761)

盐城地区地表水化学空间特征及控制因素分析 王建, 张华兵, 许君利, 彭俊 (4772)

基于沉积物中总氮和总磷垂向分布与吸附解吸特征的白洋淀清淤深度
..... 周亚婷, 陈兴宏, 李立青, 张伟军, 张美一, 王东升, 王洪杰 (4781)

硼酸和磷酸对 PMS/Co²⁺ 均相催化氧化有机物的影响因素与机制 万琪琪, 陈铸昊, 曹瑞华, 王静怡, 李刚 (4789)

磁性生物炭负载 α-MnO₂ 活化过一硫酸盐降解 2,2',4,4'-四溴联苯醚 李鑫, 尹华, 罗昊昱, 欧阳晓芳, 刘航, 祝铭韩 (4798)

紫外活化过硫酸钠灭活水中噬菌体 MS2 的特性及机制 张崇森, 杨昊明, 王真 (4807)

铈改性水葫芦生物炭对磷酸盐的吸附特性 王光泽, 曾薇, 李帅帅 (4815)

低温地下水净化工艺中氨氮去除性能及机制 李冬, 刘孟浩, 张瑞苗, 曾辉平, 张杰 (4826)

我国城市污泥中重金属的赋存形态与生态风险评价 耿源濛, 张传兵, 张勇, 黄豆豆, 闫姝晓, 孙腾飞, 程柳, 王静, 毛宇翔 (4834)

不同气候类型下污水厂活性污泥中微生物群落比较 杨思航, 秦泽生, 梁漫春 (4844)

部分亚硝化-厌氧氨氧化协同反硝化处理生活污水脱氮除碳 秦彦荣, 袁忠玲, 张明, 张民安, 刘安迪, 付雪, 马娟, 陈永志 (4853)

同步短程硝化-厌氧氨氧化-短程反硝化颗粒污泥培育过程及其性能 周峰, 刘勇弟, 厉巍 (4864)

多种微塑料提取方法在中国典型土壤中的应用 赵小丽, 刘子涵, 从辰宇, 韩剑桥 (4872)

柴达木盆地土壤重金属污染与来源分析 陈亮, 张西营, 唐启亮, 耿盛, 王二龙, 李姜瑶 (4880)

快速城市化区域不同用地类型土壤重金属含量分布特征及生态风险 李梦婷, 沈城, 吴健, 黄沈发, 李大雁, 王敏 (4889)

广西都安县典型水田晒地球化学特征及影响因素 刘飞, 杨柯, 徐仁廷, 唐世琪 (4897)

炭化苹果枝通过减少土壤 DTPA-Cd 降低苹果砷木镉积累和镉伤害 邓波, 荀咪, 张玮玮, 杨洪强 (4908)

海南省集约化种植园中谷物、蔬菜和水果中重金属累积程度及健康风险
..... 杨剑洲, 王振亮, 高健翁, 严慧, 胡树起, 唐世新, 龚晶晶 (4916)

环境中抗生素抗性基因丰度与抗生素和重金属含量的相关性分析: 基于 Web of Science 数据库检索 苗荪, 陈磊, 左剑恶 (4925)

银川市农田土壤中四环素类抗生素的污染特征及生态风险评估 张小红, 陶红, 王亚娟, 马志义, 周泽英 (4933)

施用不同来源粪肥对土壤中抗生素淋溶的影响 李斌绪, 朱昌雄, 宋婷婷, 马金莲, 张治国, 李红娜 (4942)

我国典型森林土壤微生物驱动的氮代谢途径特征解析 吕雪丽, 赵永鹏, 林清火, 彭显龙, 尹云锋, 蒋先军 (4951)

青藏高原高寒湿地春夏两季根际与非根际土壤反硝化速率及 nirS 型反硝化细菌群落特征分析
..... 李玉倩, 马俊伟, 高超, 霍守亮, 夏星辉 (4959)

松嫩平原芦苇湿地退化与修复过程中土壤细菌和甲烷代谢微生物的群落结构
..... 王秋颖, 王娜, 刘颖, 陈功, 何辉, 高婕, 庄绪亮, 庄国强 (4968)

不同轮作休耕下潮土细菌群落结构特征 南镇武, 刘柱, 代红翠, 张磊, 王娜, 徐杰, 刘开昌, 孟维伟, 王旭清 (4977)

稻田土壤光合细菌群落对镉污染的响应 罗路云, 金德才, 王殿东, 陈昂, 张德咏, 曾军, 匡炜, 张卓, 刘勇 (4988)

铁尾矿芦苇根际微生物和根内生菌群落分布及其限制性因子解析 曹曼曼, 王飞, 周北海, 陈辉伦, 袁蓉芳 (4998)

有机无机氮配施对不同程度盐渍土硝化和反硝化作用的影响 周慧, 史海滨, 张文聪, 王维刚, 苏永德, 闫妍 (5010)

水稻产量、稻田 CH₄ 和 N₂O 排放对长期大气 CO₂ 浓度升高的响应 于海洋, 宋开付, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (5021)

原料和热解温度对生物炭中可溶性有机质的影响 闫代红, 马亚培, 宋凯悦, 马红亮, 高人, 尹云锋 (5030)

中国 84 个主要城市大气热岛效应的时空变化特征及影响因子 李宇, 周德成, 闫章美 (5037)

室内建筑装饰装修材料气味物质及其释放研究进展 张万众, 张彭义 (5046)

《环境科学》征订启事 (4814) 《环境科学》征稿简则 (4871) 信息 (4907, 5009, 5029)

硼酸和磷酸对 PMS/Co²⁺ 均相催化氧化有机物的影响因素与机制

万琪琪^{1,2}, 陈铸昊^{1,2}, 曹瑞华^{1,2}, 王静怡^{1,2}, 文刚^{1,2*}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055)

摘要: 基于过一硫酸盐(PMS)的高级氧化方法被广泛用于有机污染物的降解. 本研究以富电子偶氮染料酸性橙7(AO7)为目标有机物, 探究了在硼酸(路易斯酸)和磷酸(布朗斯台德酸)两种不同类型的缓冲液中, PMS/Co²⁺均相催化氧化降解有机物的差异、影响因素及作用机制. PMS/Co²⁺均相催化氧化体系在磷酸盐缓冲液中降解有机物的 k 值高于其在硼酸盐缓冲液中, 而在磷酸盐缓冲液中的前10 s降解率却低于其在硼酸盐缓冲液中. 该体系氧化降解有机物在硼酸和磷酸缓冲液中的差异随着缓冲液、PMS浓度、Co²⁺浓度和pH的变化而有所不同. PMS/Co²⁺体系在磷酸盐缓冲液中主要通过SO₄⁻·或·OH氧化降解有机物, 在硼酸盐缓冲液中, PMS/Co²⁺体系主要通过非自由基途径(¹O₂)降解有机物. 该研究将为PMS均相催化中不同类型缓冲液的应用提供参考.

关键词: PMS/Co²⁺; 硼酸盐; 磷酸盐; 有机物; 自由基; 过一硫酸盐

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)10-4789-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202103022

Role of Borate and Phosphate Buffers in the Degradation of Organic Compounds in a PMS/Co²⁺ System: Influencing Factors and Mechanisms

WAN Qi-qi^{1,2}, CHEN Zhu-hao^{1,2}, CAO Rui-hua^{1,2}, WANG Jing-yi^{1,2}, WEN Gang^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Northwest Water Resource, Environment and Ecology, Ministry of Education, School of Municipal and Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, School of Municipal and Environmental Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Peroxymonosulfate (PMS)-based advanced oxidation processes were widely used for the degradation of organic pollutants. Electron-rich azo dye Acid Orange 7 (AO7) was selected as the target organic matter in this work. The differences, influencing factors, efficiency, and mechanisms of a PMS/Co²⁺ homogeneous system in the degradation of organic pollutants with two different buffers of boric acid (Lewis acid) and phosphoric acid (Bronsted acid) were investigated. The k value of AO7 degradation in the PMS/Co²⁺ homogeneous system with phosphate buffer was greater than that with borate buffer, but the degradation percentage during the first 10 seconds of the reaction was lower in the former case. These differences were affected by buffer concentration, the PMS and Co²⁺ dosages, and pH. In the phosphate buffer, ·OH or SO₄⁻· contributed to organic degradation in the PMS/Co²⁺ system, while in the borate buffer, the nonradical pathway (¹O₂) made a critical contribution to the removal of organics. This study provides a reference for the application of different types of buffers in the homogeneous catalysis of PMS.

Key words: PMS/Co²⁺; borate; phosphate; organics; radicals; peroxymonosulfate (PMS)

近年来,基于过一硫酸盐(KHSO₅, PMS)的高级氧化技术引起国内外学者广泛的研究兴趣,通过一些简单的物理(如光、热和超声等^[1-3])或化学(如金属材料、碳材料和某些化学试剂等^[4-6])的方法可以催化PMS分解产生一系列的自由基,如·OH、SO₄⁻·、¹O₂和O₂⁻·等,这些具有强氧化性的自由基容易自发地选择性或非选择性地攻击水中难以生物降解的有机污染物,或将其转化成其他可生物利用的小分子有机物,或直接矿化成CO₂和H₂O,并且尚未发现有害副产物的产生. PMS作为饮用水产品被列入2013年国家卫生计生委综合监督局发布的相关通告中^[7],因此,基于PMS的高级氧化技术在饮水或污水深度处理的应用前景广阔^[8-11].

PMS的均相催化所用到的催化剂主要有两类,一是金属离子,如Fe²⁺、Co²⁺和Ru³⁺等;二是一些

化学试剂,如醌类有机物和卤素离子等^[5,12,13]. PMS的均相催化过程受溶液pH值的影响较大,还受到水基质的一些成分的影响,如CO₃²⁻、NO₃⁻和NOM等^[14]. 而实验过程中使用的缓冲液成分是否会对PMS均相催化降解有机物的效率产生影响仍需进一步探索.

在生物和化学反应的过程中,反应速率常常会受到pH值变化的影响,因此在实验的体系中使用缓冲溶液代替超纯水来维持反应过程的pH稳定. 常见的缓冲体系有性质稳定的不挥发性缓冲盐,如

收稿日期: 2021-03-03; 修订日期: 2021-03-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51978557); 陕西省杰出青年科学基金项目(2018JC-026); 陕西省重点研发计划项目(2020ZDLSF06-05); 陕西高校青年创新团队项目

作者简介: 万琪琪(1994~),女,博士研究生,主要研究方向为饮用水水源水质安全保障, E-mail: xauatwanqiqi@163.com

* 通信作者, E-mail: hitwengang@163.com

磷酸盐和硼酸盐,还有稳定性较差的挥发性缓冲盐,如乙酸盐和碳酸氢盐^[15].与磷酸等无机含氧酸不同,硼酸(H_3BO_3)作为路易斯酸,分子结构为平面三角形,通过夺取水分子电离的 OH^- 而形成四面体结构的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 来体现其酸性,而不是通过去质子化,身为路易斯碱的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 可被归类为亲核试剂^[16].硼酸盐溶液常作为缓冲液以维持反应体系 pH 的稳定,主要应用缓冲范围为 pH 7 ~ 10^[17].在探索活化或未活化的 PMS 降解有机污染物的效能时,许多反应均是在硼酸盐缓冲液中进行^[18~21],但是关于硼酸盐缓冲液和 PMS 之间相互作用及机制仍有待研究.磷酸盐溶液作为另一种常用缓冲液,在基于 PMS 的高级氧化降解有机污染物的研究中,常被用来控制中性条件^[22~25].本研究在考虑硼酸盐缓冲液对 PMS 的催化氧化降解有机物过程的影响时,选择磷酸盐缓冲液作为对比,探究在两种缓冲液中的异同及其原因.

本研究选择了富电子偶氮染料酸性橙 7(AO7)为目标有机物,比较了 PMS/ Co^{2+} 均相体系在硼酸和磷酸缓冲液中氧化降解有机物的效果,以及不同实验参数条件下该体系在两种缓冲液中降解有机物的效能差异.通过检测 PMS/ Co^{2+} 体系在两种缓冲液中的主要活性物种和反应过程中缓冲液浓度的变化,阐释了 PMS/ Co^{2+} 体系在硼酸盐和磷酸盐缓冲液中降解有机物过程中产生差异的原因,以期为 PMS/ Co^{2+} 均相体系在降解有机物中的实际应用提供一定的理论依据.

1 材料与amp;方法

1.1 主要实验试剂与仪器

2,2,6,6-四甲基哌啶购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,磷酸购自天津市天力化学试剂有限公司,过硫酸氢钾复合盐(Oxone)和 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物购自西格玛奥德里奇(上海)有限公司,酸性橙 7(AO7)购自上海麦克林生化科技有限公司,氢氧化钠、硼酸、硫代硫酸钠和硫酸钴均购自天津市科密欧化学试剂有限公司.本实验中所用化学试剂均为分析纯,用水均采用超纯水机出水.

仪器:热电阴离子色谱仪(Dionex ICS-1000,美国)、电子顺磁共振波谱仪(Bruker A300,德国)和紫外-可见分光光度计[UV2600A,尤尼柯(上海)仪器有限公司].

1.2 PMS/ Co^{2+} 催化降解有机物

1.2.1 Co^{2+} /PMS 在不同缓冲液中的降解效能

配制好 $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硼酸溶液,利用 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液将其 pH 调节至所需值 7.5,

量取 $98 \text{ mL } 0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pH = 7.5 的硼酸溶液倒入干净的 250 mL 的烧杯中,加入 $1 \text{ mL } 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AO7,加入 $1 \text{ mL } 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Co^{2+} ,接着加入 $0.1 \text{ mL } 200 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PMS 引发反应,在反应时间为 10、20、30、60、120、180、300、420 和 600 s 时取样检测 AO7 的浓度.在磷酸溶液中的反应同上.

1.2.2 影响因素的规律探究

PMS 浓度的影响:对于 PMS/ Co^{2+} 体系,将初始 PMS 浓度调整为所需值(0.05、0.1、0.2、0.5 和 $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),另外的实验参数为 $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3BO_3 或 $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3PO_4 、 $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AO7、 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Co^{2+} 和 pH = 7.5.

pH 的影响:通过 NaOH 溶液调节初始的 pH 为 7.0、7.5、8.0 和 9.0,另外的实验参数为 $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3BO_3 或 $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3PO_4 、 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PMS、 $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AO7 和 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Co^{2+} .

硼酸浓度的影响:将初始硼酸盐浓度调整为所需值(0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.20、0.30、0.40 和 $0.60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),另外的实验参数为 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PMS、 $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AO7、 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Co^{2+} 和 pH = 7.5.

磷酸浓度的影响:将初始磷酸盐浓度调整为所需值(0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.20 和 $0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),另外的实验参数为 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PMS、 $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AO7、 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Co^{2+} 和 pH = 7.5.

Co^{2+} 剂量的影响:改变 Co^{2+} 的投加量(0.05、0.1、0.5、1.0 和 $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),另外的实验参数为 $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3BO_3 或 $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3PO_4 、 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PMS、 $100 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AO7 和 pH = 7.5.

1.3 有机物降解机制探究

1.3.1 活性物种的鉴定

电子顺磁共振波谱仪(EPR)测定:在 PMS/ Co^{2+} 体系反应 1 min 时,取 $10 \text{ }\mu\text{L}$ 的样,与 $10 \text{ }\mu\text{L}$ 的 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ DMPO 或 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ TEMP 的溶液混合均匀,立刻进行 EPR 的测定.仪器参数为微波频率 9.85 GHz ,扫描宽度 10 mT ,中心磁场 3.507 mT ,扫描时间为 5.24 s ,调制幅度为 1 mT .

1.3.2 缓冲液的浓度检测

硼酸浓度测定:利用离子色谱法测定硼酸根离子浓度,在有机物降解过程中的不同时间点取样.离子色谱仪参数如下:分析柱与保护柱为 AS23 柱,电导抑制器为 AERS-4 mm,抑制电流为 23 mA ,柱温为 30°C ,淋洗液是量比为 3.7 mol:1.6 mol 的碳酸钠与碳酸氢钠混合液,进样量为 $25 \text{ }\mu\text{L}$.

磷酸浓度测定:采用文献[26]中溶解性正磷酸

盐的测定方法——钼锑抗分光光度法。

1.4 实验数据分析处理

PMS/Co²⁺ 体系对 AO7 的降解过程符合伪一级动力学反应, 根据方程式(1), AO7 降解的表观速率常数(k)就是以 AO7 浓度的自然对数和时间作图求得的斜率, 而表观速率常数的大小可以反映出该降解过程的速度快慢, 通过 k 值来比较体系的氧化能力。

$$d[\text{AO7}]/dt = -k[\text{AO7}] \quad (1)$$

此外, 当除 AO7 降解的反应速率常数关于 PMS 浓度是一阶线性时, 整体反应可以通过二级反应动力学方程式(2)描述:

$$d[\text{AO7}]/dt = -k_{\text{app}}[\text{AO7}][\text{PMS}] \quad (2)$$

式中, k 为 AO7 降解的表观速率常数, $[\text{AO7}]$ 为 AO7 的浓度, t 为反应时间, $[\text{PMS}]$ 为 PMS 的浓度, k_{app} 为二级反应速率常数。

2 结果与讨论

2.1 不同缓冲液对 PMS/Co²⁺ 均相催化氧化有机物的作用

如图 1(a), PMS/Co²⁺ 体系在 0.08 mol·L⁻¹ 的磷酸缓冲液中 10 min 能降解 63% 的 AO7, 而同样时间在相同浓度的硼酸缓冲液中 AO7 降解率只有 50%。

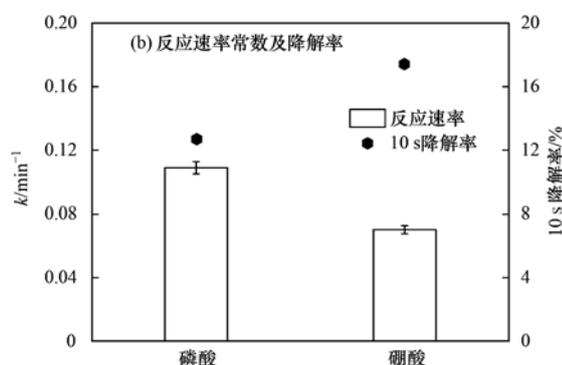
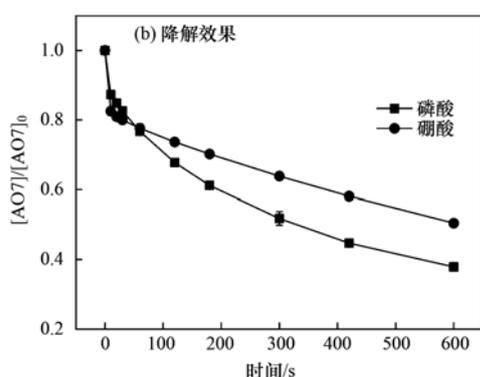


图 1 PMS/Co²⁺ 体系在不同类型缓冲液中降解 AO7

Fig. 1 Degradation of AO7 by the PMS/Co²⁺ system with different types of buffers

不论在磷酸缓冲液中还是硼酸缓冲液中, AO7 的降解反应均在反应刚开始的瞬间有快速的降解, 因此用两个方法来评价 PMS/Co²⁺ 体系降解 AO7 的效能[图 1(b)], 一是前 10 s 的降解率, 在磷酸和硼酸缓冲液中分别为 12% 和 17%; 二是 10 s 后通过一级动力学拟合得到的反应速率常数 k 值, 在磷酸和硼酸缓冲液中分别为 0.1089 min⁻¹ 和 0.0702 min⁻¹. 虽然 PMS/Co²⁺ 体系在磷酸缓冲液中后阶段的反应速率常数和总的 AO7 降解率高于在硼酸缓冲液中, 但是在反应开始瞬间(10 s)的降解率却低于在硼酸缓冲液中, 推测是因为硼酸根与 Co²⁺ 的结合需要一定的作用时间。

2.2 缓冲液浓度的影响规律

图 2(a) 所示为 PMS/Co²⁺ 体系在不同浓度的磷酸盐缓冲液中降解 AO7 的效果, 结果表明, 在 pH = 7.5 时, 磷酸缓冲液浓度从 0.02 mol·L⁻¹ 增加到 0.3 mol·L⁻¹, 该体系降解 AO7 的效率只有微弱的变化, 总降解率的变化范围为 53% ~ 66%, 该现象与钴离子催化臭氧除氯过程相似, 几乎不受磷酸浓度的影响^[27]. 根据图 2(b) 可以发现, 在磷酸浓度低于 0.1 mol·L⁻¹ 时, 随着磷酸浓度的增加, 前 10 s 的降解率几乎不变, 而反应速率常数的变化呈现微小的浮动,

在磷酸浓度大于 0.1 mol·L⁻¹ 时, 不论是反应速率常数或是前 10 s 的降解率均随着磷酸浓度的增加而增加, 在磷酸浓度为 0.3 mol·L⁻¹ 时, 反应速率常数最大为 0.1356 min⁻¹, 前 10 s 的降解率最大为 17%. 推测磷酸根离子在该反应体系中充当了桥连的作用, 加快了 PMS 和 Co²⁺ 之间的电子转移速度。

PMS/Co²⁺ 体系在不同浓度的硼酸盐缓冲液中降解 AO7 时, 与在磷酸盐缓冲液中呈现出不同的结果. 如图 3(a) 所示, PMS/Co²⁺ 体系降解 AO7 的效率受到硼酸缓冲液浓度的影响显著, 总降解率的波动范围为 44% ~ 66%. 从图 3(b) 可看出, 前 10 s 的降解率随着硼酸浓度的增加而呈现增加的趋势, 而反应速率常数在硼酸浓度为 0.02 ~ 0.1 mol·L⁻¹ 时呈降低趋势, 在 0.1 mol·L⁻¹ 硼酸缓冲液中达到最小值 0.0657 min⁻¹, 继续提高硼酸浓度, 反应速率常数逐渐增大, 在 0.6 mol·L⁻¹ 时达到最大值 0.2613 min⁻¹. 在没有催化剂的体系中, 高浓度硼酸的存在会减缓有机物的降解速率^[28], 因此 PMS/Co²⁺ 体系中高浓度硼酸的积极作用并非来自硼酸催化 PMS, 具体原因仍有待研究。

比较 PMS/Co²⁺ 体系在磷酸和硼酸缓冲液中降解 AO7 的效率间的差异[图 3(c)], 发现在不同缓

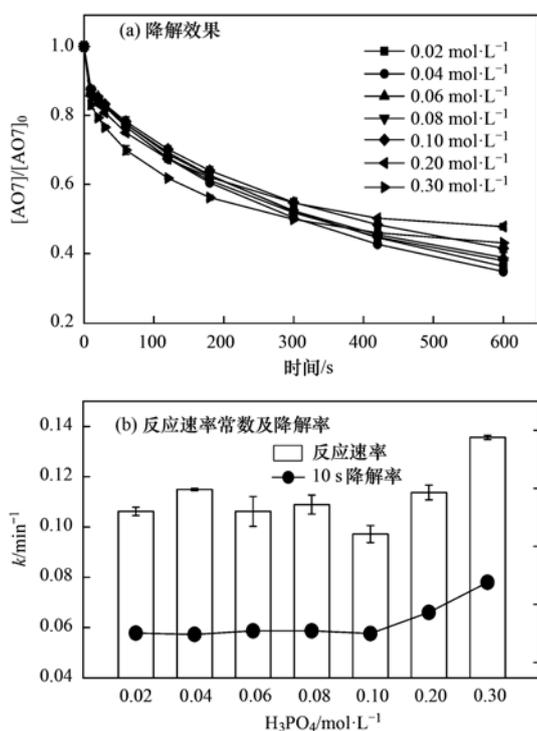


图2 PMS/Co²⁺体系在不同浓度的磷酸盐缓冲液中降解 AO7

Fig. 2 Degradation of AO7 by the PMS/Co²⁺ system with different concentrations of phosphate buffer

冲液浓度下,硼酸缓冲液中前 10 s 降解率始终高于在磷酸缓冲液中,与此相反,在硼酸缓冲液中的反应速率常数始终低于在磷酸缓冲液中.值得注意的是,在缓冲液浓度从 0.1 mol·L⁻¹ 提高到 0.3 mol·L⁻¹ 时,前 10 s 降解率和反应速率常数在硼酸和磷酸缓冲液中都呈增加趋势.

2.3 PMS 和 Co²⁺ 剂量的影响

2.3.1 PMS 浓度的影响

本研究发现,随着 PMS 浓度由 0.1 mmol·L⁻¹ 增加至 0.5 mmol·L⁻¹,PMS/Co²⁺体系在磷酸盐缓冲液中降解 AO7 的效率不断提高[图 4(a)],前 10 s 的降解率从 7.6% 增加到 29.2%. 在 PMS 浓度为 1.0 mmol·L⁻¹ 时,前 10 s 降解率高达 52.5%,超过一半的 AO7 在 10 s 内被氧化[图 4(b)]. 与此同时,10 s 后 AO7 的降解速率也随着 PMS 浓度的增加而加快,从 0.054 6 min⁻¹ (0.1 mmol·L⁻¹ PMS) 显著提高到 1.049 4 min⁻¹ (1.0 mmol·L⁻¹ PMS),表明 PMS/Co²⁺体系在磷酸盐缓冲液中的氧化能力受 PMS 浓度的影响较大,PMS 浓度的增加加速了自由基的生成,促进了 AO7 的降解.

同样地,PMS/Co²⁺体系在硼酸盐缓冲液中降解 AO7 的效果也受到 PMS 浓度的显著影响,AO7 总的降解率随着 PMS 浓度的提高而增加[图 5(a)]. 前 10 s 降解率在 PMS 浓度从 0.1 mmol·L⁻¹ 增加到 0.2 mmol·L⁻¹ 时几乎不变,继续提高 PMS 的浓度到

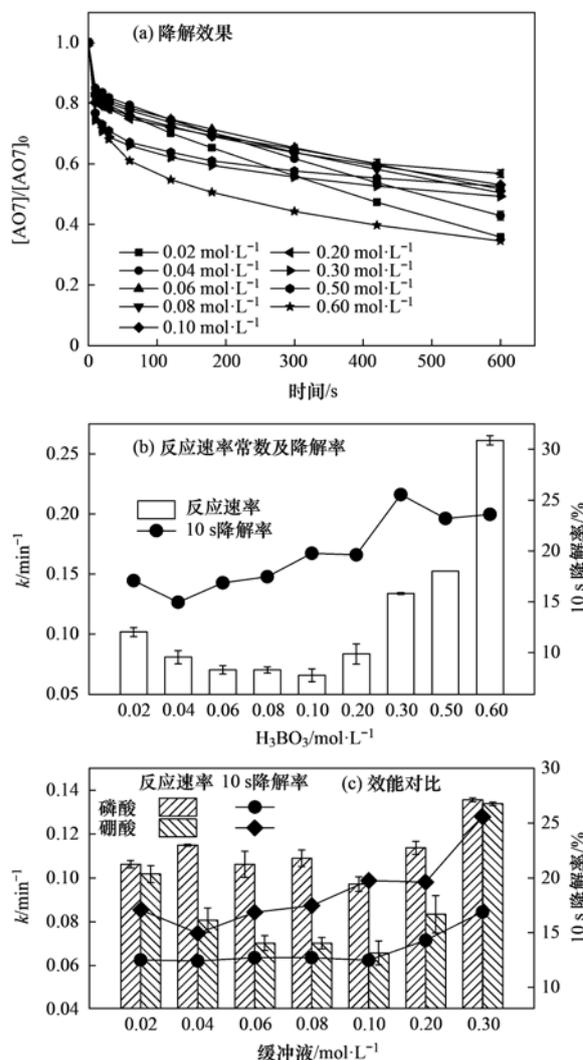


图3 PMS/Co²⁺体系在不同浓度的硼酸盐缓冲液中降解 AO7 及 PMS/Co²⁺体系在不同浓度的硼酸盐和磷酸盐缓冲液中降解 AO7 的效能对比

Fig. 3 Degradation of AO7 by the PMS/Co²⁺ system with different concentrations of borate buffer, and a comparison with results obtained with the phosphate buffer

0.5 mmol·L⁻¹、1.0 mmol·L⁻¹,前 10 s 降解率分别提高至 30.9%、44.6% [图 5(b)]. 10 s 后的反应速率常数随 PMS 浓度的增加成比例地增加 (0.289 7 min⁻¹·mmol⁻¹, R² = 0.99),说明 PMS/Co²⁺体系在硼酸盐缓冲液中降解 AO7 的反应是关于 PMS 的一级反应.

图 5(c) 为不同 PMS 浓度时,PMS/Co²⁺体系在两种缓冲液中降解 AO7 的对比,PMS 浓度为 0.1 mmol·L⁻¹ 时,PMS/Co²⁺体系在硼酸盐缓冲液中的前 10 s 降解率高于在磷酸盐缓冲液中,随着 PMS 浓度增加,该差距逐渐缩小,PMS 浓度为 1.0 mmol·L⁻¹ 时,在硼酸盐缓冲液中前 10 s 降解率反而低于在磷酸盐缓冲液中,即加大 PMS 的浓度可以减少磷酸盐对于初始时 Co²⁺ 活化 PMS 的影响.但是在磷酸盐缓冲液中的反应速率常数始终高于在硼酸盐缓冲液

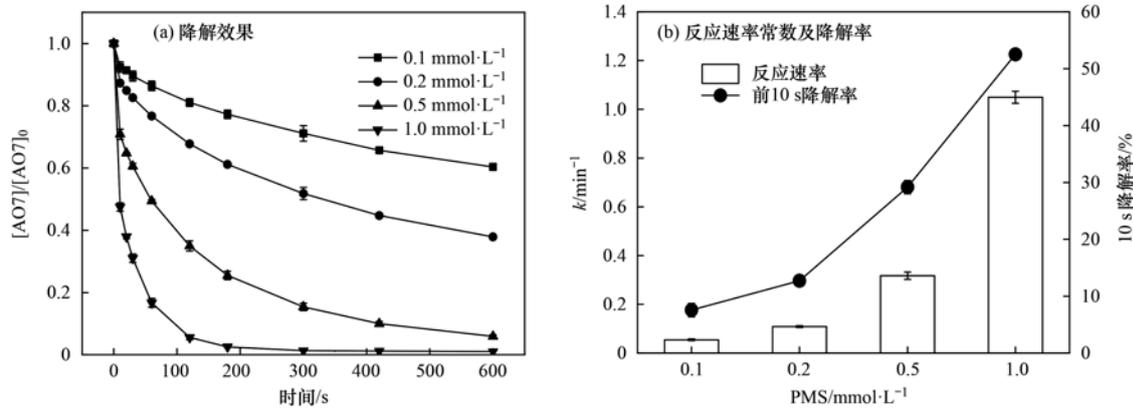
图4 不同 PMS 浓度时, PMS/Co²⁺ 体系在磷酸盐缓冲液中降解 AO7

Fig. 4 Degradation of AO7 by the PMS/Co²⁺ system at different PMS concentrations in the phosphate buffer

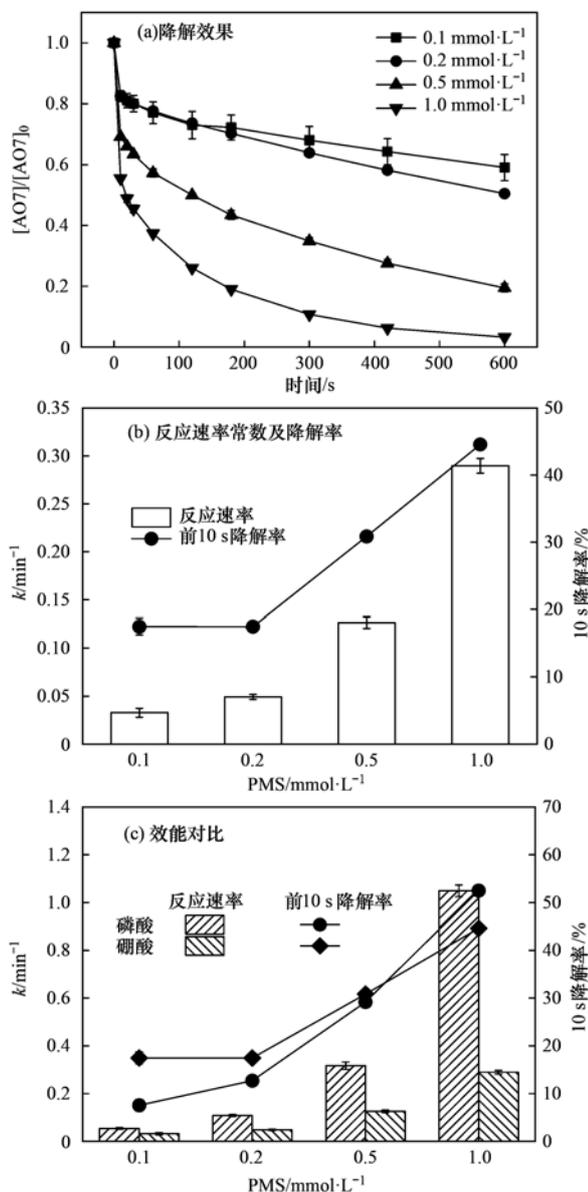


图5 不同 PMS 浓度时, PMS/Co²⁺ 体系在硼酸盐缓冲液中降解 AO7 及 PMS/Co²⁺ 体系在硼酸盐和磷酸盐缓冲液中降解 AO7 的效能对比

Fig. 5 Degradation of AO7 by the PMS/Co²⁺ system at different PMS concentrations in the borate buffer, and a comparison with results obtained with the phosphate buffer

中,说明 PMS 浓度对 PMS/Co²⁺ 体系在磷酸盐缓冲液中的氧化能力影响更大。

2.3.2 Co²⁺ 剂量的影响

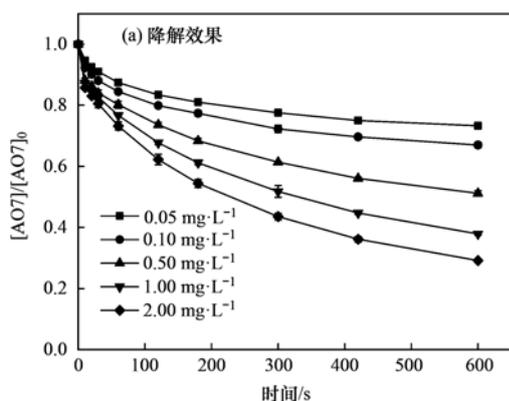
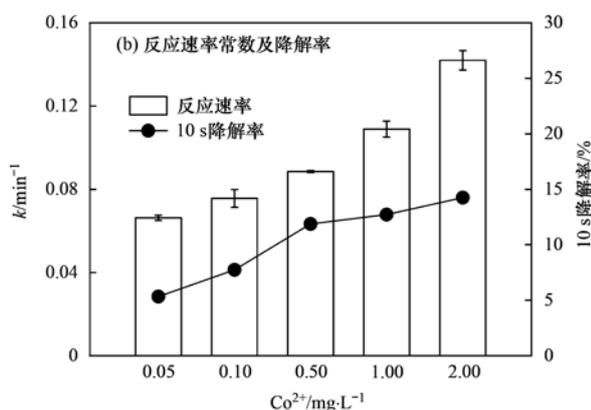
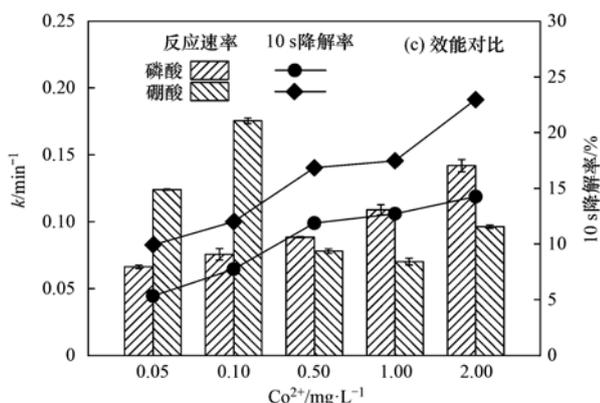
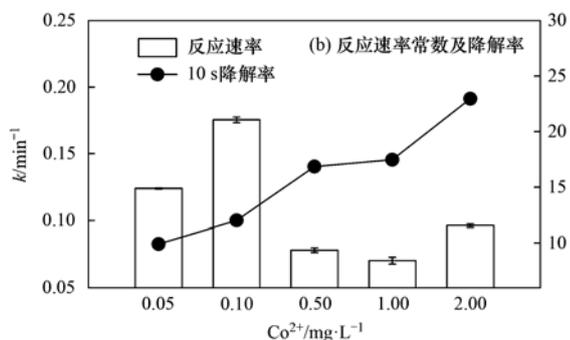
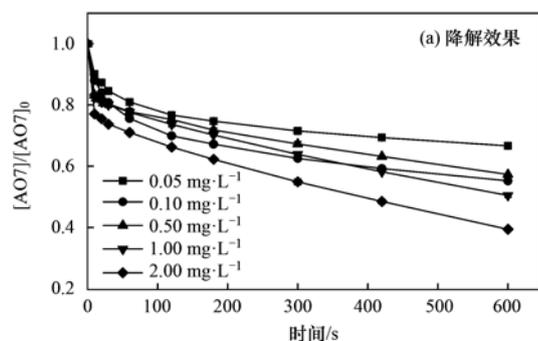
在磷酸缓冲液中, Co²⁺ 负载量对于 PMS/Co²⁺ 体系降解 AO7 的影响非常显著[图 6(a)]. 随着 Co²⁺ 剂量从 0.05 mg·L⁻¹ 增加到 2.00 mg·L⁻¹, 总降解率从 27% 提高到 71%, 前 10 s 降解率从 5% 增至 14% [图 6(b)], 反应速率常数也从 0.066 3 min⁻¹ 增至 0.141 9 min⁻¹, 说明磷酸根离子并未阻碍钴离子对 PMS 的催化特性。

在硼酸缓冲液中, 随着 Co²⁺ 剂量从 0.05 mg·L⁻¹ 增加到 2.00 mg·L⁻¹, 总降解率从 34% 提高到 61% [图 7(a)], 前 10 s 降解率从 10% 提高到 23% [图 7(b)], 而反应速率常数先增加后降低, 然后趋于稳定, 在 0.1 mg·L⁻¹ 时达到最大值 0.175 5 min⁻¹. 因此, 推测硼酸根离子与 Co²⁺ 间的相互作用与钴离子的浓度密切相关, 进而影响 Co²⁺ 催化 PMS 的能力。

通过比较 PMS/Co²⁺ 体系在磷酸和硼酸缓冲液中降解 AO7 的差异[图 7(c)] 得出, 不同 Co²⁺ 剂量时, 在硼酸缓冲液中的前 10 s 降解率始终高于在磷酸缓冲液中, 这与不同浓度缓冲液条件下的规律相似. 在低浓度 Co²⁺ 时, 在硼酸缓冲液中的反应速率常数高于在磷酸缓冲液中, 而在高浓度的 Co²⁺ 时, 在硼酸缓冲液中的反应速率常数却低于在磷酸缓冲液中。

2.4 溶液 pH 对 PMS/Co²⁺ 体系氧化能力的影响规律

在 pH 为 7.0 ~ 9.0 范围内探究了 pH 值对于 PMS/Co²⁺ 体系降解 AO7 的影响. 本研究发现, 在磷酸缓冲液中的降解反应依赖于 pH 值[图 8(a)], 随着 pH 值的升高, 总降解率从 56% 增加到 67%, 前 10 s 降解率从 10% 增加到 22%, 反应速率常数提高了 1.65 倍 [(0.09 ~ 0.148 5 min⁻¹, 图 8(b)].

图 6 不同 Co^{2+} 剂量时, $\text{PMS}/\text{Co}^{2+}$ 体系在磷酸盐缓冲液中降解 AOTFig. 6 Degradation of AOT by the $\text{PMS}/\text{Co}^{2+}$ system at different Co^{2+} dosages in the phosphate buffer图 7 不同 Co^{2+} 剂量时, $\text{PMS}/\text{Co}^{2+}$ 体系在硼酸盐缓冲液中降解 AOT 及 $\text{PMS}/\text{Co}^{2+}$ 体系在硼酸盐和磷酸盐缓冲液中降解 AOT 的效能对比Fig. 7 Degradation of AOT by the $\text{PMS}/\text{Co}^{2+}$ system at different Co^{2+} dosages in the borate buffer; and a comparison with results obtained with the phosphate buffer

如图 9(a) 和 9(b) 所示, pH 值对 $\text{PMS}/\text{Co}^{2+}$ 体

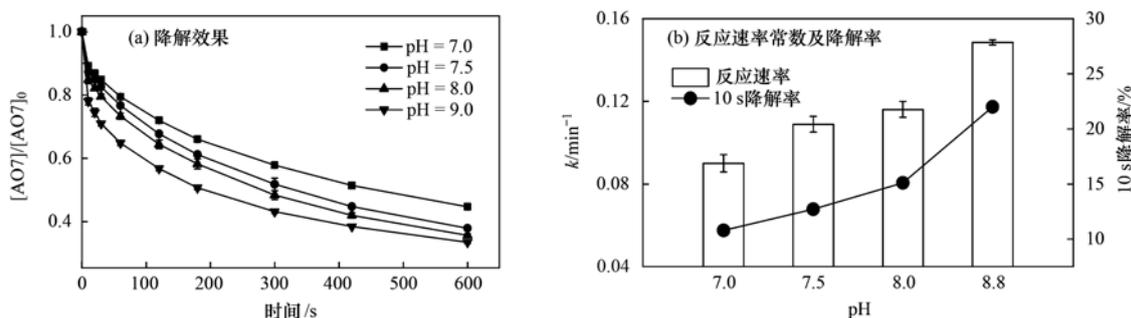
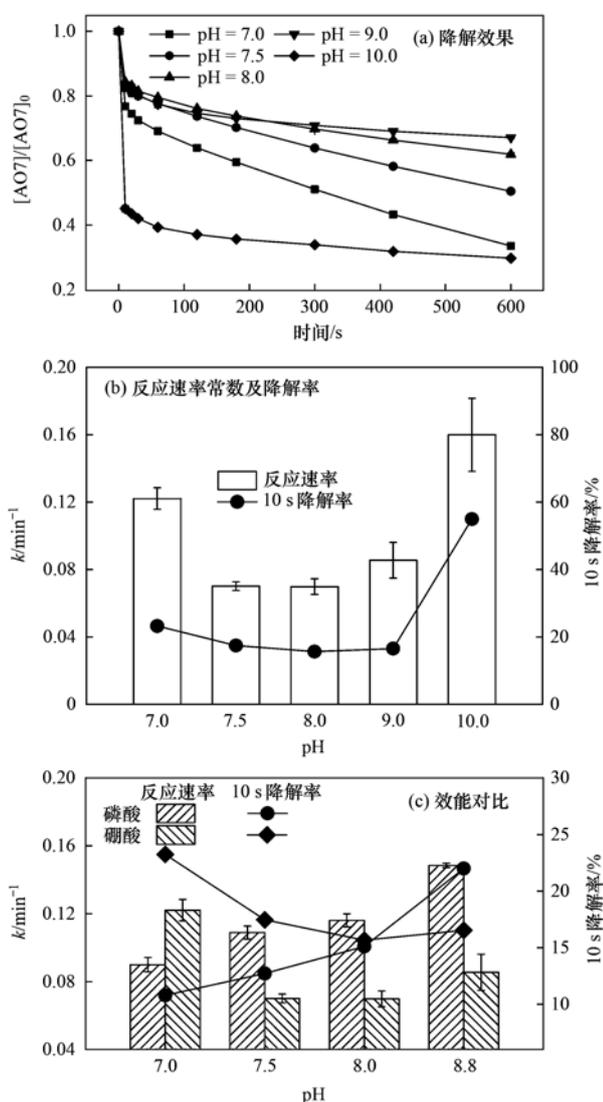
系在硼酸缓冲液中的降解反应的影响规律与在磷酸缓冲液中完全不同, 随着 pH 从 7.0 至 8.0, 前 10 s 的降解率和反应速率常数均降低, 在 pH = 8.0 时达到最低值 (15% 和 0.0699 min^{-1}), 继续提高 pH 值至 10.0, 前 10 s 的降解率和反应速率常数均上升, 在 pH = 10.0 时达到最大值 (54% 和 0.1599 min^{-1}). 当 pH = 7.0 时, k 值为硼酸 > 磷酸, 在 pH = 9.0 时, 前 10 s 降解率为磷酸 > 硼酸 [图 9(c)].

2.5 两种缓冲液对 $\text{PMS}/\text{Co}^{2+}$ 均相催化氧化有机物的作用机制

2.5.1 反应活性物种的鉴定

为了更好地了解 Co^{2+} 在两种缓冲液中催化 PMS 的机制, 选择了 DMPO 和 TEMP 作为自旋捕获剂进行 EPR 实验, 检测反应过程中产生的活性物种. $\text{PMS}/\text{Co}^{2+}$ 体系分别在两种缓冲液中反应 1 min 进行取样, 然后立刻加入 DMPO 进行 EPR 检测. 结果如图 10(a) 所示, $\text{PMS}/\text{Co}^{2+}$ 在硼酸盐缓冲液中未发现属于 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{SO}_4\cdot^-$ 的特征信号, 而 $\text{PMS}/\text{Co}^{2+}$ 在磷酸盐缓冲液中的 EPR 谱图出现了一组 1:2:1:2:1:2:1:1 的窄七重峰, 根据已有报道, 该特征光谱是 DMPO 的氧化产物 $\text{DMPO-X}^{[29]}$, 其是由于 DMPO 被大量的强氧化性物质 (如 $\cdot\text{OH}$ 或 $\text{SO}_4\cdot^-$) 的过度氧化而形成的. 虽然 $\text{PMS}/\text{Co}^{2+}$ 在磷酸盐缓冲液中的 EPR 谱图也没发现属于 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{SO}_4\cdot^-$ 的特征信号, 但并不代表该体系中不存在这两种自由基, 因为当 DMPO 被氧化的速率高于捕获这两种自由基的速率时, 便只会出现 DMPO-X 的信号, 这说明该体系可能产生大量的 $\cdot\text{OH}$ 或 $\text{SO}_4\cdot^-$ [30].

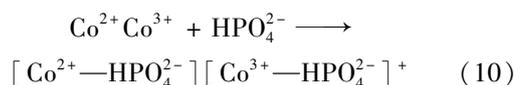
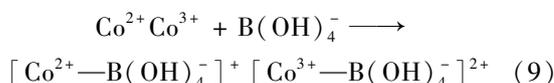
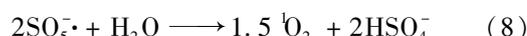
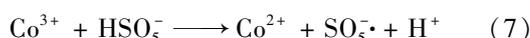
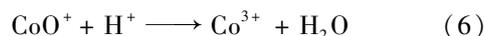
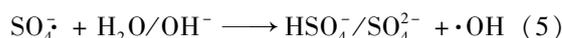
此外, 利用 TEMP 捕获非自由基途径的主要活性物种 O_2 . 图 10(b) 显示 $\text{PMS}/\text{Co}^{2+}$ 在磷酸盐缓冲液中并未发现属于 $\text{TEMP}\cdot\text{O}_2$ 的特征信号, 而 PMS 自身能较慢地分解并产生 O_2 , 这说明该体系中的 PMS

图 8 不同 pH 条件下, PMS/Co²⁺ 体系在磷酸盐缓冲液中降解 AO7Fig. 8 Degradation of AO7 by the PMS/Co²⁺ system under different pH conditions in the phosphate buffer图 9 不同 pH 条件下, PMS/Co²⁺ 体系在硼酸盐缓冲液中降解 AO7 及 PMS/Co²⁺ 体系在硼酸盐和磷酸盐缓冲液中降解 AO7 的效能对比Fig. 9 Degradation of AO7 by the PMS/Co²⁺ system under different pH conditions in the borate buffer, and a comparison with results obtained with the phosphate buffer

主要倾向被 Co²⁺ 活化产生 ·OH 或 SO₄·⁻, 即 PMS/Co²⁺ 在磷酸盐缓冲液中氧化降解 AO7 主要是通过自由基途径. PMS/Co²⁺ 在硼酸盐缓冲液中的 EPR

谱图观察到了属于 TEMP-¹O₂ 的 1:1:1 的三重峰, 说明该体系在硼酸盐缓冲液中 10 s 后主要生成 ¹O₂, 而 ¹O₂ 的氧化能力比 ·OH 或 SO₄·⁻ 弱, 因此 PMS/Co²⁺ 在硼酸盐缓冲液中 10 s 后降解 AO7 的反应速率常数低于在磷酸盐缓冲液中. 另外, PMS/Co²⁺ 在硼酸盐缓冲液中处理 AO7 的 10 s 降解率高于在磷酸盐缓冲液中, 推测是因为前 10 s 内 PMS/Co²⁺ 在硼酸盐缓冲液中可能产生了 ·OH 或 SO₄·⁻, 之后钴离子与硼酸盐之间的相互作用导致无法持续地生成 ·OH 或 SO₄·⁻.

普遍认为二价钴离子活化 PMS 的机制如方程式(3)~(8)所示, CoOH⁺ 的形成会促进 PMS 的活化, 对于生成 SO₄·⁻ 的方程式(4)相当重要, 生成的三价钴离子也会被 HSO₅⁻ 还原到二价, 而三价钴离子的还原是钴离子价态循环的关键, 是钴离子活化 PMS 的限速步骤^[31]. 在硼酸盐缓冲液中, B(OH)₄⁻ 倾向于与 Co²⁺ 相互作用形成 [Co²⁺-B(OH)₄]⁺ 复合物[方程式(9)], 该复合物比较稳定, 抑制了二价钴离子活化 PMS 产生 SO₄·⁻. 在磷酸盐缓冲液中, HPO₄²⁻ 则趋向于与 Co³⁺ 间相互作用而形成 [Co³⁺-HPO₄]⁺ 复合物[方程式(10)], 减弱了三价钴离子的还原, 阻碍了 ¹O₂ 的形成.



2.5.2 缓冲液浓度的变化

为了更深入地了解缓冲液对 PMS/Co²⁺ 体系氧

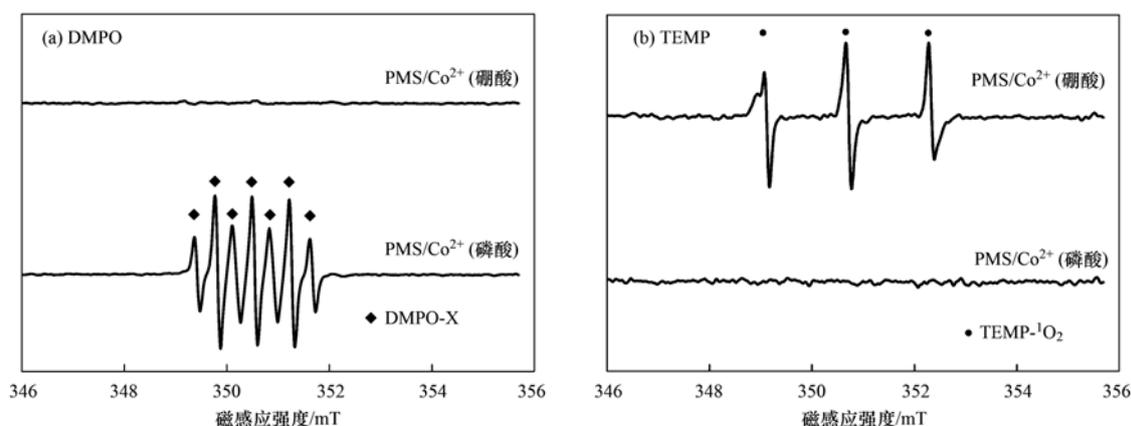


图 10 PMS/Co²⁺体系在硼酸和磷酸缓冲液中的 EPR 谱图

Fig. 10 EPR spectra of the PMS/Co²⁺ system in the borate and phosphate buffer

化降解 AO7 的影响,检测了整个反应过程中缓冲液浓度的变化. 2.5.1 节提出了缓冲液的主要离子会与不同价态的钴离子结合形成复合物,推测在反应完成后缓冲液的浓度应该有所降低. 如图 11 所示,磷酸盐和硼酸盐的浓度随着反应的进行基本维持不变,考虑到所用的缓冲液浓度为 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,该浓度远大于反应体系中钴离子的浓度 ($16.95 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),超出了所用的缓冲液浓度测量方法的检测限,不能据此作出准确的判断,因此缓冲液对 PMS/Co²⁺体系氧化能力的具体影响机制仍需进一步的探索.

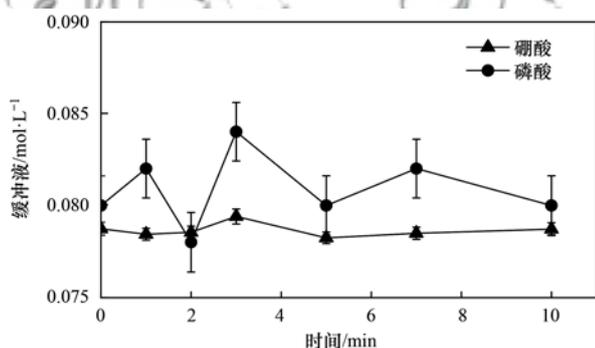


图 11 PMS/Co²⁺体系降解 AO7 的过程中缓冲液浓度随时间的变化

Fig. 11 Variations in buffer concentration with time during the degradation of AO7 in the PMS/Co²⁺ system

3 结论

(1) PMS/Co²⁺体系在 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸缓冲液中的 AO7 降解率 (63%) 高于在硼酸缓冲液中 (50%), 在磷酸缓冲液中的 k 值大于在硼酸缓冲液中, 而前 10 s 降解率却低于硼酸缓冲液.

(2) 不同缓冲液浓度下, 前 10 s 降解率是硼酸 > 磷酸, 反应速率常数则是硼酸 < 磷酸; 磷酸缓冲液中, PMS/Co²⁺体系的降解效率随着 Co²⁺剂量增加而提高; 在不同 Co²⁺剂量时, 硼酸缓冲液中的前

10 s 降解率始终高于在磷酸缓冲液中.

(3) 磷酸缓冲液中, PMS/Co²⁺体系的降解效率随着 pH 值的增加而提高, 硼酸缓冲液中, PMS/Co²⁺体系的降解效率随着 pH 值的增加先降低而后升高. 硼酸相对于磷酸更容易提供电子对, Co²⁺有充足的空轨道, 因此两者倾向于发生络合作用, 降低了 Co²⁺到 PMS 的电子转移效率.

(4) EPR 实验结果表明 PMS/Co²⁺体系在磷酸盐缓冲液中主要通过自由基途径氧化降解有机物, 主要活性物种为 $\cdot\text{OH}$ 或 $\text{SO}_4\cdot^-$, 而 PMS/Co²⁺体系在硼酸盐缓冲液中主要通过非自由基 (O_2) 途径降解有机物.

参考文献:

- [1] Cai C, Zhang H, Zhong X, *et al.* Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a bimetallic Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **283**: 70-79.
- [2] Guan Y H, Ma J, Li X C, *et al.* Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(21): 9308-9314.
- [3] Ji Y F, Dong C X, Kong D Y, *et al.* Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **263**: 45-54.
- [4] 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.
- [5] Fang G D, Gao J, Dionysiou D D, *et al.* Activation of persulfate by quinones: free radical reactions and implication for the degradation of PCBs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(9): 4605-4611.
- [6] Sun H Q, Wang Y X, Liu S Z, *et al.* Facile synthesis of nitrogen doped reduced graphene oxide as a superior metal-free catalyst for oxidation[J]. *Chemical Communications*, 2013, **49**(85): 9914-9916.
- [7] 国家卫生和计划生育委员会通告 国卫通[2016]11号[J]. 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会公报, 2016,

- (8): 8.
- [8] Wacławek 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.
- [9] Feng M B, Wang Z Y, Dionysiou D D, *et al.* Metal-mediated oxidation of fluoroquinolone antibiotics in water: a review on kinetics, transformation products, and toxicity assessment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **344**: 1136-1154.
- [10] 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.
- [11] Tsonaki A, Smets B F, Bjerg P L. Effects of heat-activated persulfate oxidation on soil microorganisms [J]. *Water Research*, 2008, **42**(4-5): 1013-1022.
- [12] Wen G, Zhao D, Xu X Q, *et al.* Inactivation of fungi from four typical genera in groundwater using PMS/Cl⁻ system: efficacy, kinetics and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **357**: 567-578.
- [13] Li J, Zhou Y, Jiang J, *et al.* Transformation of phenolic compounds by peroxymonosulfate in the presence of iodide and formation of iodinated aromatic products [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **335**: 855-864.
- [14] Zhang Y, Wang B J, Hu X N, *et al.* Non-activated peroxymonosulfate oxidation of *p*-aminobenzoic acid in the presence of effluent organic matter [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **384**, doi: 10.1016/j.cej.2019.123247.
- [15] 史倩, 陈军辉, 李鑫, 等. 不同缓冲体系对毛细管电泳法分离 15 种核苷类化合物效果的比较 [J]. *色谱*, 2011, **29**(6): 481-487.
- Shi Q, Chen J H, Li X, *et al.* Comparison of different buffer systems for separation of 15 nucleosides by capillary electrophoresis [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2011, **29**(6): 481-487.
- [16] Peak D, Luther III G W, Sparks D L. ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, **67**(14): 2551-2560.
- [17] Park M, Li Q, Shcheynikov N, *et al.* NaBCl is a ubiquitous electrogenic Na⁺-coupled borate transporter essential for cellular boron homeostasis and cell growth and proliferation [J]. *Molecular Cell*, 2004, **16**(3): 331-341.
- [18] Li J, Jiang J, Zhou Y, *et al.* Kinetics of oxidation of iodide (I⁻) and hypiodous acid (HOI) by peroxymonosulfate (PMS) and formation of iodinated products in the PMS/I⁻/NOM system [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, **4**(2): 76-82.
- [19] Liu J, Zhao Z W, Shao P H, *et al.* Activation of peroxymonosulfate with magnetic Fe₃O₄-MnO₂ core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **262**: 854-861.
- [20] 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.
- [21] Zhu S S, Li X J, Kang J, *et al.* Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(1): 307-315.
- [22] Zheng H, Bao J G, Huang Y, *et al.* Efficient degradation of atrazine with porous sulfurized Fe₂O₃ as catalyst for peroxymonosulfate activation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **259**, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118056.
- [23] Guan C T, Jiang J, Pang S Y, *et al.* Nonradical transformation of sulfamethoxazole by carbon nanotube activated peroxydisulfate: kinetics, mechanism and product toxicity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **378**, doi: 10.1016/j.cej.2019.122147.
- [24] Nihemaiti M, Permala R R, Croué J P. Reactivity of unactivated peroxymonosulfate with nitrogenous compounds [J]. *Water Research*, 2020, **169**, doi: 10.1016/j.watres.2019.115221.
- [25] Feng Y, Wu D L, Deng Y, *et al.* Sulfate radical-mediated degradation of sulfadiazine by CuFeO₂ rhombohedral crystal-catalyzed peroxymonosulfate: synergistic effects and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(6): 3119-3127.
- [26] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [27] 张人元, 刘中清, 王琴, 等. 磷酸中臭氧催化氧化除氯 [J]. *过程工程学报*, 2015, **15**(1): 106-110.
- Zhang R Y, Liu Z Q, Wang Q, *et al.* Removal of chloride ion from phosphoric acid via ozone catalysis oxidation [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2015, **15**(1): 106-110.
- [28] Chen Z H, Wan Q Q, Wen G, *et al.* Effect of borate buffer on organics degradation with unactivated peroxymonosulfate: influencing factors and mechanisms [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, **256**, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117841.
- [29] Xu M J, Li J, Yan Y, *et al.* Catalytic degradation of sulfamethoxazole through peroxymonosulfate activated with expanded graphite loaded CoFe₂O₄ particles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **369**: 403-413.
- [30] Huang J Z, Dai Y F, Singewald K, *et al.* Effects of MnO₂ of different structures on activation of peroxymonosulfate for bisphenol A degradation under acidic conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **370**: 906-915.
- [31] Chen M T, Zhu L H, Liu S G, *et al.* Efficient degradation of organic pollutants by low-level Co²⁺ catalyzed homogeneous activation of peroxymonosulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **371**: 456-462.

CONTENTS

Continuous PM _{2.5} Composition Measurements for Source Apportionment During Air Pollution Events	CAI Fan-tao, SHANG Yue, DAI Wei, <i>et al.</i> (4575)
Orographic Influences on the Spatial Distribution of PM _{2.5} on the Fen-Wei Plain	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, SUN Cong-jian, <i>et al.</i> (4582)
Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Under Winter Haze Conditions in Central China: A Case Study of Huanggang, Hubei Province	LI Xing-yu, MAO Yao, CHEN Zhan-le, <i>et al.</i> (4593)
Concentration and Reactivity of Carbonyl Compounds in the Atmosphere of North China	HUANG Yu, CHEN Xi, WANG Ying-hong, <i>et al.</i> (4602)
Characteristics of O ₃ Pollution and Key Precursors in Chengdu During Spring	HAN Li, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (4611)
O ₃ Source Characteristics of an Industrial Area in the Yangtze River Delta Based on Boundary Observations	HUANG Qing, HUANG Yin-zhi, ZHANG Shan, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics and Source of VOCs During O ₃ Pollution Between August to September, Langfang Development Zones	ZHANG Jing-qiao, WANG Hong-liang, FANG Xiao-yun, <i>et al.</i> (4632)
Coating-derived VOCs Emission Characteristics and Environmental Impacts from the Furniture Industry in Guangdong Province	ZENG Chun-ling, SHAO Xia, LIU Rui-yuan, <i>et al.</i> (4641)
Response of Air Quality to COVID-19 Lockdown in Xiamen Bay	XU Chao, WU Shui-ping, LIU Yi-jing, <i>et al.</i> (4650)
Similarities and Differences of Valley Winds in the Beijing Plain and Yanqing Areas and Its Impact on Pollution	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4660)
Characteristics of Atmospheric Particulate Matter Pollution and the Unique Wind and Underlying Surface Impact in the Twain-Hu Basin in Winter	ZHU Yan, ZHAO Tian-liang, BAI Yong-qing, <i>et al.</i> (4669)
Conversion Characterizations of Sulfate Ion and Nitrate Ion in Particulate Matter from Coal-fired Power Plants	YANG Liu, HE Qing, SHENG Zhong-yi (4678)
Water Chemical Characteristics and Influence of Exogenous Acids in the Yangtze River Basin	WANG Qi, YU Shi, JIANG Ping-ping, <i>et al.</i> (4687)
Effects of Land Use on Nutrient Concentrations in the Inflow River of Lake Taihu, China	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4698)
Diversity of Zooplankton and Niche Characteristics of Keystone Species in the Weihe River Based on eDNA	LIANG Dong, XIA Jun, SONG Jin-xi, <i>et al.</i> (4708)
Occurrence, Distribution, and Ecological Risk Assessment of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Aquatic Environment of Sanya City, China	REN Bing-nan, GENG Jing (4717)
Screening of Priority Pollutants and Risk Assessment for Surface Water from Shengjin Lake	GONG Xiong-hu, DING Qi-qi, JIN Miao, <i>et al.</i> (4727)
Long-term Changes and Drivers of Ecological Security in Shahe Reservoir, China	YANG Wen-bin, DUAN Wen-xiu, CUI Yang, <i>et al.</i> (4739)
Seasonal Variation and Influencing Factor Analysis of Antibiotic Resistance Genes in Water Supply Reservoirs of Central China	ZHANG Kai, XIN Rui, LI Kuang-jia, <i>et al.</i> (4753)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of NO ₃ -Type Groundwater in the Rapidly Urbanizing Pearl River Delta	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i> (4761)
Spatial Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water in the Yancheng Area	WANG Jian, ZHANG Hua-bing, XU Jun-li, <i>et al.</i> (4772)
Identification of Dredging Depths Based on Sediment Vertical Distribution Profiles of Total Nitrogen and Total Phosphorus and Their Adsorption-desorption Equilibria	ZHOU Ya-ting, CHEN Xing-hong, LI Li-qing, <i>et al.</i> (4781)
Role of Borate and Phosphate Buffers in the Degradation of Organic Compounds in a PMS/Co ²⁺ System; Influencing Factors and Mechanisms	WAN Qi-qi, CHEN Zhu-hao, CAO Rui-hua, <i>et al.</i> (4789)
Degradation 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether by Activated Peroxymonosulfate Using Magnetic Biochar Supported α -MnO ₂	LI Xin, YIN Hua, LUO Hao-yu, <i>et al.</i> (4798)
Characteristics and Mechanisms of Bacteriophage MS2 Inactivation in Water by UV Activated Sodium Persulfate	ZHANG Chong-miao, YANG Hao-ming, WANG Zhen (4807)
Adsorption Characteristics of Phosphate on Cerium Modified Water Hyacinth Biochar	WANG Guang-ze, ZENG Wei, LI Shuai-shuai (4815)
Removal Efficiency and Mechanism of Ammonia Nitrogen in a Low Temperature Groundwater Purification Process	LI Dong, LIU Meng-hao, ZHANG Rui-miao, <i>et al.</i> (4826)
Speciation and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal(loid)s in the Municipal Sewage Sludge of China	GENG Yuan-meng, ZHANG Chuan-bing, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (4834)
Meta-analysis of Microbial Communities in the Activated Sludge of Wastewater Treatment Plants Under Different Climate Types	YANG Si-hang, QIN Ze-sheng, LIANG Man-chun (4844)
Partial Nitrification and Anaerobic Ammonia Oxidation Synergistic Denitrification to Remove Nitrogen and Carbon from Domestic Sewage	QIN Yan-rong, YUAN Zhong-ling, ZHANG Ming, <i>et al.</i> (4853)
Cultivation and Performance Analysis of Simultaneous Partial Nitrification, ANAMMOX, and Denitrification Granular Sludge	ZHOU Feng, LIU Yong-di, LI Wei (4864)
Application of Various Methods to Extract Microplastic from Typical Soils in China	ZHAO Xiao-li, LIU Zi-han, CONG Chen-yu, <i>et al.</i> (4872)
Evaluation and Sources of Heavy Metal Pollution in the Surface Soil of the Qaidam Basin	CHEN Liang, ZHANG Xi-ying, TANG Qi-liang, <i>et al.</i> (4880)
Content and Ecological Risks of Heavy Metals in Soil with Different Land Uses in a Rapidly Urbanizing Area	LI Meng-ting, SHEN Cheng, WU Jian, <i>et al.</i> (4889)
Selenium Geochemical Characteristics and Influencing Factors of Paddy Fields in Du'an County, Guangxi	LIU Fei, YANG Ke, XU Ren-ting, <i>et al.</i> (4897)
Carbonized Apple Branches Decrease the Accumulation and Damage of Cadmium on Apple Rootstock by Reducing DTPA-Cd in Soil	DENG Bo, XUN Mi, ZHANG Wei-wei, <i>et al.</i> (4908)
Accumulation and Health Risk of Heavy Metals in Cereals, Vegetables, and Fruits of Intensive Plantations in Hainan Province	YANG Jian-zhou, WANG Zhen-liang, GAO Jian-weng, <i>et al.</i> (4916)
Correlation Analysis among Environmental Antibiotic Resistance Genes Abundance, Antibiotics Concentrations, and Heavy Metals Concentrations Based on Web of Science Searches	MIAO Sun, CHEN Lei, ZUO Jian-e (4925)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Tetracycline Antibiotics in Farmland Soil in Yinchuan	ZHANG Xiao-hong, TAO Hong, WANG Ya-juan, <i>et al.</i> (4933)
Effect of Manure from Different Sources on the Leaching of Antibiotics in Soil	LI Bin-xu, ZHU Chang-xiong, SONG Ting-ting, <i>et al.</i> (4942)
Analysis of the Traits of Nitrogen Metabolism Pathways for Several Forest Soils in Eastern China	LÜ Xue-li, ZHAO Yong-peng, LIN Qing-huo, <i>et al.</i> (4951)
Denitrification Rates and <i>nirS</i> -type Denitrifying Bacteria Community Structure Characteristics of Bulk and Rhizosphere Soil in Spring and Summer in the Alpine Wetlands of the Qinghai-Tibet Plateau	LI Yu-qian, MA Jun-wei, GAO Chao, <i>et al.</i> (4959)
Microbial Community Structure of Soil Methanogens and Methanotrophs During Degradation and Restoration of Reed Wetlands in the Songnen Plain	WANG Qiu-ying, WANG Na, LIU Ying, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics of Bacterial Community Structure in Fluvo-aquic Soil Under Different Rotation Fallow	NAN Zhen-wu, LIU Zhu, DAI Hong-cui, <i>et al.</i> (4977)
Response of Photosynthetic Bacterial Community to Cadmium Contamination in Paddy Soil	LUO Lu-yun, JIN De-cai, WANG Dian-dong, <i>et al.</i> (4988)
Community Distribution of the Rhizospheric and Endophytic Bacteria of <i>Phragmites australis</i> and Their Limiting Factors in Iron Tailings	CAO Man-man, WANG Fei, ZHOU Bei-hai, <i>et al.</i> (4998)
Effects of Combination of Organic and Inorganic Nitrogen on Nitrification and Denitrification in Two Salinized Soils	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, ZHANG Wen-cong, <i>et al.</i> (5010)
Response of Yield, CH ₄ , and N ₂ O Emissions from Paddy Fields to Long-term Elevated CO ₂ Concentrations	YU Hai-yang, SONG Kai-fu, HUANG Qiong, <i>et al.</i> (5021)
Effects of Feedstock Material and Pyrolysis Temperature on Dissolved Organic Matter in Biochars	YAN Dai-hong, MA Ya-pei, SONG Kai-yue, <i>et al.</i> (5030)
Spatiotemporal Variations in Atmospheric Urban Heat Island Effects and Their Driving Factors in 84 Major Chinese Cities	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei (5037)
Research Progress in the Odorants and Their Emissions from Indoor Building Decoration Materials	ZHANG Wan-zhong, ZHANG Peng-yi (5046)